

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

А.Н. Годлевская, В.Г. Шолох

**ФИЗИКА АТОМА И АТОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Гомель 2006

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

А.Н. Годлевская, В.Г. Шолох

**ФИЗИКА АТОМА И АТОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

**ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ**

*для студентов студентов физических специальностей вузов*

Гомель 2006

УДК 539.1(075.8)  
ББК 22.38 Я73  
Г592

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

Рецензент Афонин А.А., канд. физ.-мат. наук, доцент

Годлевская А. Н. Физика атома и атомных явлений: тексты лекций для студентов физических специальностей вузов / А.Н. Годлевская, В.Г. Шолох; Мин-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины, 2006. - 204 с.

В текстах лекций содержатся доквантовая теория строения атома и квантовомеханическое описание состояний атомов, рассмотрены закономерности испускания и поглощения атомами электромагнитного излучения.

Тексты лекций предназначены студентам физического факультета, а также студентам нефизических специальностей, изучающим раздел «Атомная и ядерная физика» общего курса физики.

Тексты лекций составлены в соответствии с учебной программой курса «Физика атома и атомных явлений» для студентов специальностей 1 – 31 04 01 - 02 «Физика» (производственная деятельность), 1 – 31 04 01 - 03 «Физика» (педагогическая деятельность), 1 – 31 04 03 «Физическая электроника» (производственная деятельность), 1 – 02 05 04 – 04 «Физика. Техническое творчество».

© А.Н. Годлевская, В.Г. Шолох, 2006  
© Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», 2006

## Содержание

Введение . . . . .	5
Лекция 1 Введение в дисциплину. . . . .	7
<b>Раздел 1 Развитие квантовых представлений . . .</b>	<b>12</b>
Лекция 2 Квантование энергии электромагнитного излучения . . . . .	12
Лекция 3 Закономерности в спектрах водородоподобных атомных систем . . . . .	20
Лекция 4 Волновые свойства частиц . . . . .	31
<b>Раздел 2 Теоретические основы квантовомеханического описания атомных систем ..</b>	<b>46</b>
Лекция 5 Основное уравнение квантовой механики .	46
Лекция 6 Средние значения и операторы физических величин . . . . .	54
Лекция 7 Простейшие одномерные задачи квантовой механики: частица в потенциальной яме . . . . .	67
Лекция 8 Простейшие одномерные задачи квантовой механики: прохождение частицей потенциального барьера . . . . .	81
<b>Раздел 3 Квантовомеханическое описание состояний водородоподобных систем . . . . .</b>	<b>90</b>
Лекция 9 Уравнение Шредингера для радиальной функции водородоподобной системы . . . . .	87
Лекция 10 Уравнение Шредингера для атома водорода в общем случае . . . . .	95
Лекция 11 Магнитные свойства атомов . . . . .	106
<b>Раздел 4 Строение и спектры многоэлектронных атомов . . . . .</b>	<b>118</b>
Лекция 12 Классификация состояний электронов в сложном атоме в одноэлектронном приближении . . . . .	118
Лекция 13 Характеристика состояний многоэлектронного атома как целого . . . . .	125
Лекция 14 Уровни энергии и спектры атомов щелочных металлов . . . . .	134

Лекция 15 Квантовомеханическое описание атомов с эквивалентными электронами .....	149
Лекция 16 Применение теории возмущений для определения энергии системы тождественных частиц ..	157
Лекция 17 Атомы во внешних полях .....	168
Лекция 18 Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры атомов .....	184
Литература .....	198
Приложение 1 Учёные – лауреаты Нобелевской премии по физике. ....	200
Приложение 2 Учёные – лауреаты Нобелевской премии по химии .....	204

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины

## Введение

Физика атома и атомных явлений – один из наиболее сложных разделов общего курса физики, который имеет важное значение в формировании представлений о физической картине мира. Кроме того, курс атомной физики является тем фундаментом, на котором базируется изучение квантовой механики, физики твердого тела, физики элементарных частиц и других областей науки. О значимости атомной физики свидетельствует тот факт, что большинству авторов открытия и описания явлений атомной физики присуждены Нобелевские премии по физике и химии (см. приложение).

*Основное содержание* атомной физики составляют явления и эффекты, характерные для микромира, а целью изучения соответствующего курса является освоение их сути, механизма протекания и методов математического описания. К сожалению, за 24 – 36 часов лекционного времени достижение этой цели очень проблематично. Большой объем материала студентам приходится изучать самостоятельно, пользуясь многими литературными источниками и сталкиваясь с рядом трудностей. Так, ни в одном из имеющихся учебных пособий не изложены все вопросы *учебной программы* по курсу «Физика атома и атомных явлений». Кроме того, изложение материала авторами этих пособий проведено с использованием разных подходов; одни и те же величины в разных пособиях обозначены неодинаково. Это затрудняет сопоставление прочитанного. Изложение отдельных вопросов подчас слишком многословно, и с усвоением основного материала при самостоятельной работе справляются не все студенты. Поэтому в ходе изучения атомной физики важно *систематизировать сведения* о строении, свойствах атомов и закономерностях в их спектрах, о единстве и многообразии методов и подходов, применяемых при изучении явлений микромира.

Авторы настоящих текстов лекций предлагают в сконцентрированном виде ту *систему сведений*, которой должен

владеть студент после изучения курса атомной физики и накануне изучения квантовой механики.

Авторы не претендуют на полноту изложения материала и предполагают, что после чтения текстов лекций студенты обратятся и к другим источникам информации с целью более глубокого изучения атомной физики. После текстов лекций приведен список литературы, использованной при их написании. Ссылки в тексте даны лишь на те источники, к которым следует обратиться для изучения явлений и опытов, описание которых в данном пособии опущено.

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины

## Лекция 1 Введение в дисциплину

- 1 *Цель и предмет изучения курса.*
- 2 *Историческая справка о развитии науки.*
- 3 *Модели строения атома. Модель Томсона, модель Резерфорда.*
- 4 *Трудности и противоречия классической теории излучения.*

В курсе физики атома изучают строение и спектры атомов, характеризуют их энергетические уровни, а также идентифицируют переходы между этими уровнями; она служит базой для решения аналогичных задач молекулярной спектроскопии. На основе атомной физики разработаны надежные методы получения сведений о строении вещества. Кроме того, курс атомной физики является тем фундаментом, на котором базируется изучение квантовой механики, физики твердого тела, физики элементарных частиц и других областей науки. О значимости атомной физики свидетельствует тот факт, что большинству авторов открытия и описания явлений атомной физики присуждены Нобелевские премии по физике и химии.

Предметом атомной физики является изучение физических явлений и эффектов, характерных для микромира, моделей строения атомов, содержащих различное число электронов, и обоснование спектральных свойств атомов в оптическом и рентгеновском диапазоне как в отсутствие, так и при наличии воздействия внешних полей.

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

В конце XIX – начале XX века были открыты явления, которые можно истолковать только исходя из представления о сложности и делимости атомов. Исследование катодных лучей



показало, что они являются потоком частиц с минимальным известным отрицательным зарядом  $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл. Эта частица была названа в 1891 году электроном (ирландский физик Г. Стоней). Более точные эксперименты по доказательству существования электрона и определению его удельного заряда  $e/m$  ( $m$  - масса электрона) в 1897 году провели английский физик Дж. Дж. Томсон и его ученики. В 1909 году эксперименты по определению удельного заряда электрона были проведены американским физиком Р. Милликеном и независимо от него А.Ф. Иоффе, работавшим в Петербургском политехническом институте. С открытием электрона, являющегося составной частью электрически нейтрального атома, встал вопрос о природе положительного электричества и о модели строения атома. Среди предложенных моделей наибольший интерес вызвали две: модель Томсона и модель Резерфорда.

В 1904 году Дж. Дж. Томсон предложил модель, получившую название «капельной». В соответствии с этой моделью атом представляет собой положительно заряженный шар, в который вкраплено некоторое количество электронов, достаточное для того, чтобы атом в целом оставался электрически нейтральным. Электроны под действием квазиупругих сил находятся в состоянии непрерывного колебательного движения; в результате этих колебаний атом излучает электромагнитные волны. Идея о колебательном характере движения заряженных частиц оказалась успешной при объяснении ряда явлений. Например, дисперсию света удалось достаточно строго описать на основе представления о квазиупруго связанном электроны. Тем не менее в модели Томсона обнаружились и уязвимые моменты. Неясным оставалось, почему, вопреки требованиям электродинамики, положительно заряженная материя не разлетается из-за взаимного отталкивания ее частей, откуда берутся положительно заряженные  $\alpha$ -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  $\alpha$ -частиц через вещество он обнаружил их рассеяние и установил закон рассеяния  $\alpha$ -частиц атомами различных элементов. В 1911 году на основании результатов исследования рассеяния  $\alpha$ -частиц веществом Резерфордом была предложена модель атома, названная планетарной. В соответствии с этой моделью атом состоит из положительно заряженного ядра и окружающей его электронной оболочки. Линейные размеры ядра порядка  $10^{-15} - 10^{-14}$  м, линейные размеры атома, определяемые электронной оболочкой, - порядка  $10^{-10} - 10^{-9}$  м. Практически вся масса атома (~99,95 %) сосредоточена в ядре. Электронная оболочка состоит из  $Z$  электронов ( $Z$  - порядковый номер элемента в периодической системе элементов Д.И. Менделеева), движущихся по замкнутым траекториям (орбитам) относительно ядра. В силу электрической нейтральности атома ядро имеет заряд  $+Ze$ , где  $e$  - положительный электрический заряд, равный по абсолютной величине заряду электрона. Впоследствии, с накоплением экспериментального материала, планетарная модель была уточнена. В 1920 году после открытия изотопов (Содди, Томсон, Астон), экспериментального наблюдения ядер водорода, выбитых из ядер других элементов, Резерфордом введено понятие протона. В 1930 году учеником Резерфорда Чедвиком открыта частица, названная нейтроном. В 1932 году немецкий физик-теоретик В. К. Гейзенберг и российский физик-теоретик Д. Д. Иваненко конкретизировали планетарную модель атома. Согласно их выводам, ядро атома состоит из  $Z$  протонов и некоторого числа нейтронов. Атомы, отличающиеся только числом нейтронов в ядре, а следовательно, массой, названы *изотопами*. Относительно ядра по замкнутым траекториям движутся  $Z$  электронов.

Центральное место в теории строения атома занимает проблема испускания и поглощения электромагнитного излучения, поскольку 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. Согласно классической электродинамике, ускоренно движущийся заряд излучает электромагнитные волны. Вращающийся относительно 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, а следовательно, и частота испускаемого электроном электромагнитного излучения должны непрерывно возрастать, то есть спектр излучения атома должен быть непрерывным.

Следовательно, на основе модели Резерфорда в рамках классического рассмотрения не только не объясняется линейчатый характер атомных спектров и закономерности в них, но и практически отвергается стабильность атома. Не согласующийся с опытом вывод о неустойчивости атома есть результат применения классической физики к явлениям микромира. Решение проблем, связанных со строением атомных систем и описанием их состояний, было получено только в рамках квантовых представлений. Таким образом, теоретической основой современной физики атома является квантовая механика.

Квантовая механика, как и любая другая принципиально новая теория, в своем становлении прошла три этапа:

- накопление *экспериментальных результатов*, теоретическое обоснование которых не представлялось возможным 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.

Существенную роль в создании основ квантовой механики сыграло открытие и изучение таких физических явлений как излучение абсолютно черного тела, внешний фотоэффект, эффект Комптона, сериальные закономерности в спектрах простейших атомных систем, эффект Рамзауэра и другие. Именно при попытке теоретического обоснования этих явлений в начале XX века были выдвинуты принципиально новые идеи, гипотезы, постулаты, позволившие найти “локальные” решения проблемы. Такими идеями явились:

- квантовая гипотеза Планка (тепловое излучение);
- квантовая гипотеза Эйнштейна (внешний фотоэффект);
- гипотеза волн де Бройля (эффект Рамзауэра, опыты Дэвиссона и Джермера);
- квантовые постулаты Бора (сериальные закономерности атомных спектров).

## Раздел 1 Развитие квантовых представлений

### Лекция 2

#### Квантование энергии электромагнитного излучения

1 Гипотеза квантов Планка, спектральное распределение энергии теплового излучения.

2 Эмпирические законы внешнего фотоэффекта.

3 Гипотеза квантов Эйнштейна, уравнение Эйнштейна для внешнего фотоэффекта.

4 Сущность эффекта Комптона, квантовая теория эффекта Комптона.

Природа электромагнитного излучения тесно связана со строением и свойствами атомных систем как элементарных излучателей. Экспериментально полученный спектр излучения, испущенного атомной системой, содержит информацию о состояниях, в которых может находиться данная система, и их параметрах. Поэтому при изучении физики атомов чрезвычайно важными являются сведения о природе электромагнитного излучения.

К середине XIX века волновая природа электромагнитного излучения была подтверждена окончательно результатами изучения явлений интерференции и дифракции света. Однако волновая теория оказалась недостаточной для истолкования всей совокупности оптических явлений.

Впервые это было осознано при рассмотрении проблемы теплового излучения. Попытки описать спектральное распределение энергии теплового излучения на основе классической электродинамики и статистики закончились неудачей. Так, формула Рэля-Джинса

$$I_{\lambda} d\lambda = ckT\lambda^{-4} d\lambda, \quad (2.1)$$

(где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура), предложенная в 1900 году для описания зависимости поверхностной яркости теплового излучения от длины волны,

хорошо **согласуется с** экспериментальными данными лишь в области малых частот (смотри рисунок 2.1. а).

Предложенная в 1896 году формула Вина

$$I_{\lambda} = c_1 \lambda^{-5} e^{-c_2/\lambda T}, \quad (2.2)$$

(где  $c_1$  и  $c_2$  - постоянные), оказалась применимой только в коротковолновой области спектра теплового излучения (смотри рисунок 2.1 б).

Таким образом, ни одна из формул, предложенных в рамках классической теории не описывала спектрального распределения энергии теплового излучения, полученного экспериментально (смотри рисунок 2.1 в), во всем диапазоне длин волн.

Около 1900 года Планку удалось сначала чисто эмпирически найти формулу, которая хорошо согласовывалась с экспериментальными результатами, а затем теоретически обосновать ее. При выводе своей формулы Планк опирался на выдвинутую им гипотезу:

*элементарные излучатели представляют собой осцилляторы, которые могут находиться только в некоторых избранных состояниях, в которых их энергия является целым кратным наименьшего количества энергии  $\varepsilon_0$ :*

$$\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, \dots, n\varepsilon_0, \dots;$$

*при излучении или поглощении осцилляторы переходят из одного состояния в другое скачком, минуя промежуточные состояния.*

Здесь  $\varepsilon_0 = h\nu$ ,  $\nu$  - частота колебаний осциллятора,  $h$  - постоянная Планка, имеющая размерность действия (измеряется в Дж·с).

Формула Планка имеет вид:

$$I_{\lambda} = c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1}. \quad (2.3)$$

При выводе формулы были получены также выражения для постоянных  $c_1 = hc^2$ ,  $c_2 = hc/k$ , где  $c$  – скорость света в вакууме,  $k$  – постоянная Больцмана.

Графическое отражение формулы Планка приведено на рисунке 2.1  $z$ , на котором видно хорошее соответствие этой формулы экспериментальному распределению.

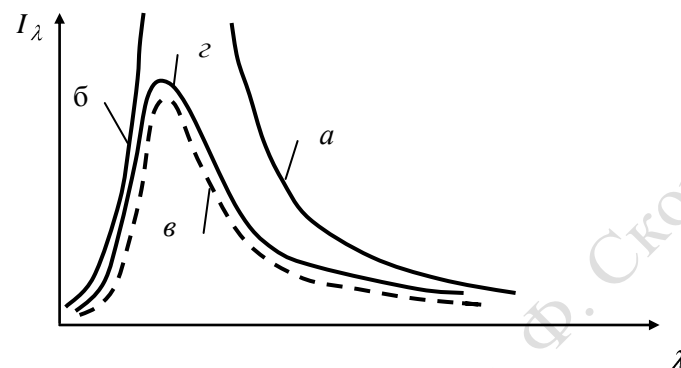


Рисунок 2.1—Спектральное распределение поверхностной яркости теплового излучения:  $a$  — формула Рэля-Джинса;  $b$  — формула Вина;  $v$  — экспериментальное распределение;  $z$  — формула Планка

Установление формулы Планка, находящейся в противоречии с теоремой о равномерном распределении энергии, знаменовало наступление глубокого кризиса в классической физике. Таким образом, гипотеза квантов Планка положила начало новой эры в развитии теоретической физики.

Квантовые представления о природе электромагнитного излучения получили дальнейшее развитие при исследовании явления внешнего фотоэффекта.

Явление вырывания электронов с поверхности вещества под действием электромагнитного излучения называется *внешним фотоэффектом*. Фотоэлектрическими свойствами обладают металлы, полупроводники, а также диэлектрики и электролиты. *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 Герцем и экспериментально исследовано Хальваксом, Риги, Столетовым и другими учеными. Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.2.

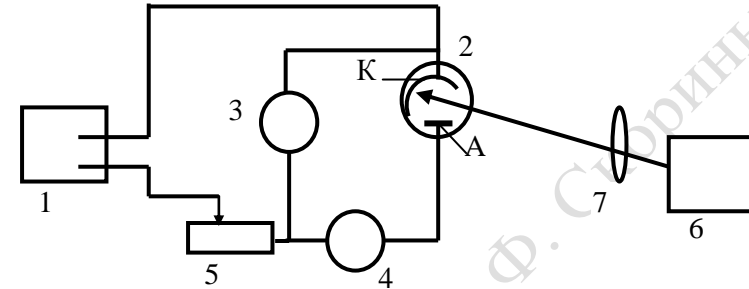


Рисунок 2.2 - Схема установки для проверки уравнения Эйнштейна. 1 – стабилизированный источник напряжения; 2 – вакуумный фотоэлемент; 3 – вольтметр; 4 – микроамперметр; 5 – резистор; 6 – монохроматор; 7 - конденсор

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

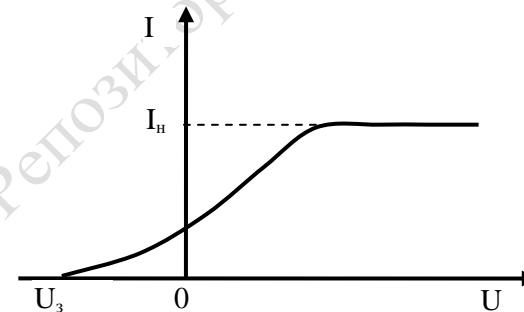


Рисунок 2.3 - Вольтамперная характеристика вакуумного фотоэлемента



Характерными параметрами вольтамперной характеристики фотоэлемента являются сила фототока насыщения  $I_n$  и запирающий потенциал  $U_z$ . Запирающим потенциалом называется такое максимальное значение отрицательного потенциала, при котором сила фототока становится равной нулю (смотри рисунок 2.3).

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

1. Сила фототока насыщения (при прочих равных условиях) пропорциональна величине падающего светового потока. (Нужно иметь в виду, что фотоэффект вызывается поглощенным излучением.)

2. Фотоэффект наблюдается лишь при освещении фотокатода излучением, частота  $\nu$  которого не менее частоты  $\nu_0$  красной границы фотоэффекта (в шкале длин волн – если  $\lambda \leq \lambda_0$ ).

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:

$$\frac{m\nu^2}{2} = a + b\nu; \quad (2.4)$$

$a$  и  $b$  различны для различных фотоэлементов.

5. Фотоэффект – явление практически безынерционное.

Попытка объяснить механизм фотоэффекта на основе электромагнитной теории света оказалась несостоятельной и привела к противоречиям с экспериментальными результатами. Эмпирически установленные законы фотоэффекта были объяснены лишь с позиций квантовой теории.

Для объяснения явления фотоэффекта в 1905 году Эйнштейн предположил, что *поток энергии электромагнитного излучения не является непрерывным, а состоит из дискретных порций энергии, называемых квантами или фотонами*. В этом и состоит суть гипотезы квантов Эйнштейна, являющейся логическим продолжением квантовой гипотезы Планка.

Согласно квантовой теории света, энергия фотона  $h\nu$ , поглощенного фотокатодом, расходуется на совершение работы  $A_1$  по отрыву электрона от атома (в неметаллах), совершение электромом работы выхода  $A_2$  за пределы поверхности материала и сообщение электрону кинетической энергии  $\frac{mv^2}{2}$ :

$$h\nu = A_1 + A_2 + \frac{mv^2}{2}. \quad (2.5)$$

Выражение (2.5), называемое *уравнением Эйнштейна для фотоэффекта*, представляет собой закон сохранения энергии для данного явления, рассматриваемого на элементарном уровне.

Если  $h\nu < A_1 + A_2 + \frac{mv^2}{2}$ , то внешний фотоэффект не наблюдается. Красная граница фотоэффекта  $\nu_0$  определяется из условия  $h\nu_0 = A_1 + A_2$  (для металлов  $A_1=0$  и  $h\nu_0=A_2$ ). Поскольку работа выхода различна для электронов, находящихся **на разной глубине в приповерхностном слое фотокатода**, то существует некоторое распределение фотоэлектронов по скоростям (кинетическим энергиям). Характер этого распределения можно определить графическим дифференцированием вольтамперной кривой фотоэффекта  $I=I(U)$  в области тормозящих напряжений (рисунок 2.3). При достижении запирающего напряжения  $U_3$  выполняется условие

$$eU_3 = \frac{mv^2}{2}, \quad (2.6)$$

и фототок прекращается.

Использование квантовых представлений о природе электромагнитного излучения позволило успешно объяснить эмпирические закономерности внешнего фотоэффекта.

Столь же плодотворным оказалось использование квантовых представлений при описании эффекта Комптона, заключающегося в *изменении длины волны при рассеянии жесткого рентгеновского излучения веществом*. Величина

изменения длины волны  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$  получила название *комptonовского смещения*. Объяснение этого эффекта было дано Комптоном и Дебаем с позиций квантовой теории в рамках специальной теории относительности.

Комптонское смещение определяется по формуле

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \Lambda_0 (1 - \cos \varphi) = 2\Lambda_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (2.7)$$

где  $\lambda$  - длина волны падающего излучения,  $\lambda'$  - длина волны рассеянного излучения,  $\varphi$  - угол рассеяния,  $\Lambda_0 = 2,42 \cdot 10^{-12}$  м – *постоянная Комптона*,  $m_0$  - **масса покоя электрона**. Правильность формулы (2.7) подтверждается результатами экспериментов, выполненных Симоном, Боте, Гейгером, Якобсеном. Скобельцын Д.В., наблюдавший электроны отдачи в камере Вильсона, помещенной в сильное магнитное поле, при облучении её  $\gamma$  -лучами, определил энергию и импульс электронов отдачи и доказал, что электроны отдачи – релятивистские частицы.

В соответствии с моделью Комптона и Дебая рассеяние рентгеновского кванта с изменением длины волны является результатом одиночного акта столкновения этого кванта с электроном. Поскольку энергия связи электрона с атомом мала по сравнению с энергией рентгеновского кванта (что справедливо для легких атомов), электрон до взаимодействия можно считать свободным и покоящимся. Такое взаимодействие можно описать на основе законов сохранения энергии и импульса системы, состоящей из взаимодействующих между собой рентгеновского кванта и свободного электрона.

Обозначим соответственно:

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

кванта с частотой  $\nu$  (длиной волны  $\lambda$ );

$\varepsilon'_f = h\nu' = h\frac{c}{\lambda'}$ ;  $p'_f = \frac{h}{\lambda'}$  - энергию и импульс рассеянного кванта с частотой  $\nu'$  (длиной волны  $\lambda'$ );

$\varepsilon_0 = m_0c^2$  - энергию покоя электрона ( $m_0$  - масса покоя электрона);

$\varepsilon_e = \sqrt{m_0^2c^4 + p_e^2c^2}$ ;  $p_e$  - энергию и импульс электрона после взаимодействия с квантом (электрона отдачи).

В соответствии с законами сохранения энергии и импульса запишем:

$$\varepsilon_f + \varepsilon_0 = \varepsilon'_f + \varepsilon_e, \quad (2.8)$$

$$\vec{p}_\phi = \vec{p}'_f + \vec{p}_e. \quad (2.9)$$

Учитывая связь между энергией и импульсом для фотона и электрона отдачи, выражая энергии и импульсы фотона через длины волн  $\lambda$  и  $\lambda'$ , из уравнений (2.8), (2.9) находим

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\varphi). \quad (2.10)$$

Видим, что эмпирическая формула для комптоновского смещения (2.7) и теоретически полученная формула (2.10) совпадают при условии

$$\Lambda_0 = \frac{h}{m_0c}. \quad (2.11)$$

Величина  $\Lambda_0$  называется комптоновской длиной волны электрона.

Численное значение величины  $\Lambda_0$ , полученное на основе экспериментальных результатов, и значение, рассчитанное по формуле (2.11), находятся в хорошем соответствии, что рассматривается как доказательство правильности представлений о корпускулярных свойствах электромагнитного излучения.

### Лекция 3 Закономерности в спектрах водородоподобных атомных систем

1 Спектральные серии в спектрах водородоподобных атомов, комбинационный принцип Ритца.

2 Постулаты Бора, теория Бора для водородоподобных систем.

3 Правила квантования эллиптических орбит Бора-Зоммерфельда.

4 Преимущества и недостатки теории Бора.

В конце XIX – начале XX веков экспериментально установлено, что спектры изолированных атомов имеют линейчатый характер, то есть состоят из отдельных узких спектральных линий. Каждому сорту атомов соответствует свой набор спектральных линий с определенными значениями частот. В расположении спектральных линий (то есть в значениях частот и длин волн соответствующего им излучения атомов) обнаруживаются некоторые закономерности. В начале XX века установлено, что всю совокупность линий атомного спектра можно разбить на серии, то есть на отдельные группы, в пределах каждой из которых имеется определенная закономерность в расположении и интенсивности спектральных линий.

В частности, в 1895 году Бальмером в видимой области спектра водорода были обнаружены спектральные линии, волновые числа которых  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  удовлетворяют условию

$$\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где  $R \approx 107678 \text{ см}^{-1}$  – постоянная Ридберга;  $n = 3, 4, 5, \dots$ . Указанная совокупность спектральных линий названа серией Бальмера. С учетом результатов последующих экспериментальных исследований, проведенных в более широкой спектральной области излучения атомов водорода, сериальные закономерности были обобщены в виде *обобщенной формулы Бальмера*:

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

(здесь  $k = 1, 2, 3, \dots$ ;  $n = k+1, k+2, \dots$ ). По обобщенной формуле Бальмера могут быть рассчитаны волновые числа всех спектральных линий водорода.

При  $k = \text{const}$  из всего спектра атома выделяется определенная *спектральная серия*:

$k = 1$  соответствует серия Лаймана,

$k = 2$  - серия Бальмера,

$k = 3$  - серия Пашена,

$k = 4$  - серия Брэкета,

$k = 5$  - серия Пфунда и т.д.

При  $n \rightarrow \infty$  волновое число в пределах каждой спектральной серии стремится к значению, определяемому выражением

$\tilde{\nu}_{np} = R \frac{1}{k^2}$  и называемому *границей серии*. Волновое число

*головной линии* спектральной серии определяется по формуле

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

Итогом анализа экспериментальных результатов и их обобщения (смотри формулу (3.1)) стала формулировка *комбинационного принципа Ритца*, согласно которому волновое число любой спектральной линии водородного спектра можно

представить как разность двух членов вида  $T_n = \frac{R}{n^2}$ , называемых *спектральными термами*:

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{k^2} - \frac{R}{n^2} = T_k - T_n. \quad (3.2)$$

Из комбинационного принципа Ритца вытекает следствие: разность волновых чисел двух спектральных линий одной серии есть не что иное, как волновое число спектральной линии,

принадлежащей другой серии того же атома.<sup>1</sup> Глубокий смысл комбинационного принципа был понят только после введения квантовых постулатов Бора.

Попытки, используя планетарную модель атома, экспериментально обоснованную опытами Резерфорда, объяснить сериальные закономерности в спектрах атомов с позиций классической электродинамики оказались безуспешными. Для решения этой проблемы необходимо было ввести в физику новые представления об испускании и поглощении атомами электромагнитного излучения.

Нильс Бор в своей теории с большим искусством увязал планетарную модель атома, эмпирически установленные закономерности в спектрах атомов и квантовые представления об излучении. В основу новой модели атома Н. Бор положил два сформулированных им в 1913 году постулата:

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

2. При переходе атома из одного стационарного состояния, с энергией  $E_n$ , в другое, с энергией  $E_k$ , происходит испускание или поглощение кванта с частотой

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

Здесь  $h$  - постоянная Планка.

---

<sup>1</sup> 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  $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{8^2}\right)$ , соответствующее четвертой линии из серии Брэгкета.

Применяя *правило частот* Бора (3.3), можно объяснить комбинационный принцип Ритца. Из (1.2) и (1.3) получаем:

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

то есть  $T_n = \frac{R}{n^2} = -\frac{E_n}{ch}$ . Тем самым раскрывается физический

смысл спектральных термов: они характеризуют энергию атома в стационарных состояниях.

Основываясь на сформулированных выше квантовых постулатах, Бор построил теорию, в которой объясняются серийные закономерности в спектре атома водорода. Им, в соответствии с планетарной моделью, рассматривался так называемый *водородоподобный атом*, то есть система, состоящая из ядра с зарядом  $+Ze$  и одного электрона. При  $Z = 1$  такая система представляет собой атом водорода, при  $Z = 2$  – однократно ионизированный атом гелия (ион  $He^+$ ), при  $Z = 3$  – двукратно ионизированный атом лития (ион  $Li^{2+}$ ) и т.д. Для простоты Бор считал, что электрон движется относительно покоящегося ядра по круговой орбите. Бором было принято, что стационарными являются лишь те орбиты, при движении по которым момент импульса электрона удовлетворяет *условию квантования круговых орбит*: он кратен приведенной постоянной Планка  $\hbar = h/2\pi$ , то есть для  $n$ -й орбиты можно записать:

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

где  $m$ ,  $v_n$  и  $r_n$  – соответственно масса, линейная скорость движения электрона по  $n$ -й орбите и ее радиус;  $n = 1, 2, 3, \dots$

Нетрудно найти полную энергию  $E_n$  электрона на  $n$ -й орбите:

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

где



$$T_n = \frac{mv_n^2}{2} \quad (3.6)$$

- кинетическая энергия электрона на  $n$ -й орбите,

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

- потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона с ядром. Здесь  $\gamma = 1$  в системе СГС,  $\gamma = 1/4\pi\epsilon_0$  в системе СИ.

Второй закон Ньютона для электрона, движущегося по  $n$ -й круговой орбите, имеет вид:

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

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  $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$  м и называется *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 выражениями (3.9) и (3.10), найдем энергию электрона в  $n$ -м стационарном состоянии  $E_n$ :

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

Целое число  $n$  называется *квантовым числом*, а формула (3.11) представляет собой *правило квантования энергии* электрона в водородоподобном атоме.

Пользуясь правилом частот Бора (3.3) и выражением (3.11), найдем волновое число спектральной линии, соответствующей в спектре квантовому переходу из стационарного состояния с энергией  $E_k$  в стационарное состояние с энергией  $E_n$ :

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

Полученное в рамках теории Бора выражение (3.12) для атома водорода совпадает с эмпирической обобщенной формулой Бальмера (3.1), что свидетельствует о справедливости теории Бора. Сравнивая (3.1) и (3.12), находим:

$$R_\infty = \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} = 109737 \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Отличие теоретического значения *постоянной Ридберга*  $R_\infty$  от экспериментального ( $R = 109678 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлено тем, что при выводе формулы (3.12) ядро атома считалось неподвижным, что возможно, если его масса бесконечно велика по сравнению с массой электрона. При учете конечности массы ядра  $M$  необходимо рассматривать движение системы электрон + ядро, характеризующейся приведенной массой  $\mu = \frac{mM}{m+M}$ , относительно ее центра масс. Тогда

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

В этом приближении расчетное значение постоянной Ридберга хорошо согласуется с экспериментальным. Как видим, постоянная Ридберга зависит от массы ядра. Так как значения постоянной Ридберга для разных изотопов одного и того же элемента неодинаковы, волновые числа, соответствующие в спектрах изотопов заданным числам  $n$  и  $k$ , различны. Это

приводит к смещению спектральных линий изотопов, называемому *изотопическим сдвигом*<sup>1</sup>.

В спектроскопии спектральные термы и значения (уровни) энергии принято изображать горизонтальными линиями, расположенными в порядке возрастания энергии, а переходы между ними – стрелками. Стрелкам, направленным вниз, соответствуют линии в спектрах излучения; стрелкам, направленным вверх, – линии в спектрах поглощения. Соответствующая *схема энергетических уровней* и переходов между ними для водородоподобного атома, построенная на основе анализа формул (3.11) и (3.12), приведена на рисунке 3.1.

Стационарное состояние с наименьшей энергией ( $n = 1$ ) называется *основным*, или *нормальным*, все остальные состояния ( $n = 2, 3, \dots$ ) – *возбужденные*. При  $n = \infty$ , согласно (1.11),  $E_n = 0$ . При  $E < 0$  электрон связан с ядром и спектр значений его энергий дискретен (энергия квантована); при  $E > 0$  электрон свободен и спектр значений его энергии непрерывен. Переход электрона в области дискретного спектра из одного энергетического состояния в другое, с большей энергией, есть *возбуждение атома*. При переходе электрона с одного из уровней дискретного спектра в область непрерывного спектра энергий атом превращается в несвязанную систему (положительный ион + электрон), то есть происходит его *ионизация*.

---

<sup>1</sup> Он невелик. Например, для дейтерия  $R_D \approx R_\infty / (1 + m / M_D)$ ,  $R_H = R_\infty / (1 + M_H)$  и, следовательно,  $R_D - R_H \approx R_\infty m / (2M_H)$ , где  $M_D \approx 2M_H$ ;  $m \ll M_H$ . Тогда разность частот излучения  $\Delta\omega \approx \omega m / (2M_H) \approx \omega / 4000$ . Например, для резонансных линий водорода и дейтерия  $\Delta\omega$  составляет  $141,3 \text{ см}^{-1}$ . Эта разность частот надежно подтверждена экспериментально.

Минимальная энергия, необходимая для ионизации атома из  $k$ -го состояния, соответствует переходу электрона с  $k$ -го уровня на уровень  $n = \infty$  и называется энергией ионизации  $E_i$ .

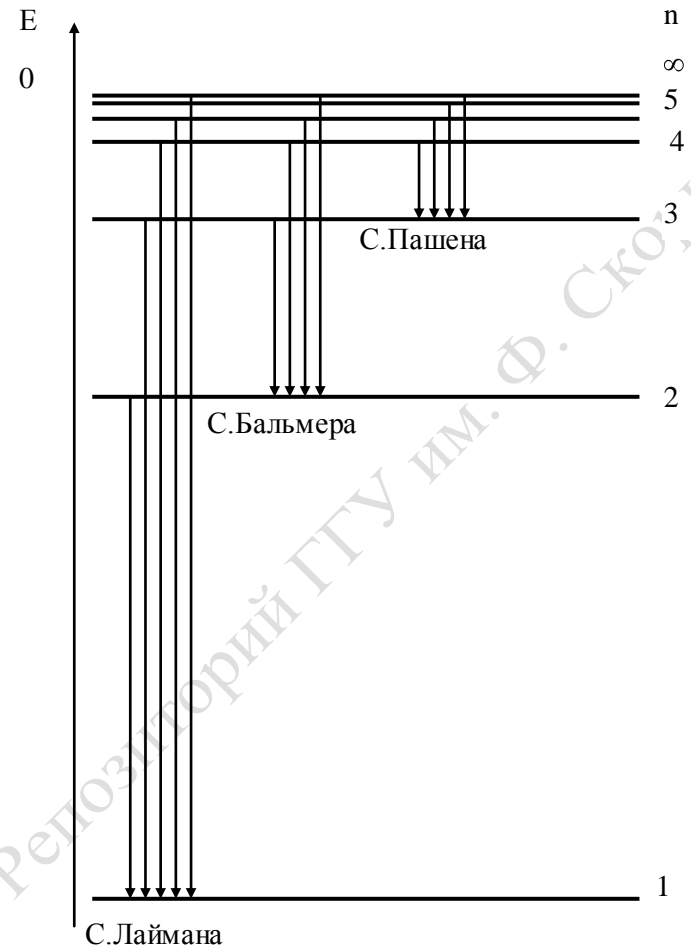


Рисунок 3.1 - Схема энергетических уровней водородоподобной системы (без соблюдения масштаба)

Например, энергия ионизации атома водорода из основного состояния определяется выражением

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

то есть энергия ионизации  $E_i$  из  $k$ -го состояния равна энергии электрона на  $k$ -м уровне, взятой с противоположным знаком.

Пользуясь схемой, приведенной на рисунке 3.1, легко проиллюстрировать сериальные закономерности в спектрах водородоподобных атомов. Так, для атома водорода в серию Лаймана должны быть включены спектральные линии, соответствующие переходам из любых возбужденных состояний в основное состояние, а в серию Бальмера – из возбужденных состояний с энергиями  $E_k > E_2$  в первое возбужденное состояние, энергия которого равна  $E_2$ .

При  $n \gg 1$  имеет место тесная связь между результатами теории Бора и соотношениями классической физики (*принцип соответствия*)<sup>1</sup>. Действительно, в этом случае частоты излучения кратны частоте обращения электрона вокруг ядра.

Кинетическая энергия электрона, движущегося по эллиптической орбите,  $T = \frac{m}{2}(r^2 + r^2\dot{\varphi}^2)$ . Сопряженные с  $r$  и

---

<sup>1</sup> *Принцип соответствия* – постулат квантовой механики, согласно которому ее физические следствия в предельном случае больших квантовых чисел должны совпадать с результатами классической теории. Из его формулировки ясно, что квантовые эффекты существенны лишь для микрообъектов. Для них значения величин размерности действия сравнимы с приведенной постоянной Планка  $\hbar$ . Часто принцип соответствия формулируют в следующем виде. Любая новая теория, претендующая на более глубокое описание физической реальности, чем старая, должна включать последнюю как предельный случай. В ряде случаев на основе принципа соответствия удается развить приближенные методы решения задач. Принцип соответствия выдвинут Н. Бором в 1923 году.

$\varphi$  импульсы определяются формулами:  $P_r = \frac{\partial T}{\partial r'} = mr$ ,

$$P_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \varphi} = mr^2 \varphi'. \text{ Потенциальная энергия } U = -\gamma^2 \frac{Ze^2}{r}.$$

Выражая  $r$  и  $\varphi$  через  $P_r$  и  $P_\varphi$ , полную энергию электрона представим в виде:

$$E = T + U = \frac{P_r^2}{2m} + \frac{P_\varphi^2}{2mr^2} - \gamma \frac{Ze^2}{r}.$$

Так как  $U$  не зависит от  $\varphi$ , то  $P_\varphi = const$ ,  $P_\varphi = M$  ( $M$  - момент импульса электрона). Тогда  $P_r = \sqrt{2m \left( E + \gamma \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{M^2}{r^2}}$ .

В соответствии с правилами квантования Бора - Зоммерфельда<sup>1</sup>

$$\oint P_\varphi d\varphi = 2\pi n_\varphi \hbar,$$

$$\oint P_r dr = 2\pi n_r \hbar,$$

где  $n_\varphi$  - азимутальное квантовое число,  $n_r$  - радиальное квантовое число. Азимутальным квантовым числом определяется момент импульса электрона:

$$M = n_\varphi \hbar.$$

Из решения задачи Кеплера следуют выражения для энергии электрона  $E_n$ , длины большой  $a$  и малой  $b$  полуосей эллиптической орбиты:

<sup>1</sup> Правилами квантования Бора - Зоммерфельда так называемый адиабатический интеграл  $I_i = \int P_i dq_i = 2\pi n_i \hbar$  выражается через сопряженные импульсы и координаты.

$$E_n = -\gamma^2 \frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2}, \quad (3.13)$$

$$a = \frac{\hbar^2}{\gamma m Z e^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2, \quad (3.14)$$

$$b = \frac{a_0}{Z} n n_\varphi, \quad (3.15)$$

где  $n = n_\varphi + n_r$  - главное квантовое число,  $a_0$  - первый боровский радиус.

Как видно из (3.11) и (3.13), при движении электрона как по круговой, так и по эллиптической орбите его энергия определяется главным квантовым числом  $n$ , и не зависит от радиального и азимутального квантовых чисел, взятых по отдельности.

Анализируя формулы (3.14) и (3.15), видим, что 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 трансформируется в линию, проходящую через ядро атома, что лишено физического смысла. Таким образом, получаем:  $n_\varphi = 1, 2, \dots, n$ .

Квантование эллиптических орбит показало (смотри (3.13)-(3.15)), что определенному значению энергии электрона  $E_n$  соответствует  $n$  эллиптических орбит с одинаковой длиной большой полуоси и различными по длине малыми полуосями, соответствующими значениям  $n_\varphi = 1, 2, \dots, n$ . Это явление называется вырождением.

Теория Бора явилась важным этапом в понимании внутриатомных явлений. На основе теории Бора был классифицирован эмпирически полученный материал атомной и молекулярной спектроскопии. С созданием этой теории была подготовлена почва для осознания того, что для объяснения явлений микромира недостаточно классических понятий и

классических законов. В области микромира нужны принципиально новые (квантовые) понятия и законы.

Вместе с тем в рамках теории Бора возможно описание только одноэлектронных атомных систем. Закономерности в спектрах более сложных атомов на основе теории Бора объяснить не удалось. Необъяснимы в ее границах также образование молекул и закономерности в их спектрах. В рамках этой теории остались нерешенными вопросы о поляризации излучения атомов и интенсивности спектральных линий. Самым главным недостатком теории Бора явилась ее внутренняя противоречивость. В теории Бора постулировалось существование квантованных стационарных состояний электрона, что было непонятным с позиций классической механики; и вместе с тем для описания движения электронов в стационарных состояниях применялись именно законы классической механики, хотя классическая электродинамика считалась неприменимой.

Тем не менее нельзя недооценивать значимость теории Бора как промежуточного этапа на пути к более совершенной и последовательной теории, какой является квантовая механика.

Справедливость постулатов Бора была проверена экспериментально, в частности, в опытах Франка и Герца.

#### **Лекция 4** **Волновые свойства частиц**

*1 Гипотеза Луи де Бройля, свойства волн де Бройля.*

*2 Статистическая интерпретация волновой функции.*

*3 Экспериментальное подтверждение волновой природы микрочастиц, опыты Дэвиссона и Джермера.*

*4 Оптико-механическая аналогия.*

К началу XX века в оптике были известны как явления, подтверждающие наличие волновых свойств у света (интерференция, поляризация, дифракция и др.), так и явления,



нашедшие объяснение с позиций корпускулярной теории (фотоэффект, эффект Комптона и др.). В начале XX века для частиц вещества был обнаружен ряд эффектов, внешне сходных с оптическими явлениями, характерными для волн. Так, в 1921 году Рамзауэр при исследовании рассеяния электронов на атомах аргона обнаружил, что при уменьшении энергии электрона от нескольких десятков электрон-вольт эффективное сечение упругого рассеяния электронов на аргоне  $\sigma$  растет (рисунок 4.1).

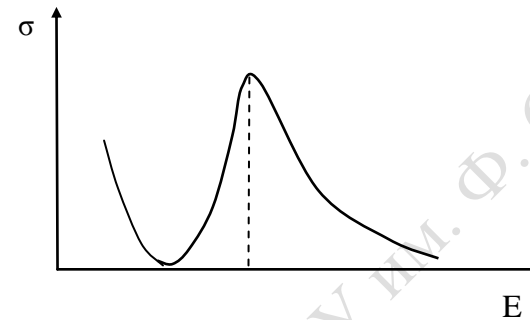


Рисунок 4.1 - Зависимость эффективного сечения рассеяния электронов на атомах аргона от энергии электронов

Но при энергии электрона  $\sim 16$  эВ эффективное сечение достигает максимума и при дальнейшем уменьшении энергии электрона уменьшается. При энергии электрона  $E \sim 1$  эВ значение  $\sigma$  становится близким к нулю, а затем начинает снова увеличиваться.

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 поведение характерно и для сечения рассеяния электронов на других атомах инертных газов, а также на молекулах (последнее обнаружено Таунсендом). Этот эффект аналогичен образованию пятна Пуассона при дифракции света на малом экране.

Другой интересный эффект – селективное отражение электронов от поверхности металлов; оно изучалось в 1927 году американскими физиками Дэвиссоном и Джермером, а также независимо от них английским физиком Дж. П. Томсоном.

Параллельный пучок моноэнергетических электронов из электронно-лучевой трубки  $T$  (рисунок 4.2) направляли на никелевую пластинку  $M$ . Отраженные электроны улавливались коллектором  $K$ , соединенным с гальванометром  $\Gamma$ . Коллектор мог быть установлен под любым углом  $\theta$  относительно падающего пучка (но в одной плоскости с ним).

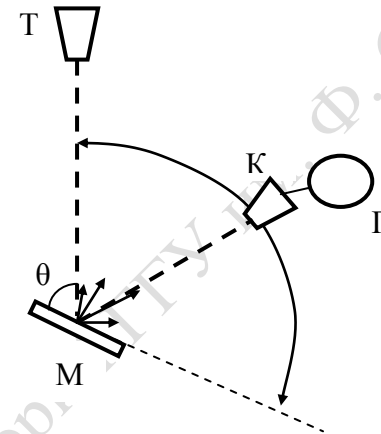


Рисунок 4.2 - Схема опыта Дэвиссона-Джермера

В результате опытов Дэвиссона–Джермера показано, что угловое распределение рассеянных электронов имеет такой же характер, как и распределение рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом (рисунок 4.3). При изучении дифракции рентгеновских лучей на кристаллах было установлено, что положение дифракционных максимумов определяется по формуле

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4.1)$$

где  $d$  - постоянная кристаллической решетки,  $n$  - порядок дифракции,  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения.

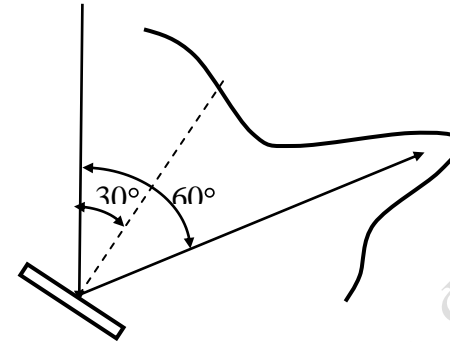


Рисунок 4.3 - Угловое распределение электронов, рассеянных никелевой пластинкой

Рассеяние нейтронов на тяжелом ядре также сопровождалось возникновением типично дифракционного распределения рассеянных нейтронов, аналогичного наблюдаемому в оптике при дифракции света на поглощающем диске или шарике.

Французский ученый Луи де Бройль в 1924 году высказал идею о том, что частицы вещества обладают и корпускулярными, и волновыми свойствами. При этом он предположил, что частице, свободно движущейся с постоянной скоростью  $\vec{v}$ , соответствует плоская монохроматическая волна

$$\Psi = \Psi_0 \exp [i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)], \quad (4.2)$$

где  $\omega$  и  $\vec{k}$  - ее частота и волновой вектор.

Волна (4.2) распространяется в направлении движения частицы ( $\vec{r} // \vec{v}$ ). Такие волны получили название *фазовых волн*, *волн вещества* или *волн де Бройля*.

Идея де Бройля заключалась в том, чтобы расширить аналогию между оптикой и механикой, а волновую оптику сопоставить с волновой механикой, пытаясь применить последнюю к внутриатомным 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. "...Необходимо 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».

Далее необходимо было вывести соотношения, связывающие корпускулярные и волновые свойства частиц. Эти соотношения должны быть релятивистски инвариантными.

Частица массы  $m$ , движущаяся со скоростью  $\vec{v}$ , имеет энергию

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \quad (4.3)$$

и импульс

$$\vec{p} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, \quad (4.4)$$

а состояние движения частицы характеризуется четырехмерным вектором энергии-импульса  $(p_x, p_y, p_z, iE/c)$ .

С другой стороны, в волновой картине мы используем понятие частоты  $\omega$  и волнового числа  $k = |\vec{k}|$  (или длины волны  $\lambda = 2\pi/k$ ), а соответствующим плоской волне 4-вектором является  $(k_x, k_y, k_z, i\omega/c)$ .

Так как оба приведенных описания являются различными аспектами одного и того же физического объекта, то между ними должна существовать однозначная связь; релятивистски инвариантным соотношением между 4-векторами является

$$\frac{p_x}{k_x} = \frac{p_e}{k_e} = \frac{p_z}{k_z} = \frac{E}{\omega} = \hbar, \quad (4.5)$$

или

$$E = \hbar\omega; \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (4.6)$$

Выражения (4.6) называют *формулами де Бройля*. Длина волны де Бройля определяется, таким образом, формулой

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p} \quad (4.7)$$

(здесь  $p = |\vec{p}|$ ). Именно эта длина волны должна фигурировать в формулах при волновом описании эффекта Рамзауэра – Таунсенда и опытов Дэвиссона - Джермера<sup>1</sup>.

С учетом (4.6) формулу (4.2) можно записать в виде плоской волны

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})\right], \quad (4.8)$$

соответствующей частице, имеющей импульс  $\vec{p}$  и энергию  $E$ .

Волны де Бройля характеризуются фазовой и групповой скоростями. *Фазовая скорость* определяется из условия постоянства фазы волны (4.8)  $Et - \vec{p}\vec{r} = const$  и для релятивистской частицы равна

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{c^2}{v}, \quad (4.9)$$

то есть она всегда больше скорости света<sup>1</sup>. *Групповая скорость* волн де Бройля равна скорости движения частицы:

<sup>1</sup> 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.

$$v_{gp} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = v. \quad (4.10)$$

Из (4.9) и (4.10) следует связь между фазовой и групповой скоростями волн де Бройля:

$$v_{ф} v_{gp} = c^2. \quad (4.11)$$

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

В рамках волнового описания движения частицы значительную гносеологическую сложность представил вопрос о ее пространственной локализации. Волны де Бройля (4.2), (4.8) заполняют все 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 сохраняют свои корпускулярные свойства, то есть обладают определенной массой, локализованной в определенной области пространства. Для того, чтобы выйти из создавшегося положения, частицы стали представлять не монохроматическими волнами де Бройля, а наборами волн с близкими частотами (волновыми числами) – *волновыми пакетами*:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(\vec{k}) \exp \{ i [ \phi(\vec{k})t - \vec{k}\vec{r} ] d\vec{k} ; \quad (4.12)$$

при этом амплитуды  $A(\vec{k})$  отличны от нуля лишь для волн с волновыми векторами  $\vec{k}$ , заключенными в интервале  $(\vec{k}_0 - \Delta\vec{k}; \vec{k}_0 + \Delta\vec{k})$ . Поскольку групповая скорость волнового пакета равна скорости движения частицы, то было предложено представить частицу в виде волнового пакета. Но эта идея несостоятельна по следующим причинам. Частица является

---

<sup>1</sup> Это не противоречит теории относительности, так как фазовая скорость не характеризует скорости переноса энергии и массы частицы и не измеряется на опыте.

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 так как фазовая скорость  $v_{\phi} = E/p$  зависит от импульса частицы, то (даже в вакууме!) должна существовать дисперсия волн де Бройля. В результате фазовые соотношения между волнами пакета нарушаются, и пакет расплывается. Следовательно, частица, представляемая таким пакетом, должна быть нестабильной. Этот вывод противоречит опыту.

Далее было выдвинуто противоположное предположение: частицы первичны, а волны представляют их образования, то есть возникают, подобно звуку в среде, состоящей из частиц. Но такая среда должна быть достаточно плотной, ведь о волнах в среде частиц имеет смысл говорить лишь тогда, когда среднее расстояние между частицами очень мало по сравнению с длиной волны. А в экспериментах, в которых обнаруживаются волновые свойства микрочастиц, это не выполняется. Но даже если преодолеть это затруднение, то все равно указанная точка зрения должна быть отвергнута. В самом деле, в соответствии с ней волновые свойства присущи системам многих частиц, а не отдельным частицам. Между тем волновые свойства частиц не исчезают и при малых интенсивностях падающих пучков. В опытах Бибермана, Сушкина и Фабриканга, проведенных в 1949 году, применялись столь слабые пучки электронов, что средний промежуток времени между двумя последовательными прохождениями электрона через дифракционную систему (кристалл) было в 30000 (!) раз больше времени, затрачиваемого одним электроном на прохождение всего прибора. При таких условиях взаимодействие между электронами, конечно, не играло никакой роли. Тем не менее при достаточно длительной экспозиции на фотопленке, помещенной 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 целостность (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.

Борн предложил следующую общепринятую теперь интерпретацию результатов описанных опытов<sup>1</sup>: вероятность попадания электрона в некоторую точку на фотопластинке пропорциональна интенсивности соответствующей волны де Бройля, то есть квадрату амплитуды волнового поля в данном месте экрана. Таким образом, предложено *вероятностно-статистическое толкование* природы волн, связанных с

---

<sup>1</sup> Известны и другие опыты, в которых проявились волновые свойства микрочастиц, например, опыты Томсона и Тартаковского, Бёрнса, Мелленштадта и Дюкера.



микрочастицами: закономерность распределения микрочастиц в пространстве можно установить только для большого числа частиц; для одной частицы можно определить только вероятность попадания в определенную область.

После знакомства с корпускулярно-волновым дуализмом частиц ясно, что для описания механического состояния микрочастиц непригодны те методы, которые используются в классической физике. В квантовой механике для описания состояния нужно применять новые специфические средства. Важнейшим из них является понятие о *волновой функции, или функции состояния* ( $\Psi$ -функции).

*Функция состояния есть математический образ того волнового поля, которое следует связывать с каждой частицей.* Так, функцией состояния свободной частицы является плоская монохроматическая волна де Бройля (4.2) или (4.8). Для частицы, подверженной внешнему воздействию (например, для электрона в поле ядра), это волновое поле может иметь весьма сложный вид, и оно изменяется с течением времени. Волновая функция зависит от параметров микрочастицы и от тех физических условий, в которых частица находится.

Далее мы увидим, что через волновую функцию достигается наиболее полное описание механического состояния микрообъекта, какое только возможно в микромире. Зная волновую функцию, можно предсказать, какие значения всех измеряемых величин могут наблюдаться на опыте и с какой вероятностью. Функция состояния содержит в неявном виде всю информацию о движении и квантовых свойствах частиц, поэтому говорят о задании с ее помощью квантового состояния.

Согласно статистической интерпретации волн де Бройля, вероятность локализации частицы определяется интенсивностью волны де Бройля, так что вероятность обнаружения частицы в малом объеме  $dV$  в окрестности точки  $\vec{r}$  в момент времени  $t$  равна

$$dW(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (4.13)$$

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

$$dW(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)dV . \quad (4.14)$$

Для плоской волны де Бройля (4.2)

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

то есть равновероятно обнаружить свободную частицу в любом месте пространства.

Величину

$$\frac{dW}{dV} = \Psi^* \Psi \quad (4.15)$$

называют *плотностью вероятности*. Вероятность найти частицу в момент времени  $t$  в конечном объеме  $V$ , согласно теореме сложения вероятностей, равна

$$W(V, t) = \int_V dW = \int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV . \quad (4.16)$$

Если в (4.16) произвести интегрирование в бесконечных пределах, то будет получена полная вероятность обнаружения частицы в момент времени  $t$  где-нибудь в пространстве. Это – вероятность достоверного события, поэтому

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (4.17)$$

Условие (4.17) называют *условием нормировки*, а  $\Psi$  - функцию, удовлетворяющую ему, – *нормированной*.

Подчеркнем еще раз, что для частицы, движущейся в силовом поле, в качестве  $\Psi(\vec{r}, t)$  выступает функция более сложного вида, чем плоская волна де Бройля (4.2).

Так как  $\Psi$  - функция комплексна, то ее можно представить в виде

$$\Psi(\vec{r}, t) = |\Psi(x, y, z, t)| e^{i\alpha(x, y, z, t)} ,$$

где  $|\Psi(x, y, z, t)|$  - модуль  $\Psi$  - функции, а  $e^{i\alpha(x, y, z, t)}$  - фазовый множитель, в котором  $\alpha$  - любое вещественное число. Из

совместного рассмотрения этого выражения и (4.13) ясно, что нормированная волновая функция определена неоднозначно, а лишь с точностью до постоянного множителя  $e^{i\alpha}$ . Отмеченная неоднозначность принципиальная и не может быть устранена; однако она несущественна, так как не отражается ни на каких физических результатах. Действительно, умножение функции  $\Psi(\vec{r}, t)$  на экспоненту  $e^{i\alpha}$  изменяет фазу комплексной функции  $\Psi(x, y, z, t)$ , но не ее модуль, через который определяют вероятность получения в эксперименте того или иного значения физической величины.

Волновую функцию частицы, движущейся в потенциальном поле, можно представить волновым пакетом. Если при движении частицы вдоль оси  $OX$  длина волнового пакета равна  $\Delta x$ , то волновые числа  $k_x$ , необходимые для его образования, не могут занимать сколь угодно узкий интервал  $\Delta k_x$ . Минимальная ширина интервала должна удовлетворять соотношению

$$\Delta x \Delta k_x \geq 2\pi$$

или, после умножения на  $\hbar$ ,

$$\Delta x \Delta p_x \geq h. \quad (4.18)$$

Аналогичные соотношения выполняются и для волновых пакетов, распространяющихся вдоль осей  $OY$  и  $OZ$ :

$$\Delta y \Delta p_y \geq h, \quad (4.19)$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq h.$$

Соотношения (4.18), (4.19) называют *соотношениями неопределенностей Гейзенберга* (или *принципом неопределенности*). Согласно этому фундаментальному положению квантовой теории, любая физическая система не может находиться в состояниях, в которых координаты ее центра инерции и импульс одновременно принимают вполне определенные, точные значения.

Соотношения, аналогичные записанным, должны выполняться для любой пары так называемых канонически

сопряженных величин. Содержащейся в соотношениях неопределенностей постоянной Планка  $h$  устанавливается предел в точности одновременного измерения таких величин. При этом неопределенность в измерениях связана не с несовершенством экспериментальной техники, а с объективными (волновыми) свойствами частиц материи.

Другим важным моментом в рассмотрении состояний микрочастиц является воздействие прибора на микрообъект. В любом процессе измерения физические параметры состояния микросистемы изменяются; нижний предел этого изменения также устанавливается соотношением неопределенностей.

Ввиду малости  $\hbar$  по сравнению с макроскопическими величинами той же размерности действия соотношения неопределенностей существенны в основном для явлений атомных и меньших масштабов и не проявляются в опытах с макроскопическими телами.

Соотношения неопределенностей, впервые полученные в 1927 году немецким физиком В. Гейзенбергом, явились важным этапом в выяснении закономерностей внутриатомных явлений и построении квантовой механики.

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. Поэтому результаты экспериментов по измерению, например, координаты носят вероятностный характер. Это означает, что при проведении серии одинаковых экспериментов над одинаковыми системами (то есть при воспроизведении одинаковых физических условий) получаются каждый раз разные результаты. Однако некоторые значения измеряемой величины будут более вероятными, чем другие, и будут появляться чаще. Чаще всего будут получаться те значения координаты, которые близки к значению, определяющему положение максимума волновой функции. Если максимум выражен четко (волновая функция представляет собой узкий волновой пакет), то частица в основном находится вблизи

этого максимума. Тем не менее некоторый разброс в значениях координаты (неопределенность порядка полуширины максимума) неизбежен. То же относится и к измерению импульса.

В атомных системах величина  $\Delta x \Delta p_x$  по порядку величины равна площади орбиты, по которой, в соответствии с теорией Бора-Зоммерфельда, движется частица в фазовой плоскости. В этом можно убедиться, выражая площадь орбиты через фазовый интеграл  $\int p dq$ . При этом получится, что квантовое число  $n$  (смотри лекцию 3) удовлетворяет условию

$$\Delta x \Delta p_x = n \hbar .$$

В отличие от теории Бора, где имеет место равенство  $v/c = \alpha c$  (здесь  $v$  - скорость электрона на первой боровской орбите в атоме водорода,  $c$  - скорость света в вакууме,  $\alpha = \gamma \frac{e^2}{\hbar c}$ ), в рассматриваемом случае в стационарных состояниях средний импульс определяется размерами системы в координатном пространстве, а отношение  $v/c$  составляет  $\alpha c$  лишь по порядку величины. Таким образом, применяя координаты и импульс для описания микроскопических систем, необходимо в интерпретацию этих понятий ввести квантовые поправки. Такой поправкой и являются соотношения неопределенностей.

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

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar . \quad (4.20)$$

Если система находится в стационарном состоянии, то из соотношения неопределенностей следует, что энергию системы даже в этом состоянии можно измерить лишь с точностью, не превышающей  $\hbar / \Delta t$ , где  $\Delta t$  - длительность процесса измерения. Соотношение (4.20) справедливо также, если под  $\Delta E$  понимать неопределенность значения энергии нестационарного состояния замкнутой системы, а под  $\Delta t$  - характерное время, в течение

которого существенно меняются средние значения физических величин в этой системе.

Из соотношения неопределенностей (4.20) следуют важные выводы относительно возбужденных состояний атомов, молекул, ядер. Такие состояния нестабильны, и энергии соответствующих им уровней не могут быть строго определенными, то есть энергетические уровни обладают некоторой *естественной шириной*  $\Delta E \approx \hbar / \Delta t$ , где  $\Delta t$  - время жизни возбужденного состояния. Другим примером служит альфа-распад радиоактивного ядра. Энергетический разброс испускаемых  $\alpha$ -частиц связан с временем жизни  $\tau$  такого ядра соотношением<sup>1</sup>  $\Delta E \approx \hbar / \tau$ .

Из соотношений неопределенностей следует вывод о том, что в квантовой механике теряет смысл деление полной энергии  $E$  на кинетическую и потенциальную. Действительно, одна из них зависит от импульсов, а другая – от координат. Эти же переменные не могут одновременно иметь определенные значения. Энергия  $E$  должна определяться и измеряться лишь как полная энергия, без деления на кинетическую и потенциальную.

## **Раздел 2 Теоретические основы квантовомеханического описания атомных систем**

---

<sup>1</sup> Для нормального состояния атома  $\Delta t \rightarrow \infty$ , а энергия имеет вполне определенное значение, то есть  $\Delta E = 0$ . Для нестабильной частицы  $\Delta t \approx 10^{-20}$  с, и об определенном значении ее энергии говорить не приходится. Если время жизни атома в возбужденном 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.

## Лекция 5

### **Основное уравнение квантовой механики**

- 1 Характеристика состояния квантово-механической системы при помощи волновой функции.*
- 2 Нестационарное и стационарное уравнения Шредингера.*
- 3 Требования, предъявляемые к решениям уравнения Шредингера.*
- 4 Соотношения неопределенностей Гейзенберга.*

Полное описание состояния физической системы в классической механике осуществляется заданием в данный момент времени всех ее координат и скоростей (импульсов). Уравнения движения по этим начальным данным 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 условия 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. Представления классической физики приводят к мысли о возможности не только абсолютного, но и исчерпывающего описания движения системы. При этом исчерпывающее описание состояния (“самого по себе”) предполагается достижимым в результате полной детализации наблюдений.

В квантовой механике такое описание принципиально невозможно, поскольку точное измерение одновременно допускается не для всех физических величин, а лишь для тех, которые не связаны соотношениями неопределенностей (смотри лекцию 4).

В квантовой механике физическим величинам ставятся в соответствие операторы.<sup>1</sup> Все соотношения между механическими величинами в квантовой теории могут быть выражены на языке операторов определенного класса.

Квантовомеханическое описание движения частицы базируется на следующих постулатах:

1. Состояние движения частицы описывается волновой функцией  $\Psi(\vec{r}, t)$  ( $\Psi$ -функцией).

2. Каждая динамическая переменная представляется *линейным эрмитовым оператором*. Поскольку при измерении физической величины в любом состоянии должно получаться одно из собственных значений оператора этой величины, необходимо, чтобы произвольная волновая функция могла быть представлена в виде линейной комбинации собственных функций  $\Psi_n$  оператора этой физической величины; иначе говоря, совокупность собственных функций должна представлять полную систему.

3. В квантовой механике особый интерес представляют состояния, в которых частица характеризуется определенными

---

<sup>1</sup> *Оператором* называется правило, с помощью которого каждой функции из некоторого множества функций сопоставляется функция из того же или другого множества. Оператор  $\hat{A}$  называется *линейным*, если для любых двух функций  $u$  и  $v$  из рассматриваемого класса функций и для любых постоянных чисел  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  выполняется равенство  $\hat{A}(\alpha_1 u + \alpha_2 v) = \alpha_1 \hat{A}u + \alpha_2 \hat{A}v$ . Так как измеряемые физические величины всегда принимают вещественные значения, то им соответствуют операторы, называемые эрмитовыми. Оператор  $\hat{A}$  называется *эрмитовым (самосопряженным)*, если для любых двух функций  $u$  и  $v$

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

где интегрирование производится по всей области изменения независимых переменных.



(конкретными) значениями физических величин. Каждое из таких состояний называется *собственным* состоянием данной частицы, а указанные значения величин – *собственными значениями физических величин* (или их операторов).  $\Psi$ -функция, описывающая собственное состояние, является решением уравнения для собственного состояния

$$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n. \quad (5.1)$$

4. При этом  $\Psi$ -функция, называемая *собственной функцией* оператора  $\hat{A}$ , определяется функциями  $\Psi_n$ . При измерении получается одно из *собственных значений*  $a_n$  оператора этой величины. *Плотность вероятности*, с которой при измерении будет получено значение физической величины, равное  $a_n$ , определяется величиной  $|C_n|^2$ . Собственные функции, описывающие различные состояния, ортогональны друг другу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n \Psi_m^* d^3\vec{r} = 0. \quad (5.2)$$

5. Совокупность собственных значений оператора (спектр значений) должен совпадать с совокупностью наблюдаемых значений физической величины.

6. Если два оператора  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  коммутируют, то они имеют общие собственные функции.<sup>1</sup> Справедливо и обратное утверждение: если операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  имеют общую полную систему собственных функций, то они коммутируют. Следствием из этого положения является утверждение: если операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  коммутируют, то одновременно могут быть определены точные значения этих физических величин.

---

<sup>1</sup> Операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  называют коммутирующими, если выполняется условие:  $\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{B}\hat{A}\Psi$ , или  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$ .

7. Соотношения, имеющие место для значений физических величин в классической механике, справедливы в квантовой механике для операторов и средних значений этих физических величин.

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

При рассмотрении состояний движения микрочастиц, обладающих наряду с корпускулярными и волновыми свойствами, важным шагом было сформулировать столь же универсальное уравнение, как уравнение Ньютона в классической механике, пригодное для описания любых задач волновой (квантовой) механики. Основной задачей квантовой механики является отыскание функции состояний и связанных с ними физических следствий в самых разнообразных условиях.

Такое уравнение должно удовлетворять следующим требованиям:

1. Оно должно быть универсальным в том смысле, что состояние частицы в любых физических условиях должно описываться  $\Psi$ -функцией, являющейся решением этого уравнения.

2. В общем случае это уравнение должно представлять собой дифференциальное уравнение в частных производных по координатам и времени, так как оно должно описывать состояния движения частиц во времени и в пространстве.

3. В нерелятивистском приближении оно должно быть совместно с уравнением

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

выражающим полную энергию  $E$  частицы массы  $m$  через ее кинетическую ( $p^2 / 2m$ ) и потенциальную ( $U$ ) энергию.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Это условие вытекает из того факта, что в известных условиях микрочастица будет вести себя как классическая частица.

4. Уравнение должно быть линейным по  $\Psi(\vec{r}, t)$ . Это требование означает, что если  $\Psi_1(\vec{r}, t)$  и  $\Psi_2(\vec{r}, t)$  представляют собой различные решения уравнения с данной потенциальной энергией, то любая линейная комбинация этих решений

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n \Psi_n(\vec{r}, t) \quad (5.3)$$

также является его решением.<sup>1</sup>

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(\vec{r}, t). \quad (5.4)$$

Здесь  $\Delta = \vec{\nabla}^2$  - оператор Лапласа,  $U(\vec{r}, t)$  - потенциальная энергия. Уравнение (5.4) называют *общим* или *временным уравнением Шрёдингера*. Оно является основным уравнением квантовой механики и выражает *принцип причинности* в квантовой механике, так как описывает изменение  $\Psi$ -функции с течением времени.

Отметим, что уравнение Шрёдингера *постулируется*, а его справедливость доказывается экспериментально.

В отсутствие силовых полей (для свободной частицы) уравнение Шрёдингера (5.4) принимает вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi. \quad (5.5)$$

Особое значение в квантовой механике имеют *стационарные состояния*. Для таких состояний  $\Psi$ -функция может быть представлена выражением

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{-i\omega t}, \quad (5.6)$$

а уравнение (5.4) для них принимает вид:

---

<sup>1</sup> Это утверждение составляет содержание одного из основных положений квантовой механики - *принципа суперпозиции состояний*.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, t) \right] \Psi = E\Psi, \quad (5.7)$$

где  $E$  - энергия системы в стационарном состоянии.

Шрёдингер показал, что уравнение (5.7) полностью решает проблему определения энергии системы. Необходимо только на решения  $\Psi(\vec{r})$  уравнения Шрёдингера наложить некоторые естественные условия, вытекающие из физического смысла  $|\Psi|^2$ , называемые *стандартными условиями*.

Стандартные условия при решении квантовомеханических задач состоят в следующих требованиях к  $\Psi$ -функции:

- $\Psi$ -функция состояния должна быть конечной во всей области пространства;
- она должна быть непрерывной функцией во всей области пространства;
- первые производные  $\Psi$ -функции по координатам должны быть непрерывными во всей области пространства;
- функция состояния должна быть однозначной функцией циклических координат.

Уравнение Шрёдингера имеет решения  $\Psi(\vec{r})$ , удовлетворяющие указанным требованиям, лишь при некоторых значениях энергии  $E_1, E_2 \dots E_n \dots$ . Значения энергии, при которых уравнение Шрёдингера имеет решения  $\Psi(\vec{r})$  с обозначенными свойствами, называются *собственными значениями*, а функции  $\Psi_1, \Psi_2 \dots \Psi_n \dots$ , в отсутствие вырождения являющиеся решениями уравнения Шрёдингера при  $E = E_1, E_2 \dots E_n \dots$ , - *собственными функциями*.

Совокупность всех собственных значений энергии, которые отвечают уравнению Шрёдингера, составляет *спектр энергий* микрочастицы. Спектр собственных значений может быть дискретным, непрерывным или сочетать в себе участки того и другого вида.

Знание полного набора функций  $\Psi_n(\vec{r})$  позволяет вычислить все измеримые характеристики квантовой системы.

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

Уравнение Шрёдингера удовлетворяет *принципу соответствия* и в предельном случае, когда длины волн де Бройля значительно меньше размеров, характерных для рассматриваемого движения, позволяет описать движение частиц по законам классической механики. Переход от уравнения Шрёдингера к уравнениям классической механики, описывающей движения частиц по траекториям, подобен переходу от волновой оптики к геометрической. Аналогия между классической механикой и геометрической оптикой (*оптико-механическая аналогия*) сыграла важную роль в установлении уравнения Шрёдингера.

Для того, чтобы описать состояние движения частицы в  $f$ -мерном пространстве методами классической механики, необходимо воспользоваться набором из  $2f$  переменных ( $f$  координат и  $f$  импульсов). Из вышеизложенного следует, что в квантовой механике для описания состояния движения частиц, в соответствии с принципом неопределенности, нельзя пользоваться одновременно всеми теми переменными, которые используют при описании движения в классической механике. Следовательно, в квантовой механике состояние движения характеризуется меньшим числом переменных и описание является менее подробным, чем в классической физике.

Из постулата 6 следует, что физические величины, операторы которых между собой коммутируют, могут быть одновременно точно измерены.

Выберем все независимые физические величины, операторы которых коммутируют между собой. Их совокупность дает полное квантовомеханическое описание и составляет *полный набор* величин в квантовой механике, хотя в классической

механике для полного описания движения необходимо пользоваться одновременно с этими величинами также и другими. В квантовой механике *полный набор* представляет собой набор таких величин, который *достаточен для определения волновой функции*.

Выбрав в качестве полного набора величин некоторые конкретные величины (например, в числе прочих - координаты), мы исключаем из рассмотрения другие (в данном случае в числе прочих – импульсы), операторы которых не коммутируют с ними и, следовательно, не могут входить в тот же самый полный набор. Однако эти же величины могут входить в другой полный набор, которым также можно пользоваться для описания движения. В частности, можно пользоваться координатами и временем - тогда получим описание системы, рассматриваемой в пространстве и времени; если же прибегнуть к импульсно-энергетическим переменным, то получится описание, в котором как бы теряется связь с пространством и временем. Ситуация такова: либо выбирается один полный набор величин, и тогда при рассмотрении физического явления принципиально нельзя учесть особенности, связанные с величинами, не входящими в рассматриваемый набор; либо выбирается другой полный набор величин, и тогда теряется то, что связано с величинами первого набора. В этом и состоит суть *принципа дополнительности*.

Различные подходы к изучению и использованию явлений не исключают, а дополняют друг друга.

## Лекция 6

### **Средние значения и операторы физических величин**

- 1 *Средние значения физических величин.*
- 2 *Операторы основных физических величин.*
- 3 *Собственные функции и собственные значения операторов физических величин.*
- 4 *Правила отбора для переходов между состояниями.*

Рассмотрим, как найти вид операторов для физических величин, наиболее важных с точки зрения описания состояния квантовомеханической системы. В качестве полезных руководящих идей воспользуемся постулатами квантовой механики, сформулированными в предыдущей лекции.

Вид оператора для конкретной физической величины зависит от выбора независимых переменных в функциях, к которым он применяется. В качестве независимых переменных можно брать только такие величины, операторы которых между собой коммутируют.

Поскольку квантовомеханическое описание состояния частицы носит статистический (вероятностный) характер, особое значение имеют средние значения физических величин. В стационарном состоянии не зависят от времени оператор физической величины, его собственные значения и распределение вероятностей для значения рассматриваемой величины. Постоянно и среднее значение величины. Рассмотрим правила определения средних значений и явного вида операторов физических величин, которые необходимы для описания состояний электрона в атоме и атомной системы как целого.

Среднее значение величины  $A$  из достаточно большого числа измерений  $n$  определяется следующим образом:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{k=1}^n A_k}{n}. \quad (6.1)$$

В теории вероятностей среднее значение величины  $A$ , принимающей значения  $A_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ) с вероятностями  $W_k$ , находят по формуле

$$\langle A \rangle = \sum_k A_k W_k \quad (6.2)$$

Как было указано выше (смотри формулу (5.6)), стационарное состояние частицы в квантовой механике описывается функцией  $\Psi = \Psi(\vec{r}) \cdot e^{i\omega \cdot t}$ . То есть плотность вероятности обнаружить

частицу в окрестности точки  $\vec{r}$  определяется ее координатной частью:

$$W = |\Psi|^2 = |\Psi(\vec{r})|^2.$$

Воспользуемся формулой (6.2) и определим среднее значение координаты частицы  $x$  в одномерном случае.

$$\langle x \rangle = \sum_k x_k W_k.$$

Учитывая, что в представлении Шредингера координате  $x$ , а также ее функциям  $f(x)$  сопоставляется оператор умножения ( $\hat{x}$  и  $\hat{f}(x)$ , соответственно), можно записать, переходя к пределу,

$$\langle x \rangle = \int x \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \int \Psi^*(x) \cdot \hat{x} \cdot \Psi(x) dx. \quad (6.3)$$

Этот результат можно обобщить на случай любой координаты  $q_k$ , а также любой функции от пространственных координат:

$$\langle q_k \rangle = \int \Psi^*(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_f) \cdot \hat{q}_k \Psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_f) d\tau, \quad (6.4)$$

где  $d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_f$  - элементарный объем в  $f$  - мерном пространстве.

Среднее значение физической величины, являющейся функцией координат, определяется аналогичным образом

$$\begin{aligned} \langle F(q_k) \rangle &= \\ &= \int \Psi^*(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_f) \cdot \hat{F}(q_k) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_f) d\tau \end{aligned} \quad (6.5)$$

Обратимся к нахождению правила для определения среднего значения импульса частицы  $\vec{p}$ . В простейшем одномерном случае по аналогии с (6.3) можно записать:

$$\langle p_x \rangle = \int C^*(p_x) \cdot \hat{p}_x C(p_x) dp_x, \quad (6.6)$$



где  $C^*(p_x)C(p_x)$  - плотность вероятности того, что частица имеет значение импульса  $p_x$ , а интегрирование проводится по всему импульсному пространству. Но поскольку функция  $C(p_x)$  нам неизвестна, необходимо перейти от импульсного пространства к координатному, в котором плотность вероятности определяется функцией состояния, являющейся решением известного нам уравнения Шредингера. Для этого воспользуемся преобразованием Фурье, и выражение (6.6) примет вид:

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi^*(x) (-i\hbar \frac{d}{dx}) \Psi(x) dx = \int \Psi^*(x) \cdot \hat{p}_x \cdot \Psi(x) dx, \quad (6.7)$$

где

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (6.8)$$

оператор импульса частицы в одномерном пространстве.

Обобщение на случай любого импульса а также любой функции канонических координат и импульсов дает следующее выражение:

$$\begin{aligned} \langle F(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \rangle &= \\ &= \int \Psi^*(q_1, q_2, \dots, q_f) \cdot \hat{F} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_f) \cdot d\tau \end{aligned} \quad (6.9)$$

Здесь

$$\hat{F} = \hat{F}(q_1, q_2, \dots, q_f, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_f}) \quad - \text{ оператор}$$

функции  $F$ ,

$d\tau = dq_1 \cdot dq_2 \cdot \dots \cdot dq_f$  - элементарный объем в  $f$  - мерном пространстве.

Это правило может быть обобщено: среднее значение физической величины, представленной оператором  $\hat{A}$ , в состоянии, характеризуемом функцией  $\Psi$ , определяется формулой

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dV. \quad (6.10)$$

Таким образом, для вычисления среднего значения физической величины достаточно знать  $\Psi$ -функцию состояния частицы и явный вид изобраающего эту величину оператора.

Воспользуемся формулой (6.8) и, перейдя к трехмерному пространству, найдем, что

$$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z},$$

и оператор импульса в трехмерном пространстве имеет вид:

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \left( \vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \vec{\nabla}, \quad (6.11)$$

где  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  - орты декартовой системы координат.

Определим вид оператора Гамильтона  $\hat{H}$ . В классической физике функцией Гамильтона называется функция полной энергии, выраженная через импульсы и координаты частиц. Для частицы массы  $m$  в нерелятивистском приближении полная энергия равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}). \quad (6.12)$$

В квантовой механике функции Гамильтона должен соответствовать оператор, вид которого определяется в соответствии с постулатом 7 (смотри лекцию 5) следующим образом:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}). \quad (6.13)$$

После подстановки в (6.13) вместо импульса  $\vec{p}$  его оператора (6.11), получим:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U(\vec{r}). \quad (6.14)$$

Явный вид оператора Гамильтона зависит от решаемой задачи, содержание которой конкретизирует вид функции  $U(\vec{r})$ .

Наряду с энергией важнейшей характеристикой движения электрона относительно ядра в атоме является орбитальный момент импульса. В классической механике момент импульса частицы определяется как векторное произведение радиус-вектора частицы  $\vec{r}$  на ее импульс  $\vec{p}$ :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p},$$

или в проекциях на оси координат:

$$L_x = yp_z - zp_y,$$

$$L_y = zp_x - xp_z,$$

$$L_z = xp_y - yp_x.$$

В квантовой механике проекциям момента импульса  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  ставятся в соответствие операторы

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (6.15)$$

В сферических координатах выражениям (6.15) соответствуют

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}.\end{aligned}\quad (6.16)$$

Собственные функции оператора  $\hat{L}_z$  определяются из уравнения

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi(\varphi)}{\partial\varphi} = L_z\Psi(\varphi)$$

и имеют вид:

$$\Psi(\varphi) = A\exp\left(\frac{i}{\hbar}L_z\varphi\right).\quad (6.17)$$

Из требования однозначности функции  $\Psi(\varphi)$  следует, что она должна быть периодической с периодом  $2\pi$ . Тогда

$$L_z = m_l\hbar, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots\quad (6.18)$$

Для операторов  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  выполняются следующие перестановочные (коммутационные) соотношения:

$$\begin{aligned}\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] &= i\hbar\hat{L}_z; & \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] &= i\hbar\hat{L}_x; & \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] &= i\hbar\hat{L}_y,\end{aligned}\quad (6.19)$$

из которых следует, что проекции орбитального момента

$L_i, L_j, L_k$  ( $i, j, k = x, y, z$ ) связаны соотношениями

неопределенностей вида

$$\Delta L_i \Delta L_j \geq \frac{1}{2} \left| \left[ \hat{L}_i, \hat{L}_j \right] \right| = \hbar \left| L_k \right|,$$

где  $\Delta L_i$  и  $\Delta L_j$  - неопределенности (дисперсии) измеряемых значений физических величин  $L_i$  и  $L_j$ .

Для оператора

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (6.20)$$

с учетом формулы (6.16) можно получить выражение

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \hat{\Lambda}, \quad (6.21)$$

в котором

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (6.22)$$

- оператор Лежандра.

Несложно убедиться, что оператор  $\hat{L}^2$  коммутирует с каждым из операторов  $\hat{L}_i$ :

$$\left[ \hat{L}^2, L_i \right] = 0; \quad i = x, y, z. \quad (6.23)$$

**Следовательно, собственные функции операторов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$  одинаковы и могут быть найдены из системы уравнений:**

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi), \quad (6.24)$$

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = L_z Y(\theta, \varphi),$$

записанных в сферической системе координат.

Собственные значения оператора  $\hat{L}^2$  определяются из уравнения (6.24) в виде

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (6.25)$$

При этом собственными функциями для операторов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$  являются сферические функции

$$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = N_{km_l} P_k^{m_l}(\cos \theta) e^{im_l \varphi}, \quad (6.26)$$

образующие полную систему ортонормированных функций (здесь  $P_k^{m_l}(\cos\theta)$  - присоединенный полином Лежандра,

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

Проанализируем выражения (6.18) и (6.25). При заданной величине модуля орбитального момента  $L$  его проекция  $L_z$  ограничена величиной  $L_{z\max} = \hbar l$ . Тогда  $-l \leq m_l \leq l$  и, следовательно, существует  $2l+1$  возможных значений  $L_z$ . Таким образом, квантовым числом  $l$ , которое называют *орбитальным квантовым числом*, определяется модуль орбитального механического момента, а числом  $m_l$ , называемым *магнитным квантовым числом*, - его проекции  $L_z$ , то есть возможные ориентации орбитального момента  $\vec{L}$  относительно выделенного направления:  $L_z/L = \cos\theta$  (смотри рисунок 6.1). Отношение  $L_z/L$  принимает дискретный (в отличие от классической механики) ряд значений. Этот факт получил название *пространственного квантования*.

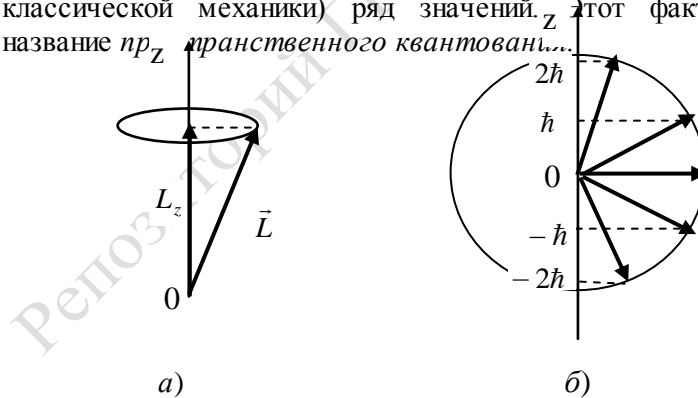


Рисунок 6.1 - Пространственное квантование орбитального момента импульса: а) прецессия вектора  $\vec{L}$  относительно оси z; б) квантование проекции орбитального момента импульса

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что магнитный момент атома не сводится лишь к магнитному орбитальному моменту (например, результаты изучения тонкой структуры спектров щелочных металлов, опыты Штерна и Герлаха). Для объяснения этих данных оказалось необходимым допустить существование *собственного механического момента* электрона – *спина*  $\vec{S}$  – и пропорционального ему *собственного магнитного момента*  $\vec{\mu}_S$ . Более подробное изложение вопроса о спиновом движении электрона будет дано в лекции 11.

Для оператора спинового момента, по аналогии с (6.19), должны выполняться соотношения:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z; \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x; \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y; \quad (6.27)$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0. \quad (6.28)$$

Из правил коммутации (6.27), (6.28) следуют условия квантования квадрата модуля спинового момента  $S^2$  и проекции спинового момента  $S_z$ :

$$S^2 = \hbar^2 s(s+1); \quad (6.29)$$

$$S_z = \hbar m_s, \quad (6.30)$$

где  $s$  – *спиновое квантовое число* (для электрона  $s = 1/2$ ),  $m_s$  – *квантовое число проекции спина* (для электрона  $m_s = \pm 1/2$ ).

Полный момент импульса электрона является суммой его орбитального и спинового моментов:  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ; для проекций на выбранную ось ( $i = x, y, z$ ) имеем  $J_i = L_i + S_i$ .

Операторы проекций полного момента и квадрат полного момента имеют вид:

$$\hat{J}_x = \hat{L}_x + \hat{S}_x; \quad \hat{J}_y = \hat{L}_y + \hat{S}_y; \quad \hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z; \quad (6.31)$$

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2.$$

Собственные значения операторов  $\hat{J}_z$  и  $\hat{J}^2$  соответственно определяются выражениями:

$$J_z = \hbar m_j, \quad (6.32)$$

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1); \quad (6.33)$$

при этом *внутреннее квантовое число*  $j$  электрона выражается через *орбитальное* ( $l$ ) и *спиновое* ( $s$ ) *квантовые числа* следующим образом:

$$j = |l \pm s|, \quad (6.34)$$

а возможные значения квантового числа  $m_j$  равны

$$m_j = j, j-1, \dots, -j, \quad (6.35)$$

то есть существует  $(2j+1)$  значений числа  $m_j$ , отвечающих различным ориентациям полного момента в пространстве. Таким образом, состояние частицы  $(2j+1)$ -кратно вырождено.

При квантово-механическом описании состояний атомных систем необходимо учитывать законы сохранения. Под законами сохранения понимают физические закономерности, согласно которым численные значения некоторых физических величин не изменяются со временем в любых процессах или в определенном классе процессов. Важнейшими законами сохранения, справедливыми для любых изолированных систем, являются законы сохранения энергии, импульса, момента импульса, электрического заряда. Кроме всеобщих, существуют законы сохранения, справедливые для ограниченных классов систем и явлений. Законы сохранения тесно связаны со свойствами симметрии физических систем. Так, сохранение энергии связано с однородностью времени, то есть с инвариантностью физических законов относительно изменения начала отсчета



времени. Сохранение импульса и момента импульса связано соответственно с однородностью пространства (инвариантность относительно пространственных сдвигов) и изотропностью пространства (инвариантность относительно вращений пространства). Поэтому проверка названных законов сохранения является одновременно проверкой соответствующих фундаментальных свойств пространства-времени.

Наиболее удобный математический аппарат для установления законов сохранения в квантовой механике дают *квантовые скобки Пуассона*

$$\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H}), \quad (6.36)$$

где  $\hat{H}$  - оператор Гамильтона,  $\hat{F}$  - оператор некоторой физической величины.

Условием сохранения во времени величины  $F$  является равенство нулю производной по времени от ее оператора:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] = 0. \quad (6.37)$$

Если оператор  $\hat{F}$  явно от времени не зависит, то

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}], \quad (6.38)$$

и, согласно (6.38), равенство нулю  $d\hat{F}/dt$  будет иметь место в случае, когда оператор  $\hat{F}$  коммутирует с гамильтонианом, то есть когда

$$(\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H}) = 0$$

Остановимся теперь на важнейших законах сохранения и вспомним некоторые частные ситуации, в которых они выполняются.

**Закон сохранения энергии.** Оператор Гамильтона может зависеть от времени или не зависеть от него. Для стационарных

состояний  $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ . Кроме того, очевидно, что  $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$ .

Следовательно,  $\frac{d\hat{H}}{dt} = 0$ , а  $\langle E \rangle = const$ .

Если функция состояния системы в стационарном поле является собственной для оператора Гамильтона, то энергия имеет определенное сохраняющееся значение (стационарные состояния). *Энергия микрочастицы в стационарном поле также сохраняется.*

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.** Операторы импульса и энергии свободной частицы не зависят от времени (смотри (6.8) и (6.14)); кроме того,  $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$ . 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.

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

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

В общем случае в силовом поле момент импульса не сохраняется, однако в квантовой механике, как и в классической, имеют место важные частные случаи. Например, сохраняется *момент импульса частицы, помещенной в сферически*

симметричное поле, если источник поля находится в начале системы координат.

Для замкнутой системы  $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$ , и поэтому момент импульса замкнутой системы сохраняется.

**Закон сохранения четности.**<sup>1</sup> Кроме однородности и изотропности, есть еще один вид симметрии пространства; он предполагает изменение знака всех трех координат:  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ . Этому преобразованию соответствует оператор инверсии  $\hat{P}$ .

Собственные значения  $P$  оператора  $\hat{P}$  найдем из условия

$$\hat{P}\Psi(\vec{r}) = P\Psi(\vec{r}). \quad (6.39)$$

Подействуем на (6.39) оператором  $\hat{P}$ :

$$\hat{P}^2\Psi(\vec{r}) = \hat{P}\hat{P}\Psi(\vec{r}) = \hat{P}\Psi(-\vec{r}) = \Psi(\vec{r}).$$

Итак,

$$\hat{P}^2\Psi(\vec{r}) = P^2\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}).$$

Отсюда следует, что  $P^2 = 1$  и собственные значения оператора инверсии (четности) есть  $P = \pm 1$ .

Если при инверсии координат

$$\hat{P}\Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r}), \quad (6.40)$$

то  $\Psi(\vec{r})$  описывает четное состояние; если имеет место равенство

$$\hat{P}\Psi(\vec{r}) = -\Psi(-\vec{r}), \quad (6.41)$$

то  $\Psi(\vec{r})$  описывает нечетное состояние.

Оператор инверсии не зависит от времени и коммутирует с гамильтонианом частицы, находящейся в стационарном

---

<sup>1</sup> Закон сохранения четности строго выполняется в процессах, протекающих за счет сильного взаимодействия, но нарушается в процессах слабого взаимодействия.

состоянии:  $\hat{H}\hat{P} = 0$ , следовательно, для стационарных состояний частицы четность сохраняется.

## Лекция 7

### **Простейшие одномерные задачи квантовой механики: частица в потенциальной яме**

1. Частица в бесконечно глубокой потенциальной яме: постановка задачи.
2. Алгоритм решения уравнения Шрёдингера для частицы 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. Исследование простых модельных систем позволяет более полно 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 для стационарных состояний могут быть найдены для некоторых видов оператора потенциальной энергии, который в координатном представлении изображается функцией координат

частицы. Простейшие решения относятся к системам, в которых потенциальная энергия постоянна во всем пространстве (свободное движение) либо 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 Шредингера 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 ее пределами. Термин «потенциальная яма» происходит от вида графика, изображающего зависимость потенциальной энергии  $U$  частицы в силовом поле от ее положения в пространстве (в случае одномерного движения – от координаты  $x$ ). Такая форма зависимости возникает в поле 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 имеет ширину  $a$  и заключена в интервале  $(0, a)$  (рисунок 7.1). 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  $x > a$  (область Ш). (7.1)

Найдем волновые функции и значения энергии, отвечающие возможным состояниям частицы в потенциальном поле (7.1).

Частица не может выйти за пределы ямы. Так как вероятность нахождения частицы вне ямы равна нулю, то  $\Psi_1 = \Psi_3 = 0$ . Вследствие того, что волновая функция непрерывна на границах областей с разными значениями потенциальной энергии, справедливы равенства:

$$\Psi_2(x=0) = 0 \quad \text{и} \quad \Psi_2(x=a) = 0. \quad (7.2)$$

Уравнения (7.2) выражают *граничные условия*.

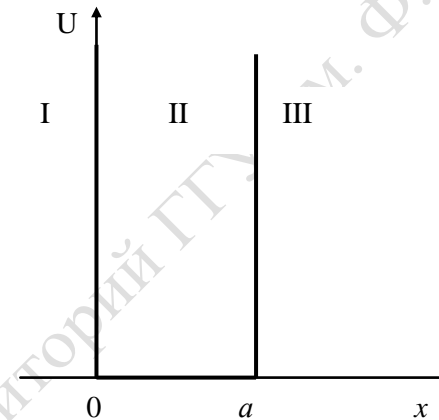


Рисунок 7.1 - Одномерная прямоугольная потенциальная яма

**Из уравнения Шрёдингера для стационарных состояний**

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

в одномерном случае в области II, где  $U(x) = 0$ , для функции состояния  $\Psi_2 = \Psi$  получим

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

или

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \kappa^2\Psi = 0, \quad (7.3)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (7.4)$$

**Общим решением уравнения (7.3) является функция**

$$\Psi(x) = A \sin(\kappa x) + B \cos(\kappa x). \quad (7.5)$$

Проанализируем (7.5), воспользовавшись граничными условиями (7.2). Из условия  $\Psi(0) = 0$  следует, что  $B = 0$ , из условия  $\Psi(a) = 0$  вытекает, что

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

и 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 Шредингера в области II имеет вид:

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

Сопоставляя выражения (7.4) и (7.7), найдем возможные значения энергии частицы:

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

Выражение (7.9) является условием квантования энергии частицы. Из него 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. Волновая функция этого состояния, как следует из (7.8),

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

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

Из (7.10) видно, что с уменьшением ширины ямы  $a$  минимальная энергия  $E_1$  растет. Следовательно, уменьшение пространства локализации частиц неизбежно сопровождается возрастанием их энергии. Это одно из проявлений принципа неопределенностей.

С учетом того, что частица может находиться лишь внутри ямы, условие нормировки волновой функции  $\Psi(x)$  примет вид:

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

или, с учетом (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 найдем 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 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 нее, значения координаты  $x$  которых определяются из условия  $\sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = 0$ .

Рассмотрим теперь состояния частицы, находящейся в потенциальной яме, представленной на рисунке 7.2.

Силовое поле взаимодействия таково, что частица имеет в нем 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 частица не может проникнуть в область  $x \leq 0$  и, следовательно,  $\Psi(x \leq 0) = 0$ . Поэтому достаточно найти волновую функцию в областях  $I$  и  $II$  при  $x > 0$ , заметив, что  $\Psi(0) = 0$  из-за ее непрерывности (см. рисунок 7.2).

В области  $I$  уравнение Шрёдингера имеет вид:

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

где  $\kappa_I^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ;

(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 случаев 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  $\kappa_2^2 = \frac{2m(E - U)}{\hbar^2} > 0$ ,

а в области I по-прежнему справедливо уравнение (7.14).

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

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

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

Из граничного условия  $\Psi_I(0) = 0$  следует, что  $B_1 = 0$ .

Так как на границах потенциальной ямы должны быть непрерывны волновые функции  $\Psi_i(x)$  и их производные  $\Psi_i'(x)$  (здесь  $i = I, II$ ), то при  $x = a$  должны выполняться равенства:

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

$$\Psi_I'(a) = \Psi_{II}'(a). \quad (7.21)$$

Записав уравнения (7.20) и (7.21) с учетом (7.18) и (7.19) при  $B_1 = 0$ , 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 всегда удовлетворены (то есть при любом значении  $\kappa_1$ ). Поэтому если  $E > U_0$ , спектр энергии непрерывен и частица в своем движении не локализована в конечной области пространства (ее движение инфинитно).

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

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

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

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  $x > 0$  неограниченно растет, а функция состояния  $\Psi(x)$  должна быть везде конечной, необходимо в (7.26) положить  $D_2 = 0$ .

Воспользовавшись граничными условиями (7.20) и (7.21), получим:

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

$$A_1 \kappa_1 \cos(\kappa_1 a) = -k C_2 \exp(-ka). \quad (7.28)$$

**Разделив (7.28) на (7.27), найдем**

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

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

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

Корни уравнения (7.30) можно найти графическим путем, построив в координатных осях  $(z, y)$  прямые

$$z_1 = y \hbar / \sqrt{2ma^2 U_0}, \quad z_2 = -y \hbar / \sqrt{2ma^2 U_0} \quad \text{и} \quad \text{синусоиду}$$

$z = \sin y$  (смотри рисунок 7.3) и найдя точки пересечения синусоиды с прямыми. Для того, чтобы полученные графически решения удовлетворяли уравнению (7.29), необходимо выбирать только те из них, которые “падают” в область аргумента  $y$ , где  $\text{ctg } y < 0$ .

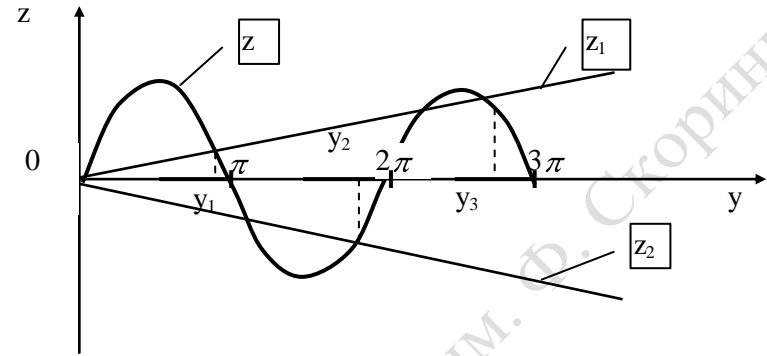


Рисунок 7.3 - К определению корней уравнения (7.30)

На рисунке 7.3 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  $z_2$ .

### Корням уравнения (7.30) соответствуют 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  $z_2$  (см. рисунок 7.3).

Таким образом, в потенциальной яме конечной глубины имеется конечное число собственных значений энергии. При этом уровни энергии частицы дискретны. Однако такая

дискретность уровней становится заметной лишь для систем, имеющих микроскопические размеры и массы. По порядку величины расстояние  $\Delta E$  между уровнями для частицы массы  $m$  в «глубокой» яме ширины  $a$  определяется величиной  $\Delta E \sim \hbar^2 / ma^2$ . Самый глубокий (основной) уровень энергии лежит выше дна потенциальной ямы.

Если глубина ямы  $U_0$  слишком мала, то может оказаться, что внутри ямы нет ни одного собственного значения энергии - нет стационарного движения частицы в конечной области.

В классической теории частица с энергией  $E < U_0$  не может из области  $I$  попасть в область  $II$ . В квантовой механике такой переход допускается. При  $x = a$  функция  $\Psi_2(x) \neq 0$  (см.(7.26)) и быстро убывает с возрастанием  $x$  в области  $x > a$ . Это означает, что вероятность проникновения частицы с энергией  $E < U_0$  в область  $x > a$  отлична от нуля.

Более близкой к реальности модельной задачей является гармонический осциллятор

В классической физике гармоническим осциллятором называют частицу, на которую действует сила, пропорциональная отклонению частицы от положения равновесия и направленная к нему. В положении равновесия потенциальная энергия минимальна ( $V(x=0) = 0$ ). В квантовой механике понятие силы не используется.

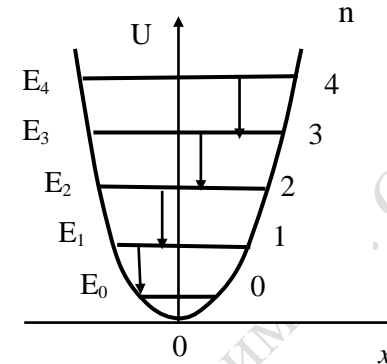
Пусть осциллятор одномерен и положению его равновесия соответствует точка  $x=0$ . Тогда потенциальная энергия осциллятора определяется функцией

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

где  $k$  - коэффициент упругости. Следовательно, в квантовой механике задачу об осцилляторе можно свести к проблеме частицы, движущейся в параболической потенциальной яме (смотри рисунок 7.4). В таком подходе уравнение Шрёдингера

для стационарных состояний одномерного осциллятора имеет вид:

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



В Рисунок 7.4 - Потенциальная яма для гармонического осциллятора

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

и преобразуем (7.33):

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

При условии  $\xi^2 \gg \lambda$  асимптотическое решение уравнения (7.35) имеет вид

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

Решение со знаком (+) следует отбросить как противоречащее требованию конечности волновой функции. Волновую функцию  $\Psi$  будем искать в виде

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

а функцию  $\nu(x)$  представим в виде ряда:

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

С использованием выражений (7.37) и (7.38) уравнение (7.35) приобретает вид:

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

Приравнявая нулю сумму коэффициентов при одинаковых степенях  $\xi$  в последнем уравнении, получаем следующие рекуррентные соотношения:

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

При  $k \rightarrow \infty$  получаем

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

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

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

Условие (7.41) с учетом (7.34) позволяет получить выражение для собственных значений энергии:

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

где  $n=0,1,2,\dots$

Из (7.42) следует, что спектр энергий гармонического осциллятора дискретен (т.е. энергия квантована) и

энергетические уровни эквидистантны (смотри рисунок 7.4). Кроме того, из выражения для энергии следует, что при  $n = 0$  осциллятор имеет минимальную (нулевую) энергию

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \neq 0, \text{ то есть осциллятор не может достичь дна ямы.}$$

Величина  $E_0$  - наименьшее значение энергии, совместимое с соотношением неопределенностей.

Волновая функция  $\Psi_n$ , принадлежащая собственному значению энергии  $E_n$ , выражается формулой:

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

где  $P_n(\xi)$  - полином Эрмита  $n$ -й степени,  $C_n$  - нормировочные коэффициенты.

Примером частиц, совершающих малые колебания, могут служить атомы и молекулы в твердом теле. Экспериментально удается доказать наличие нулевой энергии и нулевых колебаний атомов путем наблюдения рассеяния света кристаллами. Рассеяние света обусловлено колебаниями атомов. По мере уменьшения температуры амплитуда колебаний, согласно классической теории, должна неограниченно уменьшаться, а вместе с тем должно исчезать и рассеяние света. Между тем опыт показывает, что интенсивность рассеянного света по мере уменьшения температуры стремится к некоторому предельному значению, указывающему на то, что и при температуре абсолютного нуля колебания атома не прекращаются. Этот факт подтверждает наличие нулевых колебаний атомных систем.

Классический осциллятор колеблется с циклической частотой  $\omega = \sqrt{k/m}$ , где  $m$  - масса частицы, и излучает свет лишь с одной частотой  $\omega$ . Казалось бы, что в соответствии с правилом частот Бора в квантовом случае вследствие эквидистантности энергетических уровней возможно излучение со всевозможными кратными частотами  $N\omega$  ( $N$  - целое число). В



действительности этого не происходит. Возможность кратных частот исключается *правилами отбора* по *колебательному квантовому числу*  $n$ . Разрешенными являются лишь квантовые переходы, в которых это квантовое число изменяется на единицу (смотри рисунок 7.4):

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

В квантовой механике это правило выводится при расчете вероятностей переходов между стационарными состояниями осциллятора.

## Лекция 8

### Простейшие одномерные задачи квантовой механики:

#### прямоугольный потенциальный барьер

- 1 Частица на бесконечно широком потенциальном барьере: 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, туннельный эффект.

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 нее (рисунок 8.1). Потенциальный барьер соответствует силам отталкивания. В классической механике прохождение частицы через потенциальный барьер возможно лишь в том случае, если ее полная энергия  $E$  не меньше высоты  $U_0$  потенциального барьера. Если же частица обладает энергией меньшей, чем высота потенциального барьера, то она не проникает в область барьера. Таким образом, потенциальный барьер в классическом

представлении является как бы непроницаемой стенкой для частиц с энергией, меньшей высоты потенциального барьера.

Иначе обстоит дело в квантовой механике. Преодоление микрочастицей потенциального барьера в случае, когда ее полная энергия меньше высоты барьера, называется *туннельным эффектом*, или *туннелированием*. Аналогом этого эффекта в волновой оптике может служить проникновение волны внутрь отражающей среды (на расстояние порядка длины световой волны) в условиях, при которых в геометрической оптике происходит полное внутреннее отражение.

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

В областях  $I$  и  $III$  потенциальная энергия равна нулю:

$$U \quad (-\infty \leq x \leq 0) = 0;$$

В области  $II$  ( $0 < x < a$ ) потенциальная энергия  $U = U_0$ .

Именно эта область является потенциальным барьером.

Состояние движения частицы характеризуется коэффициентами отражения  $R$  и прохождения  $D$ , которые имеют смысл вероятности того, что частица останется в области пространства  $I$  (коэффициент  $R$ ) или перейдет в область  $III$  (коэффициент  $D$ ).

Рассмотрим случай, когда  $E < U_0$ , и найдем для частицы коэффициенты отражения  $R$  и прохождения  $D$ . Для этого необходимо решить одномерное стационарное уравнение Шрёдингера и найти функции состояния  $\Psi_I$ ,  $\Psi_{II}$  и  $\Psi_{III}$  в каждой из областей пространства  $I$ ,  $II$ ,  $III$ .

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

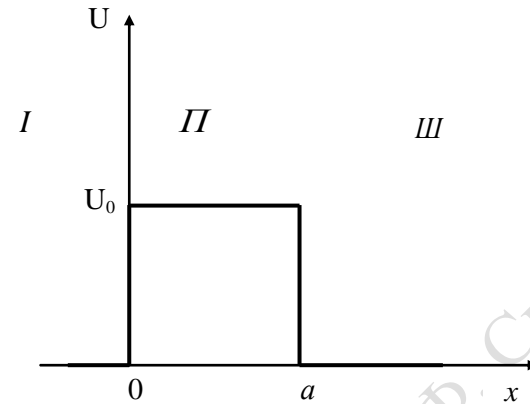


Рисунок 8.1 - Потенциальный барьер конечной ширины

Уравнение Шрёдингера для областей *I*, *II*, *III* соответственно имеет вид:

$$\frac{d^2\Psi_I}{dx^2} + \kappa_1^2\Psi_I = 0 \quad \kappa_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \equiv \kappa^2;$$

$$\frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} - \kappa_2^2\Psi_{II} = 0, \quad \kappa_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E); \quad (8.1)$$

$$\frac{d^2\Psi_{III}}{dx^2} + \kappa_3^2\Psi_{III} = 0, \quad \kappa_3^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \equiv \kappa^2.$$

Решение уравнения для области *I* имеет вид

$$\Psi_I = A_1 e^{i\kappa x} + B_1 e^{-i\kappa x}, \quad (8.2)$$

и описывает падающую волну де Бройля с амплитудой  $A_1$  и отраженную волну с амплитудой  $B_1$ . Решение в области *III*

содержит только прошедшую волну, распространяющуюся в положительном направлении оси  $x$  :

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

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 ее производной по координате в точках  $x=0$  и  $x=a$  найдем следующие соотношения между коэффициентами, содержащимися в выражениях (8.2) – (8.4):

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

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

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

$$\kappa_2(B_2 e^{\kappa_2 a} - A_2 e^{-\kappa_2 a}) = i\kappa A_3. \quad (8.8)$$

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

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

Так как  $|1-in| = |1+in|$ , то из (8.9) и (8.10) следует, что  $|A_2| \gg |B_2|$ . Поэтому можно считать  $B_2 = 0$ . Решая систему уравнений (8.5) – (8.8), найдем

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

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

Таким образом, коэффициенты  $A_1$  и  $B_1$  оказались выраженными через неизвестный коэффициент  $A_3$ . Однако это не является препятствием для дальнейшего решения задачи. Дело в том, что, по определению, коэффициенты прохождения  $D$  и отражения  $R$  выражаются через плотности потоков падающих ( $j_0$ ), прошедших ( $j_{np}$ ) и отраженных ( $j_{omp}$ ) барьером частиц:

$$D = j_{np} / j_0; \quad (8.13)$$

$$R = j_{omp} / j_0. \quad (8.14)$$

Плотности потоков частиц пропорциональны интенсивностям соответствующих волн. Эти интенсивности определяются, в свою очередь, через квадраты амплитуд соответствующих частей волновых функций (8.2) – (8.4). Выполнив несложные вычисления с учетом выражений (8.11), (8.12), получим:

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

Коэффициент прохождения достигает величины, достаточной для экспериментального определения, когда выполняется условие  $\frac{8ma\sqrt{U_0-E}}{\hbar} < 1$ . Это неравенство позволяет оценить ширину потенциальной ямы, при которой туннельный эффект является существенным. Так, для электрона ( $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг) при

$U_0 - E \approx 1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$  туннельный эффект экспериментально наблюдаем при  $a \approx 10^{-10} \text{ м}$ , то есть при ширине потенциальной ямы, сравнимой с размерами атома.

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

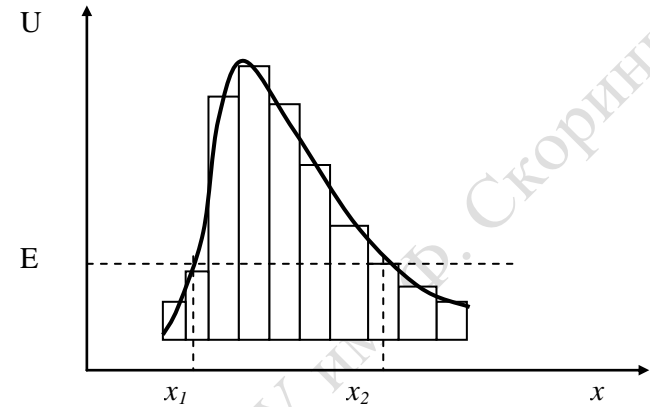


Рисунок 8.2 - Потенциальный барьер произвольной формы

прямоугольных потенциальных барьеров. Коэффициент прохождения такого барьера в этом случае приблизительно равен произведению коэффициентов прохождения через все прямоугольные потенциальные барьеры, которыми он моделируется. Числовой множитель перед экспонентой в (8.15) при плавном изменении потенциальной энергии является медленно меняющейся функцией. Таким образом, для потенциального барьера  $U(x)$  произвольной формы коэффициент прозрачности определяется

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m [U(x) - E]} dx \right\}. \quad (8.16)$$

Описанные в данном разделе особенности поведения частиц связаны с их корпускулярно-волновой природой. Туннельный

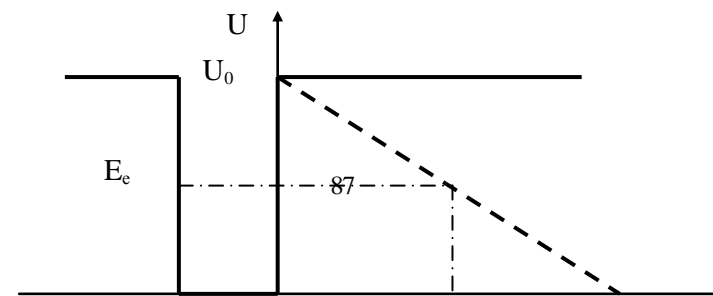
эффект существен лишь для систем, имеющих микроскопические размеры и массы. Чем уже потенциальный барьер и чем меньше разность  $U_0 - E$ , тем больше вероятность прохождения частицы через барьер.

Примером проявления туннельного эффекта в атомной физике могут служить автоионизация атома в сильном электрическом поле и ионизация атома в поле сильной электромагнитной волны.

Туннельный эффект лежит в основе альфа-распада радиоактивных ядер. Без туннельного эффекта было бы невозможно протекание термоядерных реакций: кулоновский потенциальный барьер, препятствующий необходимому для синтеза сближению ядер-реактивов, преодолевается частично благодаря высокой скорости (высокой температуре) таких ядер, а частично - благодаря туннельному эффекту.

Особенно многочисленны проявления туннельного эффекта в физике твердого тела. Туннельным эффектом объясняется холодная эмиссия электронов из металла. Электроны удерживаются внутри металла силами притяжения, и для удаления электрона из металла необходимо совершить определенную работу. Это означает, что потенциальная энергия электрона вне металла больше, чем внутри него, причем на границе металл – вакуум потенциальная энергия резко возрастает. Если вблизи поверхности металла создано электрическое поле с напряженностью порядка  $10^8$  В/м, электроны покидают поверхность металла. Это явление называется холодной эмиссией.

Классическая физика не может объяснить это явление: электрическое поле в металл не проникает и изменяет потенциальную энергию лишь вне металла (штриховая линия на рисунке 8.3). Для того, чтобы покинуть металл, электроны должны преодолеть потенциальный барьер.



Поскольку их энергия  $E_e$  меньше высоты барьера  $U_0$ , то с классической точки зрения электроны не могут выйти за пределы поверхности. В соответствии с квантовой механикой коэффициент прохождения электронов через барьер определяется интегралом

$$I = \frac{2}{\hbar} \int_0^{x_2} \sqrt{2m[U(x) - E_e]} dx$$

здесь  $U(x) = U_0 - e\mathcal{E}x$  (где  $\mathcal{E}$  - напряженность электрического поля),  $U(x_2) = E_e$ ). Тогда значение интеграла определяется следующим образом:

$$I = \frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar} (U_0 - E_e)^{3/2} = \frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}},$$

где  $\mathcal{E}_0 = \frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar} (U_0 - E_e)^{3/2} \approx 10^8$  В/м. Так как ток эмиссии пропорционален коэффициенту прохождения барьера, то в соответствии с формулой (8.16) зависимость плотности тока эмиссии от напряженности электрического поля  $\mathcal{E}$  должна иметь вид:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}}\right).$$

Такая зависимость хорошо подтверждается экспериментом.



Кроме холодной, или автоэлектронной, эмиссии, проявлениями туннельного эффекта в физике твердого тела являются также явления в контактном слое на границе двух полупроводников, эффект Джозефсона<sup>1</sup> и другие явления.

### **Раздел 3 Квантовомеханическое описание состояний водородоподобных систем**

#### **Лекция 9**

Уравнение Шредингера для радиальной функции водородоподобного атома

- 1 Решение уравнения Шредингера для радиальной функции водородоподобного атома.*
- 2 Нахождение собственных значений оператора энергии.*
- 3 Сравнительный анализ полученного решения.*
- 4 Спектр атома водорода.*

Решить стационарную квантовомеханическую задачу для системы частиц – значит решить для нее стационарное уравнение Шрёдингера. Решением являются собственные функции оператора Гамильтона, дающие информацию о плотности вероятности обнаружения частицы в любой точке пространства, а также 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

---

<sup>1</sup> Эффект Джозефсона состоит в протекании сверхпроводящего тока через тонкий слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника. 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 (см. приложение).

фундаментальное значение для атомной физики, так как решение общей задачи о движении электрона в многоэлектронном атоме использует в той или иной мере результаты, полученные для одноэлектронной системы.

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

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

(здесь  $m$  - масса электрона).

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

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

где  $\gamma = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  (в системе СИ),  $\gamma = 1$  (в системе СГС)

Так как функция  $U(\vec{r})$  сферически симметрична ( $U(\vec{r}) = U(r)$ ), то уравнение (9,1) целесообразно решать в сферических координатах, считая  $\Psi = \Psi(r, \theta, \varphi)$ . 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  $\hat{\Lambda}$  - оператор Лежандра (смотри (6.22), лекция 6),

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

После несложных преобразований уравнение (9.1) примет вид

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

Здесь использованы следующие обозначения:

$$k^2 = -2mE / \hbar^2. \quad (9.4)$$

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

Собственную функцию представим в виде:

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

и поставим перед собой задачу найти вид радиальной функции  $R(r) \equiv R$ , взяв в уравнении (9.3) лишь радиальную составляющую оператора Лапласа. Такая постановка задачи позволяет получить лишь часть решений для собственной функции, а именно, для состояний электрона с нулевым моментом импульса. Интерес к поставленной задаче обусловлен тем, что ее решение дает возможность получить полную информацию о спектре собственных значений энергии.

Получим одномерное стационарное уравнение Шредингера, имеющее вид

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R + k^2 R + \frac{\beta}{r} R = 0 \quad (9.7)$$

Для решения уравнения (9.7) сделаем замену

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

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

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

Простой анализ показывает, что при  $r \rightarrow \infty$  уравнение (9.9) имеет вид:

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

Общий вид решения этого уравнения хорошо известен:

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

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

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

Функция (9.12) применима *только* при  $r \rightarrow \infty$ . Для того, чтобы найти вид функции  $\chi(r)$ , при любых  $r$  удовлетворяющей стандартным требованиям, представим ее в виде:

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

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

$$\sum_p p(p-1)a_p r^{p-2} - 2\kappa \sum_p p a_p r^{p-1} + \beta \sum_p a_p r^{p-1} = 0 \quad (5.27)$$

$$(9.14)$$

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  $n \rightarrow \infty$  (то есть при бесконечно большом числе членов в нем). Тогда (9.16) переходит в формулу

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

Но выражение (9.17) есть не что иное, как рекуррентная формула ряда, в который разлагается функция  $e^{2\kappa r}$ . Следовательно, взяв бесконечно большое число членов ряда, получим функцию, 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 (9.13), при  $r \rightarrow \infty$  эта функция неограниченно растет.

Для того, чтобы радиальная функция  $R(r)$  оставалась конечной при любых  $r$ , необходимо, чтобы ряд обрывался, то есть переходил в сумму конечного числа членов. Оборвем ряд, например, на  $n$ -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 запишется в виде:

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

где  $\kappa_n$  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 (9.20) определяет возможные значения энергии

$$E_n = -\gamma^2 \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (9.22)$$

при которых радиальная функция имеет вид (9.19).

Формула (9.22) определяет дискретный спектр энергии для электрона в водородоподобном атоме, то есть выражает правило квантования энергии. При заданном значении  $n$ , называемом

главным квантовым числом, энергия электрона принимает конкретное значение, то есть имеем определенный энергетический уровень.

Видим, что выражение (9.22) полностью совпадает с формулой для полной энергии электрона на  $n$ -ой орбите в теории Бора для водородоподобных систем (смотри (3.11)). Для обсуждения спектральных закономерностей для рассматриваемых атомных систем удобно воспользоваться схемой энергетических уровней (смотри рисунок 3.1), изобразив на ней в соответствии с правилом частот Бора *разрешенные* переходы, то есть переходы, вероятность которых отлична от нуля. Правила, показывающие изменения квантовых чисел, соответствующие разрешенным переходам, называются *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:

$\Delta n$  - любое целое число.

В соответствии с этим правилом в спектрах излучения водородоподобных атомов на уровень с  $n = 1$  будут 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. (см. раздел 1).

Отметим следующее обстоятельство: если в теории Бора для получения формулы квантования энергии потребовалось предварительно *постулировать* правило квантования круговых орбит, решение уравнения Шредингера приводит к аналогичному, подтвержденному экспериментом, результату без каких либо дополнительных условий.

## Лекция 10

### Уравнение Шредингера для атома водорода в общем случае

1 Квантование момента импульса и проекции момента импульса электрона.

2 Пространственное квантование.

3 Решение уравнения Шредингера для атома водорода в общем случае.

4 Радиальное и угловое распределения электрона в атоме.

Рассмотрим решение уравнения Шредингера 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:

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

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

где  $\lambda$  - постоянная разделения. Явный вид оператора  $\hat{\Lambda}$  представлен формулой (6.22).

Проанализируем решение уравнения (10.4). Заметим, что (10.4) не содержит потенциальной энергии  $U(r)$ , следовательно, результаты его решения имеют универсальный характер и

описывают поведение частицы в любом сферически симметричном поле.

Уравнение (10.4) также решаем 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  $\Theta(\theta)$  и  $\Phi(\varphi)$  получаем следующие уравнения:

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

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left( \lambda - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0. \quad (10.5)$$

Общее решение уравнения (10.6) имеет вид:

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

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

$$\Phi(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im_l\varphi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (10.6)$$

Отметим, что решение (10.6) полностью совпадает с собственной функцией оператора  $\hat{L}_z$  (смотри (6.17), (6.18)).

Для решения уравнения (10.5) введем новую переменную  $\xi = \cos\theta$ , после чего вместо (10.5) получим уравнение

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

Функция  $\Theta(\cos\theta)$  удовлетворяет требованию непрерывности и конечности только при условии

$$\lambda = l(l+1), \quad (10.8)$$

где  $l = 0, 1, 2, \dots$



Решение уравнения (10.7) представляет собой, с точностью до нормирующего множителя, присоединенные полиномы Лежандра

$$\Theta(\theta) = P_l^{m_l}(\cos\theta). \quad (10.9)$$

При заданном значении  $l$  число  $m_l$  может принимать  $2l+1$  различных значений:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l. \quad (10.10)$$

С учетом (10.6) и (10.9) угловая функция  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  после нормировки имеет вид:

$$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-m_l)! 2l+1}{(l+m_l)! 4\pi}} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l\varphi}. \quad (10.11)$$

Как видно из (10.11), угловая функция определяется квантовыми числами  $l = 0, 1, 2, \dots$  и  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$  как параметрами.

Обратимся теперь к решению уравнения (10.3). С учетом (9.4) и (10.8) оно принимает вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E + \gamma \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0 \quad (5.17)$$

$$(10.12)$$

или

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E + \gamma \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0. \quad (10.13)$$

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. Добавка

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{L^2}{2mr^2}$$

возникает за счет действия центробежной силы (здесь  $L$  - модуль орбитального момента количества движения электрона; (смотри лекцию 6).

Зависимость  $U_l(r)$  и составляющих ее компонентов проанализируем, воспользовавшись их графическим изображением (рисунок 10.1).

Как видно из рисунка 10.1, при больших расстояниях  $r$  в  $U_l(r)$  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 (10.13) будем решать по той же логической схеме, что и в рассмотренном выше частном случае (смотри лекцию 9). Решение будем искать в виде

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-kr} \sum_p a_p r^p. \quad (10.14)$$

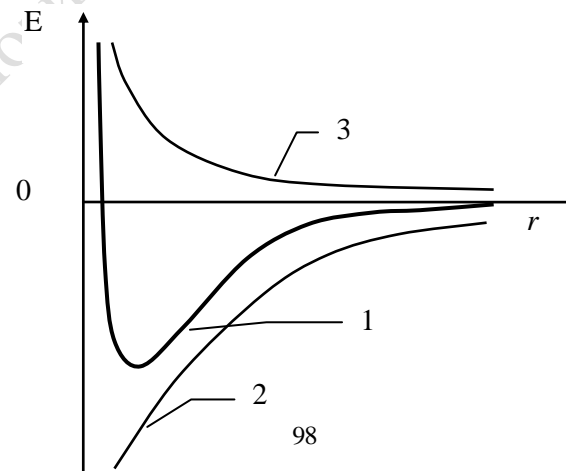


Рисунок 10.1. Зависимости потенциальной энергии  $U(r)$

С учетом (10.14) уравнение (10.13) приобретает вид:

$$\sum_p p(p-1)a_p r^{p-2} - 2\kappa \sum_p p a_p r^{p-1} + \beta \sum_p a_p r^{p-1} - l(l+1) \sum_p a_p r^{p-2} = 0 \quad (10.15)$$

Определим пределы суммирования ряда (10.15), удовлетворяющие физическому смыслу функции  $R(r)$ . Обозначим  $p_{\min} = \eta$  и запишем сумму коэффициентов при минимальной степени  $r$  в многочлене (10.15), то есть при  $r^{p-2}$ . Получим:

$$\eta(\eta-1) - l(l+1) = 0.$$

Это уравнение имеет два решения:

$$\eta_1 = -l; \quad \eta_2 = l+1.$$

Проанализируем радиальную функцию  $R(r)$  (смотри (10.14)) при  $\eta_1$  и  $\eta_2$ .

Взяв  $p_{\min} = \eta_1 = -l$ , получим:

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa r} \left[ a_{-l} r^{-l} + a_{-l+1} r^{-l+1} + \dots \right].$$

Поскольку  $l \geq 0$ , то при  $r \rightarrow 0$  функция  $R(r) \rightarrow \infty$  за счет первого члена ряда. Следовательно, решение  $\eta_1 = -l$  не

удовлетворяет физическому смыслу волновой функции и должно быть отброшено. Остается

$$p_{\min} = \eta_2 = l + 1. \quad (10.16)$$

Вернемся к уравнению (10.15) и запишем сумму коэффициентов при  $r^{n-1}$ :

$$(n+1)na_{n+1} - 2\kappa na_n + \beta a_n - l(l+1)a_n = 0 \quad (10.17)$$

Из (10.17) следует:

$$a_{n+1} = a_n \frac{2\kappa n - \beta}{n(n+1) - l(l+1)} \quad (10.18)$$

Выражение (10.18) – 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  $n$  ном члене, чтобы удовлетворить требованию конечности собственной функции во всем пространстве координаты  $r$ .

Тогда имеющая физический смысл радиальная функция запишется в виде:

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa_n r} \sum_{p=l+1}^n a_p r^p, \quad (10.19)$$

где  $\kappa_n$  определяется из уравнения (9.18):

$$\kappa_n = \frac{\beta}{2n}. \quad (10.20)$$

Принимая во внимание (9.4) и (9.5), приходим к выводу, что (10.20) определяет возможные значения энергии

$$E_n = -\gamma^2 \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (10.21)$$

при которых радиальная функция имеет вид (10.19).

Выражение (10.21) определяет дискретный спектр энергии для электрона в водородоподобном атоме и полностью совпадает с формулой квантования энергии, полученной в частном случае.

Как следует из выражения (10.19),  $n$ , 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:

$$l = 0, 1, 2 \dots n - 1. \quad (10.22)$$

Собственная функция электрона, входящего в состав водородоподобного атома, как следует из (10.2), (10.11) и (10.19), 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.

При заданном значении  $n$  (то есть при заданном уровне энергии  $E_n$ ) квантовые числа  $l$  и  $m_l$  могут принимать различные значения (см. (10.10) и (10.22)), чему соответствуют различные  $\Psi$ -функции. Явление соответствия одному энергетическому уровню нескольких различных состояний называется *вырождением*. Число  $g$  различных  $\Psi$ -функций, соответствующих данному энергетическому уровню, называется *степенью вырождения (статистическим весом) уровня*.

Определим степень вырождения  $n$ -го энергетического уровня. При заданном значении орбитального квантового числа  $l$  имеем  $2l + 1$  различных значений магнитного квантового числа  $m_l$  (см. формулу (10.10)). Тогда количество различных  $\Psi$ -функций, отвечающих различным 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 различных значений проекции спинового момента электрона ( $s_z = \pm(1/2)\hbar$ ), то степень вырождения  $n$ -го уровня станет равной

$$g = 2n^2.$$

Вероятность обнаружения электрона 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  $\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$ :

$$\frac{dW}{dV} = |\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2$$

или, с учетом (10.2) и (10.5),

$$w_{nlm_l} = \frac{dW_{nlm_l}}{dV} = |R(r)|^2 |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2. \quad (10.23)$$

Проиллюстрируем полученные результаты графически. Сначала рассмотрим угловое распределение плотности вероятности обнаружения электрона в атоме.

$$w_{lm_l} = \frac{dW_{lm_l}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = |Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)|^2 = |\Theta(\theta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2. \quad (10.24)$$

Так как  $|\Phi(\varphi)|^2 = const$ , то это распределение плотности вероятности является аксиально симметричным. Графически его можно изобразить на плоскости ( $z, x$ ), откладывая  $w_{lm_l}$  по радиус-вектору в направлении угла  $\theta$ . На рисунке 10.2 представлено распределение плотности вероятности  $w_{lm_l}$  для  $l = 0, 1, 2$ .

Элементарная вероятность обнаружения электрона в шаровом слое толщины  $dr$  определится путем интегрирования (10.23) по всей области изменения переменных  $\theta$  и  $\varphi$  и нормировки сферических функций  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  на единицу:

$$dW_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)r^2 dr \int |Y_l^{m_l}|^2 d\Omega = R_{nl}^2(r)r^2 dr$$

или

$$w_{nl} = \frac{dW_n(r)}{dr} = R_{nl}^2(r)r^2. \quad (10.25)$$

На рисунке 10.3 функция (10.25) представлена графически для  $n = 1$  и  $n = 2$ .

В поведении кривых (10.25) наблюдаются следующие особенности:

1) площади под всеми кривыми, в соответствии с условием нормировки  $\Psi$ -функции, одинаковы и равны 1;

2) волновые функции при малых  $r$  изменяются как степенные (то есть  $w_{nl} \sim (r/r_0)^{2(l+1)}$ ); при больших  $r$  - убывают экспоненциально ( $w_{lm} \sim \exp[-2r/(nr_0)]$ );

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;

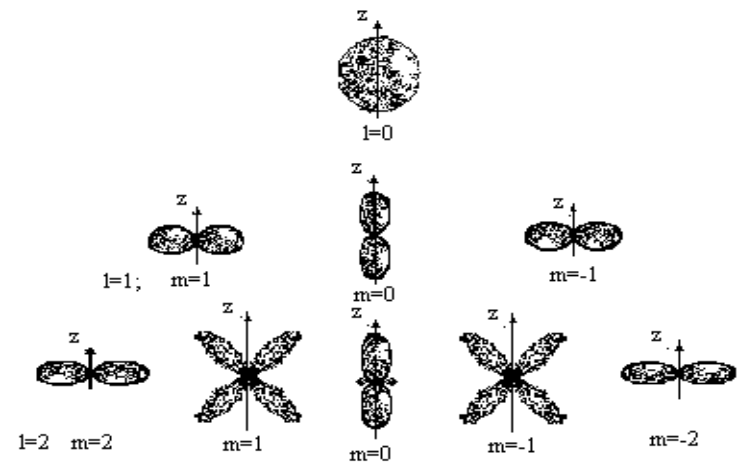


Рисунок 10.2 - Угловое распределение плотности вероятности обнаружения электрона в атоме

Репозитори



4) для состояний с *максимальным возможным*  $l = n - 1$  максимумы функций (10.25) приходятся на расстояния, совпадающие с радиусами круговых оболочек  $r_n = n^2 r_0$ , вычисляемых в теории Бора.

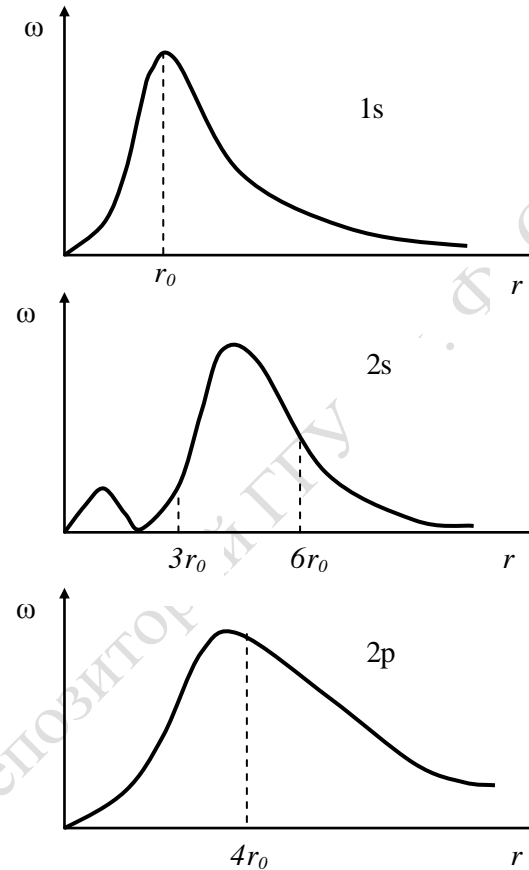


Рисунок 10.3 - Радиальное распределение плотности вероятности обнаружения электрона на расстоянии  $r$  от ядра

Таким образом, квантовомеханическое описание движения электрона в водородоподобном атоме позволяет на основе знания  $\Psi$ -функции и постулатов квантовой механики определить динамические переменные электрона в каждом из его состояний. При этом для  $l = l_{\max}$  результаты, касающиеся определения возможных состояний электрона, согласуются с выводами теории Бора.

## Лекция 11

### Магнитные свойства атомов

- 1 *Опыты Штерна и Герлаха.*
- 2 *Спиновый момент электрона.*
- 3 *Спин-орбитальное взаимодействие и тонкая структура спектральных линий водородоподобных атомов.*
- 4 *Понятие о сверхтонкой структуре.*

Природа магнетизма (явления, известного еще с начала XIX века) была понята только после создания квантовой механики. Обратимся к планетарной модели атома. Магнетизм атома обусловлен наличием магнитных моментов у электронов и у атомного ядра. Магнитное поле ядра обычно значительно меньше магнитного поля, создаваемого движением электронов, и поэтому здесь не учитывается.

Поскольку электроны, образующие оболочку атома, заряжены и обладают массами, с их движением в оболочке связан не только момент импульса, но и магнитный момент атома.

Классическая теория для магнитного момента точечного заряда  $q$ , движущегося со скоростью  $v$ , дает в нерелятивистском приближении следующее выражение:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2c} \vec{v} \equiv \frac{q}{2mc} \vec{p} \equiv \Gamma \vec{L}, \quad (11.1)$$

где  $m$  масса,  $\vec{p}$  – импульс частицы, несущей заряд  $q$ ,  $\vec{r}$  – ее радиус-вектор,  $\vec{L}$  – момент импульса.  
Множитель

$$\Gamma = \frac{q}{2mc}$$

называется *гиромагнитным отношением*.

Для электрона, движущегося относительно ядра атома, то есть совершающего орбитальное движение,  $q = -e$ , тогда имеем

$$\Gamma = -\frac{e}{2mc} \quad (11.2)$$

Для того чтобы перейти к квантовому представлению, необходимо воспользоваться операторным аналогом соотношения (11.1)

$$\hat{\mu} = \Gamma \hat{L}, \quad (11.3)$$

где  $\hat{L}$  – оператор орбитального момента импульса, а гиромагнитное отношение определяется выражением (11.2).

Поскольку операторы  $\hat{\mu}$  и  $\hat{L}$  отличаются только постоянным множителем, их свойства совершенно аналогичны. Магнитный момент и момент импульса квантуются по одинаковым правилам. Составляющие магнитного момента на любые два различных направления не могут одновременно иметь определенные значения. В стационарном состоянии определенные значения могут иметь квадрат магнитного момента и одна из его проекций на координатные оси. Из формул (11.2), (11.3) для орбитального движения электрона с учетом правила квантования орбитального момента импульса  $|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$  и его проекции  $L_z = m_l \hbar$  (смотри (6.18) и (6.25)) непосредственно вытекает:

$$|\vec{\mu}_l| = \frac{e}{2mc} |\vec{L}| = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (11.4)$$

$$\mu_z = -\frac{e}{2mc} L_z = -\mu_B \cdot m_l, \quad (11.5)$$

где величина

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (11.6)$$

называется *магнетоном Бора* и имеет смысл *кванта магнитного момента*.

Наличие у атомов магнитных моментов и их квантование было доказано в 1921 году прямыми опытами Штерна и Герлаха, схема которых приведена на рисунке 11.1.

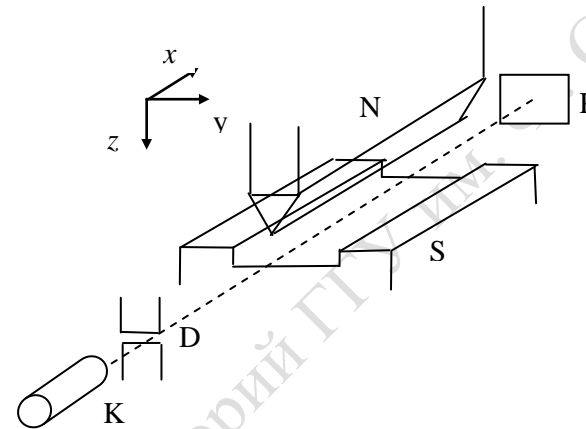


Рисунок 11.1 – Схема экспериментальной установки опыта Штерна и Герлаха

В сосуде с высоким вакуумом с помощью источника К и диафрагмы D формировался узкий атомный пучок вещества, который затем проходил через сильно неоднородное магнитное поле, создаваемое между полюсами постоянного магнита NS, и попадал на фотопластинку Р. Конфигурация магнитного поля была такова, что усредненная по времени сила, действующая на

атомы со стороны поля, была направлена вдоль оси  $z$  и определялась следующим образом:

$$f_z = \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial z}. \quad (11.7)$$

где  $\frac{\partial H_z}{\partial z}$  - градиент напряженности внешнего магнитного поля вдоль направления  $z$ .

В отсутствие внешнего магнитного поля на фотопластинке наблюдался точечный след атомного пучка. При включении магнитного поля проявлялось расщепление атомного пучка на *четное* число компонент. Дискретность картины расщепления не может быть объяснена с классической точки зрения и свидетельствует, как следует из выражения (11.7), о квантованности величины  $\mu_z$ .

Рассмотрим, исходя из квантовой природы магнетизма атомов, результаты эксперимента с пучком атомов водорода, который в магнитном поле расщеплялся на две компоненты. В данном случае магнитный момент атома практически полностью обусловлен магнитным моментом единственного электрона. Его проекция принимает столько различных значений, сколько различных значений принимает в заданном квантовом состоянии магнитное квантовое число  $m_l$ , а именно  $(2l + 1)$ , где  $l$  – орбитальное квантовое число электрона. Видим, что число компонент расщепления атомного пучка должно быть всегда *нечетным*, что противоречит экспериментальным результатам.

При анализе создавшегося противоречия следует учесть результаты опытов Эйнштейна и де Гааза, а также опытов Барнета по определению гиромагнитного отношения. Для железа, например, экспериментально было получено:

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{mc} |\vec{L}|, \quad (11.8)$$

то есть вдвое большее значение, чем требуется по теории. Этот результат является следствием специфичности спинового движения.

К важным выводам пришли Уленбек и Гаудсмит при исследовании дублетной структуры спектральных линий щелочных металлов. В 1925 году они выдвинули гипотезу о том, что у электрона существует не только момент импульса и магнитный момент, связанные с его движением относительно ядра и названные орбитальными. Электрон имеет также собственный момент импульса  $\vec{s}$ , называемый *спином*. Соответствующий ему магнитный момент  $\vec{\mu}_s$  называется *спиновым магнитным моментом*.

В опытах Штерна и Герлаха атомы водорода находились в  $s$ -состоянии ( $l=0$ ), то есть не обладали магнитным моментом. Следовательно, сила, действующая на атомы со стороны внешнего магнитного поля, также равна нулю, и пучок не должен расщепляться. Однако в эксперименте наблюдалось расщепление пучка атомов на две компоненты. Поэтому Уленбек и Гаудсмит предположили, что расщепление пучка обусловлено наличием у электрона спинового магнитного момента, который в данном случае и составляет полный магнитный момент атома. Если максимальное значение проекции спинового момента импульса  $s_z$  (в единицах  $\hbar$ ) равно  $s$ , то число возможных проекций, а значит и компонент расщепления пучка атомов равно  $2s + 1$ , то есть можно записать:

$$2s + 1 = 2.$$

Из этого следует, что *спиновое квантовое число*  $s = 1/2$ . Максимальное значение, которое может принимать проекция спина на избранное направление (в единицах  $\hbar$ ), то есть число  $s$ , и принимается за значение *спина частицы*.

Из перестановочных соотношений (смотри лекцию 6) следует:

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad s = 1/2, \quad (11.9)$$

$$s_z = \hbar \cdot m_s, \quad m_s = \pm 1/2. \quad (11.10)$$

Измерения проекции магнитного момента  $\mu_{sz}$  по методу Штерна и Герлаха показали, что для атомов водорода

$$\mu_{sz} = \frac{\mu_B}{\hbar/2} = \frac{e}{mc}, \quad (11.11)$$

что согласуется с (11.8).

**В математический аппарат нерелятивистской квантовой механики спин был введен швейцарским физиком В. Паули; при этом описание спина носило феноменологический характер. При этом он исключил всякую возможность классического истолкования этой величины. В 1928 году Дирак показал, что спин электрона автоматически содержится в его теории электрона, основанном на релятивистском волновом уравнении. Таким образом, спин электрона является квантово-релятивистским эффектом, не имеющим классического истолкования.**

Наличие спина электрона позволяет объяснить экспериментально установленную тонкую структуру спектральных линий атомов.

В уравнении Шрёдингера для водородоподобного атома (смотри лекцию 9) потенциальная энергия  $U(r)$  описывала электростатическое взаимодействие электрона с ядром и представлялась формулой (9.2). Наличие других взаимодействий в атоме неизбежно приведет к изменению выражения для потенциальной энергии, а следовательно, и гамильтониана в уравнении (9.1). Если при этом энергия дополнительного взаимодействия мала по сравнению с (9.2), то уравнение Шрёдингера можно решить с использованием теории возмущений. Добавка к энергии стационарного состояния определяется как среднее значение энергии взаимодействия, вычисленное с помощью волновых функций нулевого приближения:

$$\Delta E = \langle U_1 \rangle = \int \Psi_0^* \hat{U}_1 \Psi_0 dV, \quad (11.12)$$

где  $\hat{U}_1$  - оператор потенциальной энергии учитываемого дополнительного взаимодействия.

Тогда энергия стационарного состояния атома будет равна:

$$E = E_0 + \Delta E . \quad (11.13)$$

Наиболее важным в числе таких дополнительных взаимодействий для водородоподобных атомов является *спин-орбитальное взаимодействие*, под которым понимают взаимодействие спинового магнитного момента электрона с его орбитальным магнитным моментом.

При решении Уравнения Шрёдингера для электрона с точностью до членов  $v^2/c^2$  ( $v$  - скорость движения электрона) можно найти релятивистскую поправку к оператору Гамильтона  $\Delta \hat{E} = \Delta \hat{E}_1 + \Delta \hat{E}_2 + \Delta \hat{E}_3$ , включающую в себя:

$\Delta \hat{E}_1$  - поправку, введенную Дарвином и определяющую дополнительную энергию взаимодействия электрона с ядром в  $s$ -состояниях (ее называют иногда *оператором контактного взаимодействия*);

$\Delta \hat{E}_2$  - поправку к оператору кинетической энергии, возникающую из-за изменения массы частицы при изменении ее скорости;

$\Delta \hat{E}_3$  - поправку, называемую *оператором спин-орбитального взаимодействия*.

После учета этих операторов в гамильтониане решение уравнения для функции  $R(r)$  методом последовательных приближений позволяет найти поправку  $\Delta E$  и энергию стационарного состояния:

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_{nj} = -\gamma^2 \frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} - \gamma^2 \frac{mZ^4 \alpha^2 e^4}{2\hbar^2 n^3} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (11.14)$$

Из формулы (11.14) следует, что теперь, кроме главного квантового числа  $n$ , энергию уровня определяет еще и квантовое число  $j$ , то есть в результате учета спин-орбитального взаимодействия и релятивистских эффектов снимается вырождение уровней по квантовому числу  $j$ . Для электрона, в



соответствии с формулой (6.34), возможны значения  $j = l + s$  и  $j = |l - s|$ , где  $s = 1/2$  - спиновое квантовое число электрона. При этом значения орбитального квантового числа определяются следующим образом:  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Снятие вырождения проявляется как расщепление энергетических уровней на подуровни, что приводит к расщеплению спектральных линий на компоненты, обуславливая их *тонкую структуру*.

Поскольку энергия уровня не зависит от орбитального квантового числа  $l$ , (см. формулу (11.14)), пары уровней, имеющие одинаковые  $n$  и  $j$ , при  $l = j \pm 1/2$  остаются вырожденными. Система уровней, соответствующая разным значениям  $\Delta E_{nj}$  при одинаковом значении  $E_n$ , называется *тонкой структурой*. Величина  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  называется *постоянной тонкой структуры*.

В качестве примера рассмотрим тонкую структуру головной линии серии Бальмера ( $n = 3 \Rightarrow n = 2$ ). Если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, то этому переходу в спектре соответствует одна спектральная линия с частотой  $\nu = (E_3 - E_2)/h$  (смотри рисунок 11.2 а).

Для уровня  $E_2$  возможны значения  $l = 0, 1$ , поэтому при учете спин-орбитального взаимодействия он расщепится на подуровни, которым соответствуют значения  $j$ , равные  $1/2, 3/2$ .

Для уровня  $E_3$  ( $l = 0, 1, 2$ ) появятся подуровни с  $j = 1/2, 3/2, 5/2$  (смотри рисунок 11.2, б), а для уровня  $E_n$  появится  $n$  компонентов тонкой структуры. Разрешенными будут *дипольные переходы* между теми подуровнями, для которых выполнены правила отбора по  $j$ :  $\Delta j = 0, \pm 1$ . На рисунке 11.2, б 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.

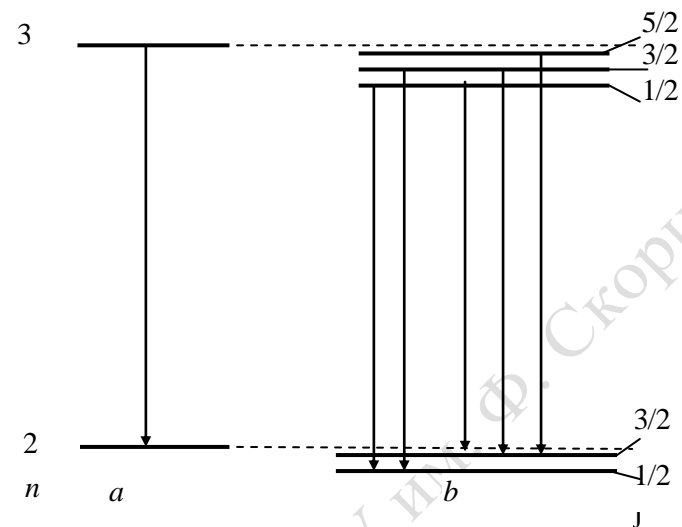


Рисунок 11.2 - Образование тонкой структуры для головной линии серии Бальмера: схема энергетических уровней *a*) в отсутствие спин-орбитального взаимодействия; *b*) при наличии спин-орбитального взаимодействия

Из формулы (11.14) следует, что при данном  $n$  «полная ширина тонкой структуры», то есть разность энергий между уровнями  $j_1 = n - 1/2$  и  $j_2 = 1/2$ , равна

$$D = \Delta E_{nj_1} - \Delta E_{nj_2} = \gamma^2 \frac{mZ^4 \alpha^2 e^4 (n-1)}{2\hbar^2 n^4}.$$

Величина расщепления между отдельными компонентами тонкой структуры пропорциональна квадрату постоянной тонкой структуры  $\alpha$ , то есть относительное расщепление  $\Delta E_{n,j} / E_{n,j}$  составляет величину порядка  $5 \cdot 10^{-4}$ . Для уровня  $n = 2$  атома

водорода энергетическая разность между состояниями  $2p_{3/2}$  и  $2s_{1/2}$  равна  $\alpha^2/32$  ( $\approx 0,365 \text{ см}^{-1}$ ). Абсолютная величина тонкой структуры с ростом главного квантового числа быстро уменьшается. Поэтому расщепление спектральных линий, соответствующих переходам между состояниями с разными значениями  $n$ , обусловлено в основном расщеплением нижних уровней.

Многочисленные экспериментальные исследования, проводившиеся с применением оптических методов, подтверждали выводы теории Дирака<sup>1</sup> 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). Применение радиочастотной техники к исследованию малых разностей между энергетическими уровнями повысило точность измерения на 3 – 4 порядка, что позволило в 1947 году Лэмбу и Ризерфорду с достоверностью установить, что уровни  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$  смещены друг относительно друга на  $\approx 10\%$  от величины тонкой структуры. Объяснение относительного смещения уровней  $2s_{1/2}$  и  $2p_{1/2}$ , названного *лэмбовским*

---

<sup>1</sup> Уравнение Дирака – релятивистское дифференциальное уравнение для волновой функции свободной (невзаимодействующей) частицы со спином  $1/2$ . Дифференциальное уравнение взаимодействующих частиц содержит дополнительное слагаемое, учитывающее их взаимодействие. Для свободной частицы уравнение Дирака приводит к релятивистскому соотношению между импульсом, энергией и массой частицы  $E = \pm\sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ . В квантовой теории поля состояние частицы с отрицательной энергией интерпретируется как состояние *античастицы*, обладающей положительной энергией, но противоположным электрическим зарядом. Экспериментальное обнаружение *позитрона*, предсказанного Дираком, явилось триумфом уравнения Дирака.

*смещением (или лэмбовским сдвигом)*, было дано квантовой электродинамикой. Оказалось, что это расщепление в основном обусловлено радиационными поправками. Небольшие дополнительные поправки обусловлены конечными размерами и внутренней структурой ядра. Учет всех этих эффектов приводит к прекрасному согласию теории с экспериментом.

Ядро атома также обладает магнитным моментом. Взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра приводит к расщеплению энергетических уровней атома, вырожденных по проекции полного момента атома. Поскольку ядерный магнитный момент примерно в тысячу раз меньше орбитального магнитного момента электрона, то расщепление уровней, обусловленное магнитным моментом ядра, примерно 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 ядерных магнитных моментов.

Заметим в заключение, что квантовомеханическое описание водородоподобных атомов в дальнейшем послужило базой для изучения атомных систем, в состав которых входит более одного электрона.

## Раздел 4 Строение и спектры многоэлектронных атомов

### Лекция 12

Классификация состояний электронов в сложном атоме в одноэлектронном приближении

*Характеристика состояний электрона в атоме с помощью квантовых чисел. Электронные оболочки, электронные слои атома и их заполнение. Правила Клечковского. Нормальные и возбужденные электронные конфигурации атома.*

Как показано в лекции 10, состояние электрона в кулоновском поле ядра описывается собственной функцией  $\Psi = \Psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$ , которая полностью конкретизируется при определенных значениях квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ . Иначе говоря, в квантовой механике состояние 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 *спиновым* ( $m_s = \pm 1/2$ ). Такая одноэлектронная собственная функция атома  $\Psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$  носит название *атомной орбитали* (АО).

Совокупность атомных орбиталей (квантовых состояний), соответствующих определенному значению главного квантового числа  $n$ , образует так называемый *электронный слой*, который обозначается буквой или цифрой:

Главное квантовое число, $n$	1	2	3	4	5	...
Обозначение слоя	K	L	M	N	O	...

Совокупность атомных орбиталей, соответствующих определенному значению орбитального квантового числа  $l$ , формирует так называемую *электронную оболочку*, обозначаемую следующим образом:

Орбитальное квантовое число, $l$	0	1	2	3	4	...
Обозначение оболочки	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	...

Учитывая возможные значения квантовых чисел, в качестве иллюстрации представим в таблице 12.1 все возможные одноэлектронные состояния, соответствующие  $n = 1, 2, 3$ .

Число  $N_l$  состояний, формирующих электронную оболочку с заданным значением  $l$ , можно подсчитать по формуле (смотри таблицу 12.1)

$$N_l = 2(2l + 1),$$

так как число различных квантовых состояний при конкретном значении  $l$  определяется количеством возможных значений чисел  $m_l$  и  $m_s$ . Количество различных значений числа  $m_l$  составляет  $2l + 1$  ( $l$  положительных,  $l$  отрицательных и одно, равное нулю). Поскольку при каждом значении  $m_l$  возможны два значения  $m_s$ , то число квантовых состояний удваивается, то есть имеем  $N_l = 2(2l + 1)$ .

Аналогичные рассуждения позволяют определить количество квантовых состояний  $N_n$ , формирующих электронный слой (смотри таблицу 12.1):

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2.$$

В лекции 9 на примере водородоподобного атома показано, что в отсутствие внешних электрического и магнитного полей

энергия электрона в простом (одноэлектронном) атоме зависит только от главного квантового числа  $n$ . Это значит, что при заданном значении  $n$  атому соответствует определенной величины энергия ( $n$ -й энергетический уровень). Данное значение энергии относится к  $g_n = 2n^2$  квантовых состояний (атомных орбиталей). Энергетический уровень называется в таком случае *вырожденным*, а  $g_n$  является *кратностью вырождения*  $n$ -го уровня.

**Таблица 12.1**

**Квантовые состояния, возможные для одноэлектронного атома**

Квантовые числа				Обозначение состояния $nl$	$N_l = 2(2l+1)$	$N_n = 2n^2$
$n$	$l$	$m_l$	$m_s$			
1	0	0	$\pm 1/2$	$1s$	2	2
2	0	0	$\pm 1/2$	$2s$	2	8
	1	0	$\pm 1/2$	$2p$	6	
		1	$\pm 1/2$			
3	1	-1	$\pm 1/2$	$3p$	6	18
		0	$\pm 1/2$			
		1	$\pm 1/2$			
	2	0	$\pm 1/2$	$3d$	10	
		1	$\pm 1/2$			
		-1	$\pm 1/2$			
		2	$\pm 1/2$			
		-2	$\pm 1/2$			

При рассмотрении многоэлектронного атома воспользуемся приближением центрального поля, то есть будем считать, что

каждый электрон движется в некотором эффективном сферически симметричном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. В этом приближении остается правомочным описание состояний каждого электрона в атоме с помощью квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ .

Исследование спектров показало, что в многоэлектронных атомах энергия электронов зависит не только от главного квантового числа  $n$ , но и от орбитального квантового числа  $l$ , то есть происходит снятие вырождения по  $l$ . Этот факт объясняется тем, что орбитальное квантовое число  $l$  отражает форму электронного облака (с различным  $l$ ) в большей или меньшей степени проникают к ядру и тем самым в большей или меньшей степени влияют на состояние отдельных электронов в атоме, что сказывается на энергии электрона. Иначе говоря, снятие вырождения по  $l$  в многоэлектронных атомах является следствием взаимодействия между электронами.

При рассмотрении электронной структуры сложного (многоэлектронного) атома важнейшим моментом является вопрос о порядке заполнения атомных орбиталей электронами. Основными принципами, лежащими в основе заполнения **ОА**, являются следующие:

1. В каждом квантовом состоянии не может быть более одного электрона (*принцип Паули*);
2. При дополнении электронной оболочки каждым последующим электроном получаемая при этом атомная система должна обладать минимальной энергией.

Советский ученый В.М. Клечковский установил эмпирическое правило, позволяющее расположить электронные оболочки (состояния с заданными значениями  $n$  и  $l$ ) в сложном атоме в порядке возрастания энергии, то есть установить последовательность их заполнения. *Правило Клечковского* гласит: заполнение оболочек электронами происходит в порядке возрастания величины  $n + l$ , причем состояния с одинаковым



значением этой суммы заполняются, как правило, в порядке возрастания  $n$ .

Пользуясь правилом Клечковского, можно составить ряд возможных состояний в порядке возрастания их энергии (смотри таблицу 12.2).

Из таблицы 12.2 видно, что в пределах от  $1s$ - до  $3p$ - состояния энергия растет с ростом  $n$ , а затем эта последовательность состояний нарушается: состояние  $4s$  оказывается энергетически более выгодным, чем состояние  $3d$ . Аналогично взаимное расположение любых  $ns$ - и  $(n-1)d$ - состояний.

**Таблица 12.2**

Порядок заполнения электронных оболочек в сложном атоме (в соответствии с правилом Клечковского)

	Состояние электрона									
$nl$	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$	$5s$	...
$n$	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	...

Как показано выше, каждая электронная оболочка содержит  $N_l = 2(2l+1)$  квантовых состояний. Каков же порядок заполнения квантовых состояний, формирующих данную оболочку? Ответ на этот вопрос дает эмпирическое *правило Хунда*: порядок заполнения состояний данной оболочки электронами таков, что их суммарный спин имеет максимальное из возможных значение.

Суммарный спин нескольких электронов определяется взаимной ориентацией спинов отдельных электронов. Спин каждого отдельного электрона может иметь положительную ( $m_s = +1/2$ ) или отрицательную ( $m_s = -1/2$ ) проекцию на

заданное направление. Максимальное значение суммарного спина, таким образом, будет реализовано, если проекции спинов электронов имеют одинаковые знаки. Однако все электроны оболочки, если заполнено более половины ее, не могут иметь  $m_s = +1/2$ , так как при заполнении оболочки электронами необходимо выполнение принципа Паули. Например, имеющиеся в  $2p$ -оболочке шесть состояний (смотри таблицу 12.1) заполняются в следующем порядке: первые три электрона оказываются в состояниях с  $m_l = 0, \pm 1$  и спином  $m_s^{(1)} = 1/2$ ,  $m_s^{(2)} = 1/2$ ,  $m_s^{(3)} = 1/2$ ; последующие три – в состояниях с  $m_l = 0, \pm 1$  и спином  $m_s^{(4)} = -1/2$ ,  $m_s^{(5)} = -1/2$ ,  $m_s^{(6)} = -1/2$ . Состояния, отличающиеся только значениями магнитного квантового числа  $m_l$ , в отсутствие внешнего магнитного поля *изоэнергетичны*, то есть имеет место вырождение по  $m_l$ . Порядок заполнения АО электронами, описанный выше, проиллюстрирован таблицей 12.3.

Рассмотренные выше правила позволяют описать электронную структуру атома в нормальном (с наименьшей энергией) состоянии для любого  $Z$ -го элемента Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Достаточно записать для  $Z$  электронов электронные оболочки (или АО) в порядке возрастания их энергии, как это продемонстрировано в таблицах 12.2 и 12.3.

В спектроскопии принята более компактная запись электронной структуры, называемая *электронной конфигурацией*. Электронная конфигурация – это запись, указывающая количество электронов на каждой электронной оболочке атома в порядке возрастания их энергии. 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  $Na$ ) совместно с ядром

образуют остов, в поле которого движется внешний ( $3s^1$ ) электрон. Электроны внешних, не полностью заселенных оболочек, называются *валентными* или *оптическими*, поскольку именно их состояниями определяются и химические свойства, и структура оптических спектров атомов.

Таблица 12.3

Порядок заполнения атомных орбиталей в сложном атоме

Обозначение состояния $nl$	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	$0, \pm 1$	1/2
			$0, \pm 1$	-1/2
3s	3	0	0	1/2
			0	-1/2
3p	3	1	$0, \pm 1$	1/2
			$0, \pm 1$	-1/2
4s	4	0	0	1/2
			0	-1/2
3d	3	2	$0, \pm 1, \pm 2$	1/2
			$0, \pm 1, \pm 2$	-1/2
4p	4	1	$0, \pm 1$	1/2
			$0, \pm 1$	-1/2
и т.д.				

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 возбужденного состояния. Например, если в результате возбуждения оптический электрон в атоме натрия перешел из  $3s$ - в  $4p$ -состояние, то электронная конфигурация возбужденного состояния натрия примет вид  $1s^2 2s^2 2p^6 4p^1$ .

### Лекция 13

Характеристика состояний многоэлектронного атома как целого

*1 Векторные модели сложения моментов и типы связи.*

*2 Принцип Паули.*

*3 Спектроскопическое обозначение состояний сложного атома.*

*4 Правила Хунда, термы атомов.*

Как показывает опыт, при рассмотрении наиболее важных вопросов атомной физики (к ним относятся и структура атомных спектров) наибольший интерес представляет определение состояний многоэлектронного атома как целого. Для описания состояний необходимо предварительно ввести понятие о суммарных моментах атома и соответствующих им квантовых числах.

Суммарный орбитальный момент атома равен:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i,$$

где  $\vec{l}_i$  - орбитальный момент  $i$ -го электрона. Правило квантования  $|\vec{L}|^2$  имеет вид (смотри лекцию 6):

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 L(L+1).$$

Здесь  $L$  – орбитальное квантовое число атома.

Квантовые состояния в зависимости от значения квантового числа  $L$  принято обозначать буквами:

Значение квантового числа $L$	0	1	2	3	4	..
Обозначение состояния	$S$	$P$	$D$	$F$	$G$	..

Проекция  $L_z$  суммарного орбитального момента на ось  $OZ$  квантуется по правилу

$$L_z = \hbar m_L.$$

При заданном значении  $L$  магнитное квантовое число атома  $m_L$  может иметь следующие значения:

$$m_L = L, L-1, L-2, \dots, -L+1, -L,$$

то есть каждому значению квантового числа  $L$  соответствует  $2L+1$  значений квантового числа  $m_L$ .

Суммарный спиновый момент импульса атома определяется выражением

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i,$$

а квадрат его модуля – формулой

$$|\vec{S}|^2 = \hbar^2 S(S+1).$$

Спиновое квантовое число атома  $S$  меняется через единицу и принимает либо целые (для атомов с четным числом электронов), либо полуцелые (в случае нечетного числа электронов в атоме) значения.

Проекция  $S_z$  спинового момента импульса атома квантуется по правилу

$$S_z = \hbar m_S,$$

при этом спиновое магнитное квантовое число атома  $m_S$  может быть равным

$$m_S = S, S-1, S-2, \dots, -S+1, -S.$$

(всего  $2S+1$  значений).

Полный электронный момент импульса атома  $\vec{J}$  равен векторной сумме орбитального и спинового моментов:

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

а квадрат его модуля квантован по правилу

$$|\vec{J}|^2 = \hbar^2 J(J+1).$$

Возможные значения квантового числа  $J$  определяются условиями:

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|.$$

Проекция  $J_z$  полного момента атома на выделенное направление квантуется в соответствии с формулой

$$J_z = \hbar m_J,$$

а квантовое число  $m_J$  принимает  $2J+1$  значений:

$$m_J = J, J-1, J-2, \dots, -J+1, -J.$$

Полный момент импульса  $i$ -го электрона

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

характеризуется квадратом модуля

$$|\vec{j}_i|^2 = \hbar^2 j_i(j_i+1),$$

при этом внутреннее квантовое число  $j_i$  может быть равным

$$j_i = l_i \pm s_i = l_i \pm 1/2.$$

Важным для понимания строения атома является следующий момент: энергия стационарного состояния многоэлектронного атома определяется в общем случае не только значением полного момента атома  $|\vec{J}|$ , но и значениями других моментов,

получаемых из  $\vec{l}_i$  и  $\vec{s}_i$  путем их сложения. Для того, чтобы векторная модель атома была близка к реальной, при векторном сложении  $\vec{l}_i$  и  $\vec{s}_i$  необходимо учитывать следующее обстоятельство. Как было показано в лекции 11, орбитальное и спиновое движение электрона приводит к образованию магнитных полей, характеризующихся соответственно магнитным орбитальным и магнитным спиновым моментами. В сложном атоме необходимо учитывать взаимодействие между этими полями, характер которого определяет величину полного магнитного момента атома, а также его энергию. Поскольку магнитный момент и момент импульса соответствующего вида движения электрона однозначно связаны между собой и идентично квантуются (смотри лекцию 11), учет указанных взаимодействий представляется возможным проводить при суммировании моментов импульса отдельных электронов.

В сложных атомах можно выделить два основных вида взаимодействия между моментами отдельных электронов:

- межэлектронное взаимодействие - взаимодействие магнитных орбитальных моментов различных электронов между собой и отдельно взаимодействие спиновых магнитных моментов различных электронов между собой;

- спин-орбитальное взаимодействие, когда взаимодействуют спиновый и орбитальный магнитные моменты каждого отдельно взятого электрона.

При нахождении полного момента атома в первую очередь необходимо учесть более существенное из названных взаимодействий, а затем – менее существенное. В зависимости от того, какое из двух указанных взаимодействий является преобладающим, выделяются две логические схемы нахождения полного магнитного момента (и, следовательно, полного момента импульса) атома, иначе говоря, - два типа связи электронов в атоме:  $\vec{L} - \vec{S}$  и  $\vec{j} - \vec{j}$ .

**Связь  $\vec{L} - \vec{S}$  (или нормальная, или связь Рассел-Саундерса) имеет место, если пренебречь спин-орбитальным**

*взаимодействием. Такое допущение вполне разумно для атомов начала и середины Периодической системы Д.И. Менделеева. В этом случае интегралами движения, то есть физическими величинами, характеризующими стационарное состояние атома, являются: суммарный орбитальный момент атома  $\vec{L}$ , суммарный спиновый момент атома  $\vec{S}$  и их проекции  $L_z$  и  $S_z$ . Поэтому состояние атома можно описать, задав значения четырех квантовых чисел:  $L, S, m_L, m_S$ . Энергия атома в этом приближении зависит от значений квантовых чисел  $L$  и  $S$ . Таким образом, оказывается, что в отсутствие спин-орбитального взаимодействия каждый энергетический уровень атома с заданными значениями  $L$  и  $S$  имеет кратность вырождения  $(2L + 1)(2S + 1)$ . Совокупность состояний атома, соответствующих заданным значениям  $L$  и  $S$ , называется термом атома. Очевидно, что терм атома характеризует (в отсутствие спин-орбитального взаимодействия) определенный атомный энергетический уровень.*

Незначительное по величине спин-орбитальное взаимодействие можно рассматривать как поправку (возмущение) к гамильтониану. В результате этого возмущения происходит снятие вырождения (то есть расщепление) энергетического уровня по квантовому числу  $J$ . Таким образом, для характеристики энергетического уровня атома необходимо указать значения трех квантовых чисел  $L, S, J$ .

В спектроскопии принята следующая схема обозначения электронных состояний атома: записывается буквенное обозначение квантового числа  $L$ ; в качестве нижнего индекса справа указывается значение  $J$ , а в качестве верхнего индекса слева – значение величины  $k = 2S + 1$ , называемой *спиновой мультиплетностью*. Например, обозначение  ${}^2D_{3/2}$  относится к энергетическому уровню с  $L = 2, S = 1/2, J = 3/2$ .



Используя изложенные выше общие положения, рассмотрим процедуру определения термов на примере атома углерода, имеющего в основном состоянии электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Для решения этой задачи необходимо определить возможные для данного атома значения  $L, S$  и  $J$ . Учтем, что суммарные моменты полностью заполненных оболочек равны нулю. Тогда в качестве исходных, определяющих термы атома углерода, достаточно рассматривать два  $2p$ -электрона, для которых  $l_1 = l_2 = 1$ ;  $m_{l_1} = m_{l_2} = 1, 0, -1$ ;  $m_{s_1} = m_{s_2} = \pm 1/2$ .

Общая логическая схема определения полного момента атома при  $L-S$ -связи представляется следующими тремя уравнениями:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i,$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i,$$

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

Для рассматриваемого примера (атом углерода)

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2; \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2.$$

В соответствии с квантовомеханической теорией сложения моментов, абсолютные величины суммарных моментов определяются значениями квантовых чисел  $L$  и  $S$ , которые находятся следующим образом:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|;$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2|.$$

Квантовые числа  $m_L$  и  $m_S$  определяются из соотношений

$$m_L = \sum_{i=1}^N m_{li}; \quad m_S = \sum_{i=1}^N m_{si}.$$

**При этом необходимо исключить из рассмотрения те комбинации квантовых чисел, которые запрещены**

принципом Паули. Все возможные значения  $m_L$  и  $m_S$  проще всего получить с помощью схемы, аналог которой для атома углерода (для него  $L=2, ; 1, 0; S=1, 0$ ) представлен на рисунке 13.1. Заштрихованные клетки на схеме соответствуют состояниям, запрещенным принципом Паули.

Теперь из полученных состояний выберем те, которые соответствуют определенному значению  $L$ . При этом учтем, что  $|m_L|_{\max} = L$ . В нашем случае  $|m_L|_{\max} = L=2$ . Выписываем все  $2L+1=5$  состояний, отвечающих  $L=2$ . Они лежат на диагонали  $a$  (для них  $m_S = 0$ ):

$$\left. \begin{array}{l} L=2 \\ S=0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 2, 1, 0, -1, -2; \\ m_S = 0. \end{array}$$

Полученный уровень (терм) называется *синглетным*, так как  $\kappa = 2S + 1 = 1$ .

Затем из оставшихся состояний снова выбираем состояние с наибольшим значением  $|m_L|$ :  $|m_L|_{\max} = 1$  ( $M_S = 1$ ). Ему соответствуют значения  $L=1, S=1$ . Таким образом, получаем еще  $(2L+1)(2S+1) = 9$  состояний, которым на рисунке 13.1 соответствуют клетки с диагоналями  $bb, vv, zz$ :

$$\left. \begin{array}{l} L=1 \\ S=1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 1, 1, 1; 0, 0, 0; -1, -1, -1; \\ m_S = 1, 0, -1; 1, 0, -1; 1, 0, -1. \end{array}$$

Этот уровень (терм) называется *триплетным*, поскольку  $\kappa = 2S + 1 = 3$ .

Осталось еще одно состояние, соответствующее диагонали  $dd$  на рисунке 6.1:

$$\left. \begin{array}{l} L=0 \\ S=0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_L = 0; \\ m_S = 0. \end{array}$$

Это – также синглетный терм ( $\kappa = 1$ ).

Возмущающее спин-орбитальное взаимодействие приводит к снятию вырождения по  $J$  тех уровней, мультиплетность которых отлична от единицы.

Определим для триплетного уровня возможные значения  $J$ . Так как общее правило определяет возможность существования состояний с  $J = L + S, L + S - 1 \dots |L - S|$ , то для рассматриваемого случая имеем:

$$J = 2, 1, 0.$$

Таким образом, триплетный уровень вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на три компонента, которым соответствуют спектроскопические обозначения

$${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0.$$

				1	1	0	0	-1	-1
				1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2
$(m_l)_2$	$(m_s)_2$	$(m_l)_1$	$(m_s)_1$						
1	1/2			//////					
1	-1/2	a	0	//////					
0	1/2	b	1	//////					
0	-1/2	в	0	//////					
-1	1/2	z	1	//////					
-1	-1/2	д	0	//////					
			д	z	в	б	а		

Рисунок 13.1 - Схема для определения возможных состояний атома углерода

Для синглетных уровней ( $S = 0$ ) значение  $J$  совпадает со значением соответствующего этому терму  $L$ ; спектроскопические обозначения соответствующих этим уровням термов имеют вид  ${}^1D_2$ ,  ${}^1S_0$ .

Чтобы получить схему энергетических уровней атома, необходимо полученные состояния расположить в порядке возрастания энергии. Согласно эмпирическим *правилам Хунда* энергия уровня  $E_{LSJ}$  будет наименьшей, если:

- 1) квантовое число  $S$  максимально;
- 2) при равных  $S$  максимально квантовое число  $L$ ;
- 3) при равных  $S$  и  $L$  квантовое число  $J = |L - S|$  (при заполнении электронами не более половины оболочки) и  $J = L + S$  (в остальных случаях).

Воспользовавшись правилами Хунда, построим схему энергетических уровней атома углерода, соответствующую электронной конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^2$  (рисунок 13.2). В атомах тяжелых элементов, где спин-орбитальное взаимодействие становится более существенным по сравнению с электростатическим, **имеет место  $\vec{j} - \vec{j}$ -связь**. Полный момент 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 уровня уже не определяется значениями квантовых чисел  $L$  и  $S$ , поскольку соответствующие им моменты не являются интегралами движения, то есть не остаются инвариантными. Вместо них для описания состояния используется квантовое число  $J$ .

В качестве иллюстрации на рисунке 13.3 приведена схема энергетических уровней атома свинца (электронная

конфигурация основного состояния - ...  $6s^2 6p^2$ ), в котором реализуется  $\vec{j} - \vec{j}$ -связь.

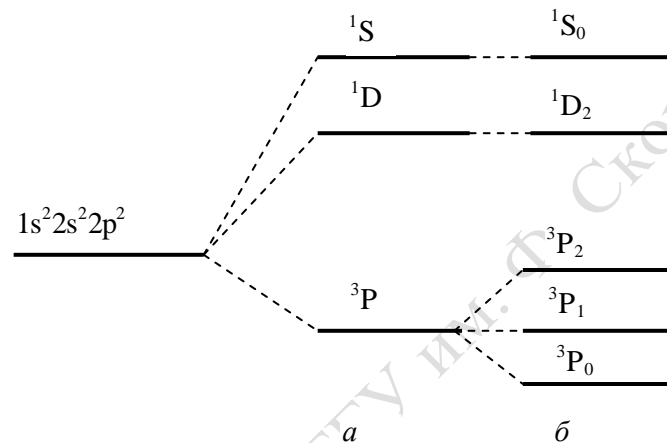


Рисунок 13.2 - Схема энергетических уровней атома углерода: а) без учета спин-орбитального взаимодействия; б) с учетом спин-орбитального взаимодействия

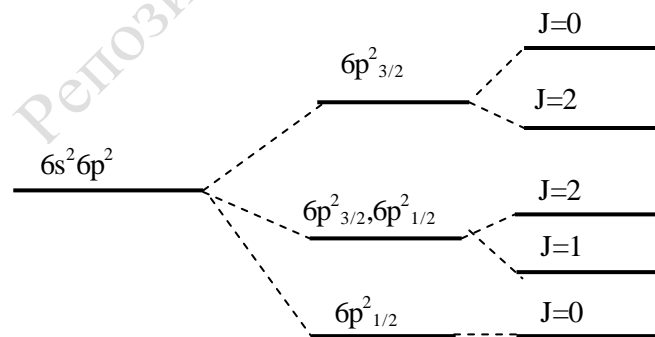


Рисунок 13.3 - Схема энергетических уровней атома свинца

## Лекция 14

### Уровни энергии и спектры атомов щелочных металлов

1 Модель валентного электрона.

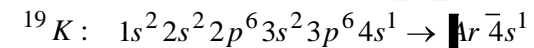
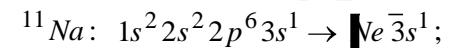
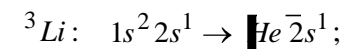
2 Квантовый дефект и снятие вырождения по орбитальному квантовому числу.

3 Спектральные серии атомов щелочных металлов

4 Дублетная структура спектральных линий как следствие спин-орбитального взаимодействия.

Квантовомеханический расчет 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*), располагающихся в первой группе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, задача может быть упрощена, а их спектральные свойства могут быть легко объяснены на основе расчета, аналогичного проведенному при решении задачи о водородоподобном атоме. Возможность отмеченного упрощения может быть обоснована следующим образом.

Электронные конфигурации атомов щелочных металлов в основном состоянии таковы:



и т.д. Общей закономерностью их электронного строения является то, что совокупность  $(Z-1)$  электронов полностью заполняет внутренние оболочки атома, (это соответствует электронной конфигурации атома инертного газа из предыдущего

периода системы Д.И. Менделеева), 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 этого остова, называемого также *эффективным ядром*, движется валентный (оптический)  $ns$ -электрон.

Следовательно, электронное строение атома щелочного металла имеет аналогию со строением водородоподобного атома, что и позволяет воспользоваться методикой решения квантовомеханической задачи об атоме водорода (смотри лекцию 10). Однако при этом следует обратить внимание и на существенное отличие атома щелочного металла от атома водорода. В атоме водорода единственный электрон, состояние которого полностью определяет состояние атома, движется в поле, создаваемом ядром. Поскольку линейные размеры ядра ( $\sim 10^{-15}$  м) во много раз меньше 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 создается остовом, линейные размеры которого сравнимы с расстоянием от валентного электрона до ядра.

Рассматривая остов как сложную объемную систему с суммарным зарядом  $+e$ , потенциальную энергию валентного электрона в поле эффективного ядра можно представить в виде ряда

$$U(r) = -\gamma \frac{e^2}{r} - C_1 \gamma \frac{e^2}{r^2} - C_2 \gamma \frac{e^2}{r^3} - \dots, \quad (14.1)$$

первый член которого учитывает кулоновское взаимодействие электронов с ядром; сохранение в (14.1) двух первых членов соответствует так называемому *дипольному*

приближению, трех первых членов – квадрупольному приближению.

Ограничиваясь в первом приближении двумя первыми членами разложения (14.1) и преобразуя уравнение Шредингера аналогично тому, как это было сделано для атома водорода, получим для угловой функции  $Y(\theta, \varphi)$  уравнение, полностью совпадающее с (10.4), а уравнение для радиальной функции  $R(r)$  запишем в виде

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E + \gamma \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2mr} \left[ l(l+1) - C_1 \gamma \frac{2me^2}{\hbar^2} \right] \right\} R = 0 \quad (14.2)$$

Сравнивая (10.13) и (14.2), видим, что выражение для потенциальной энергии  $U(r)$  содержит дополнительный член  $-C_1 \gamma \frac{2me^2}{\hbar^2}$ , появившийся в результате учета второго слагаемого в уравнении (14.1). Уравнения (10.13) и (14.2) формально тождественны, если положить в (14.2)

$$l(l+1) - C_1 \gamma \frac{2me^2}{\hbar^2} = l^*(l^*+1). \quad (14.3)$$

Разрешив уравнение (14.3) относительно  $l^*$ , получим:

$$l^* = l - C_1 \gamma \frac{me^2}{\hbar^2 (l+1/2)}. \quad (14.4)$$

**Решение уравнения (14.2) с учетом (14.3) приводит к следующему выражению для собственных значений оператора Гамильтона:**

$$E_{n,l} = -\gamma^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 n^{*2}} = -\gamma^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 (n-\Delta)^2}. \quad (14.5)$$

Эффективное квантовое число  $n^*$  отличается от главного квантового числа  $n$  на величину *квантового дефекта*



$\Delta = n - n^*$ , обусловленного отличием  $l^*$  от  $l$  (смотри формулу (14.4)). Действительно,

$$\Delta = n - n^* = l - l^* = C_1 \gamma \frac{me^2}{\hbar^2 (l + 1/2)}, \quad (14.6)$$

поэтому энергия электрона в атоме щелочного металла отличается от энергии электрона, находящегося на  $n$ -уровне в атоме водорода.

Существенно, что наименьшее из значений  $n^*$  всегда больше единицы; например, для *Na*  $(n^*)_{\min} = 1,63$ , для *Rb*  $(n^*)_{\min} = 1,80$  и т.д. Поэтому потенциалы ионизации и резонансные потенциалы щелочных металлов значительно меньше, чем у водорода.

Заметим, что квантовый дефект  $\Delta$  определяется орбитальным квантовым числом  $l$ . Это означает, что в атоме щелочного металла энергия валентного электрона зависит не только от главного квантового числа  $n$ , но и от орбитального квантового числа  $l$ , на что в выражении (14.5) указывает индекс  $l$ . Таким образом, наличие квантового дефекта приводит к снятию вырождения энергетических уровней электрона по орбитальному квантовому числу  $l$ . Поскольку при заданном  $n$  орбитальное квантовое число принимает  $n$  различных значений ( $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ), то степень вырождения по  $l$  любого  $n$ -уровня равна  $g_n = n$ , то есть уровень  $E_n$  для атома щелочного металла расщепляется на  $n$  компонент  $E_{n,l} = E(n, l)$ .

Воспользуемся формулами (14.5) и (14.6) и в качестве примера рассмотрим схему энергетических уровней атома лития.

Различные состояния валентного электрона в атоме лития определяют соответствующие состояния атома в целом. Воспользовавшись результатами предыдущей лекции, определим спектроскопическое обозначение возможных состояний атома. Атом лития находится в основном состоянии, когда его валентный электрон заселяет  $2s$ -состояние. Тогда орбитальное

квантовое число атома  $L = l = 0$ , спиновое квантовое число атома  $S = s = 1/2$ , мультиплетность состояния  $K = 2S + 1 = 2$ , квантовое число  $J = j = |l \pm 1/2| = 1/2$ ,  $n = 2$ . Таким образом, спектроскопическое обозначение основного состояния атома лития имеет вид  $2s^2 S_{1/2}$ . Если валентный электрон находится в любом возбужденном  $ns$ -состоянии ( $n > 2$ ), то спектроскопическое обозначение соответствующего состояния атома записывается так:  $ns^2 S_{1/2}$ . Для случая, когда валентный электрон находится в  $np$ -состоянии, спектроскопическое обозначение состояний атома имеет вид  $np^2 P_{1/2,3/2}$ ,  $nd$ -положению валентного электрона соответствуют состояния атома, обозначаемые  $nd^2 D_{3/2,5/2}$ , а  $nf$ -положению валентного электрона – состояния атома  $nf^2 F_{5/2,7/2}$  и т.д. На рисунке 14.1 спектроскопические обозначения состояний атома указаны в верхней части схемы энергетических уровней. В левой части схемы изображена рассмотренная в лекции 3 схема энергетических уровней атома водорода.

Наличие квантового дефекта  $\Delta$  (см. (14.6)) приводит к смещению энергетических уровней атома лития в сторону меньших энергий, причем величина этого смещения, как следует из (14.6), уменьшается с ростом  $l$ . Физическая причина этого заключается в следующем. На больших расстояниях эффективное поле совпадает с кулоновским полем заряда  $e$ , так как электроны замкнутых оболочек экранируют поле ядра. На малых расстояниях (вблизи ядра) экранировка не имеет места и роль заполненных оболочек сводится к созданию некоторого постоянного потенциала. Таким образом, при  $r \rightarrow \infty$   $U(r) \rightarrow -\gamma \frac{e^2}{r}$ , а при  $r \rightarrow 0$   $U(r) \rightarrow -\gamma \frac{Ze^2}{r}$ . Поскольку для всех расстояний  $r$  кривая  $U(r)$  лежит ниже кривой

кулоновского потенциала  $-\frac{e^2}{r}$ , уровень  $E_{nl}$  лежит ниже соответствующего уровня атома водорода:  $E_n = -\frac{R}{n^2}$ . Чем дальше от заполненных оболочек находится электрон, тем ближе потенциальное поле к водородоподобному, поэтому при больших  $n, l$  можно ожидать, что система уровней близка к водородной (смотри рисунок 14.1).

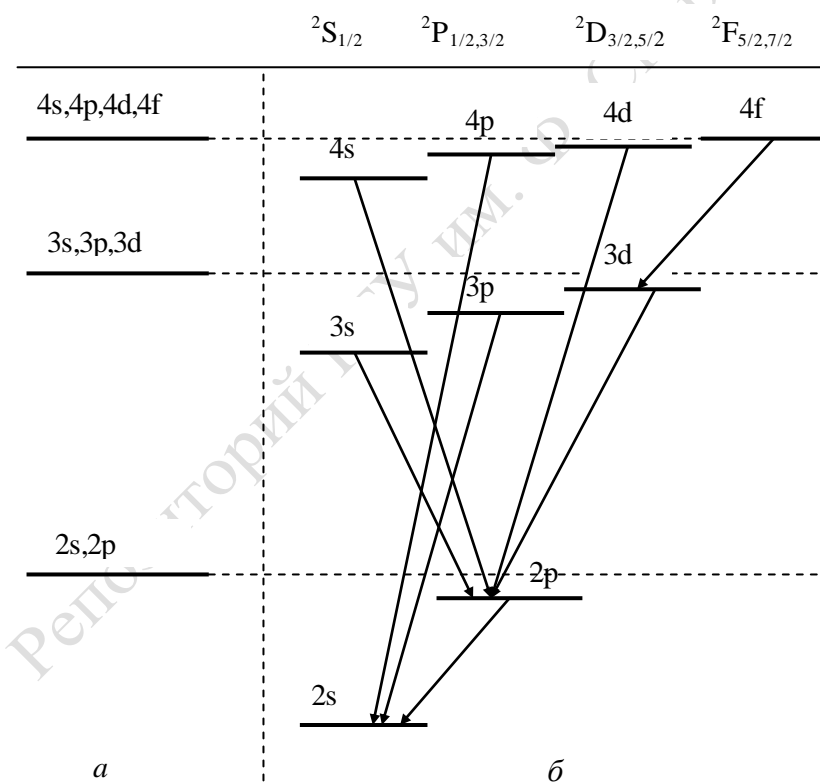


Рисунок 14.1 - Схема термов водорода (а) и лития (б)

Экспериментальные исследования спектров щелочных металлов позволили еще в конце XIX века, то есть до создания квантовой механики, установить 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 падала. Закономерность в расположении спектральных линий, то есть их волновых чисел (частот, длин волн) можно описать, воспользовавшись комбинационным принципом Ритца

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = T_n - T_k, \quad (14.7)$$

где

$$T_n = \frac{R}{(n - \Delta)^2}, \quad (14.8)$$

$R$  - постоянная Ридберга,  $\Delta$  - некоторая поправка, отличающая терм атома щелочного металла от терма атома водорода (то есть квантовый дефект).

Волновые числа определенной серии, как и в спектрах водородоподобных атомов, соответствовали  $T_n = const$ . Чтобы описать все наблюдаемые спектральные серии, в соответствии с (14.7), необходимо воспользоваться не одной (как для водорода) последовательностью термов, а несколькими, в каждой из которых поправка  $\Delta$  имеет свое вполне определенное значение, зависящее от  $l$ .

Последовательное объяснение спектральных закономерностей, наблюдаемых для атомов щелочных металлов, было дано на основе квантовомеханического подхода. Применим правила отбора для дипольного излучения:  $\Delta l$  - любое целое число,  $\Delta L = \Delta l = \pm 1$ .

**В соответствии с этими правилами отбора разрешены следующие переходы при испускании электромагнитного излучения атомом лития:**

$2s \leftarrow np$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) – 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 разрешенные излучательные переходы на рисунке 14.1 изображены стрелками.

Поскольку  $2s$ -состояние валентного электрона в атоме лития является основным, то главная серия легко наблюдается и в спектре поглощения ( $2s \Rightarrow np$  - переходы). Остальные серии также могут наблюдаться в спектрах поглощения, но только при высокой мощности возбуждающего излучения, когда становится значительной вероятность поглощения возбуждающих квантов электронами, находящимися в возбужденном (например, в  $2p$ ) 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:

$$\nu = \frac{E_{nl'} - E_{kl}}{h} = \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \left[ \frac{1}{(k - \Delta_l)^2} - \frac{1}{(n - \Delta_{l'})^2} \right], \quad (14.9)$$

где соответственно  $n, l'$ ,  $k, l$  - главные и орбитальные квантовые числа исходного и конечного состояний атома,  $\Delta_l$ ,  $\Delta_{l'}$  - квантовые дефекты  $l$  - и  $l'$  - уровней.

Если перейти в выражении (14.9) от частоты  $\nu$  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  $\tilde{\nu}$  совпадают с экспериментально наблюдаемыми. Это подтверждает правильность использованной при теоретическом расчете квантовомеханической модели.

При описании серийных закономерностей в спектрах атомов щелочных металлов используется та же терминология, что и для водородоподобных атомов. Так, наиболее длинноволновая линия в заданной спектральной серии называется *головной линией* этой серии; *пределом (границей)* данной серии называется частота (длина волны, волновое число), определяемая из формулы (14.7) при  $k \rightarrow \infty$ . Например, частота головной линии в главной серии в спектре испускания атома лития выражается формулой

$$\nu = \frac{E_{2p} - E_{2s}}{h} = \gamma^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \left[ \frac{1}{(2 - \Delta_s)^2} - \frac{1}{(2 - \Delta_p)^2} \right],$$

где  $\Delta_s$  и  $\Delta_p$  - квантовые дефекты  $s$ - и  $p$ -уровней соответственно.

Изложенное описание спектральных закономерностей нетрудно обобщить для атома любого щелочного металла. При этом необходимо лишь учесть различие электронных конфигураций их основных состояний. Так, например, атом натрия находится в основном состоянии, когда его валентный электрон заселяет  $3s$ -состояние. Следовательно, построение схемы энергетических уровней для него необходимо начинать с наименьшего по энергии  $3s$ -состояния валентного электрона, что будет соответствовать основному  $3s^2 S_{1/2}$ -состоянию атома натрия; основным состоянием атома калия является  $4s^2 S_{1/2}$ -состояние и т.д.

С учетом вышесказанного запись спектральных серий для всех атомов щелочных металлов можно обобщить следующим образом:

<b>Главная серия</b>	$ks \leftarrow np, n = k, k+1, \dots$
Резкая серия	$kp \leftarrow ns, n = k+1, k+2, \dots$
Диффузная серия	$np \leftarrow kd, n = k$ (кроме $Li$ ), $k+1, k+2, \dots$ ; здесь $k = 2$ для $Li$ , $3$ для $Na$ , $4$ для $K$ и т.д.
Фундаментальная серия	$nd \leftarrow kf, n = 3$ для $Li, Na, K$ , $4$ для $Rb$ , $5$ для $Cs$ , $6$ для $Fr$ ; $k = 4$ для $Li, Na, K, Rb$ , $5$ для $Fr$

Потенциалы ионизации и резонансные потенциалы атомов щелочных металлов невелики. Последние из них составляют 1,5–2 эВ. Поэтому атомы щелочных металлов возбуждаются даже в сравнительно низкотемпературных источниках. Основные спектральные серии расположены в видимой и инфракрасной области спектра. В видимой области спектра находятся и резонансные линии.

При анализе спектров щелочных металлов при помощи спектральных приборов с разрешающей способностью обнаружено, что каждая спектральная линия излучения расщепляется на две линии, то есть в действительности является дублетом. При этом выявлены следующие эмпирические закономерности:<sup>1</sup>

- а) расщепление линий главной серии не является постоянным, а меняется от линии к линии;
- б) у линий резкой серии расщепление одинаково для всех линий;

<sup>1</sup> Анализ именно этих экспериментальных фактов натолкнул исследователей (Юленбек, Гоудсмит) на мысль о существовании у электрона в атоме дополнительной степени свободы, называемой спином.

в) расщепление всех линий диффузной серии также одинаково.

Наличие расщепления спектральных линий свидетельствует о том, что энергия атомов щелочных металлов зависит не только от главного ( $n$ ) и орбитального ( $l$ ) чисел, но и от некоторой дополнительной величины, приводящей к относительно небольшому по величине изменению энергии

Последующие исследования показали, что причиной дублетного расщепления спектральных линий является спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к зависимости энергии стационарного состояния еще и от квантового числа  $j$  (смотри лекцию 11). А поскольку для атомов щелочных металлов, как и для водородоподобных атомов, возможны значения  $j = |l \pm 1/2|$ , то каждый энергетический уровень с заданными значениями  $n$  и  $l$  (кроме  $s$ -уровней, для которых  $j = 1/2$ ) расщепляется на два компонента, которым соответствуют  $j_1 = l + 1/2$  и  $j_2 = l - 1/2$ . Так, энергетические уровни, соответствующие термам  ${}^2P_{1/2,3/2}$ , расщепляются на два компонента  $P_{1/2}$  и  $P_{3/2}$ ; уровни, соответствующие термам  ${}^2D_{3/2,5/2}$ , расщепляются также на два компонента  $D_{3/2}$  и  $D_{5/2}$ , - и т.д. Дополнительная энергия, возникающая при учете спина электрона и спин-орбитального взаимодействия, может быть определена в рамках релятивистской квантовой механики с помощью теории возмущений (смотри лекцию 11). Энергия атома в стационарном состоянии при этом оказывается равной

$$E_{nlj} = E_{nl} + \Delta E_j = -\frac{RchZ_{эф}^2}{n^2} - \frac{Rch\alpha^2 Z_{эф}^4}{n^3} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (14.11)$$

Образовавшаяся в результате учета спин-орбитального взаимодействия структура энергетических уровней, называемая *тонкой (мультиплетной) структурой*, обуславливает



наблюдаемую тонкую структуру спектральных линий. Воспользуемся схемой энергетических уровней лития, приведенной 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:  $P_{1/2}$  и  $P_{3/2}$ . Переходы с каждого из них на уровень  ${}^2S_{1/2}$  разрешены. Таким образом, каждая спектральная линия главной серии расщепляется на два компонента, составляющие дублет (смотри рисунок 14.2a).

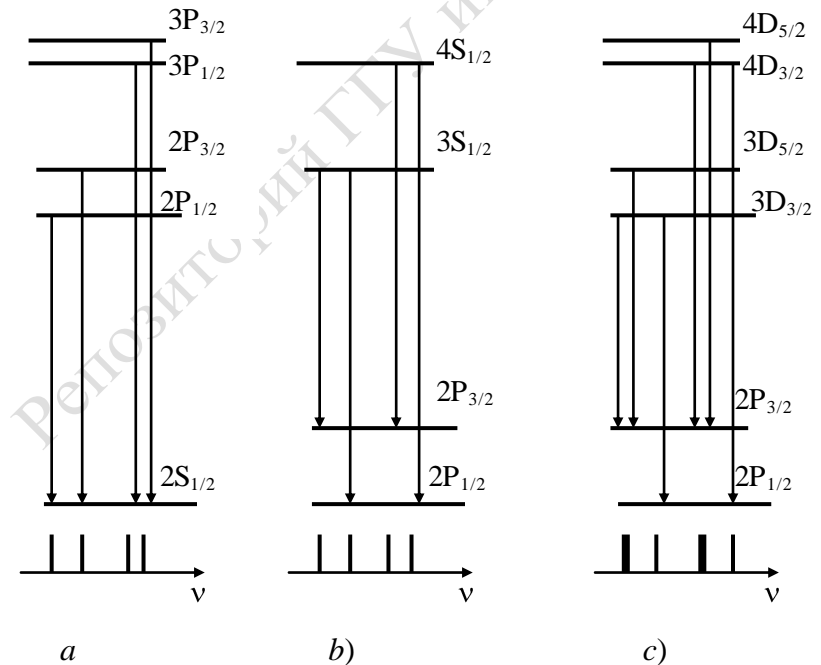


Рисунок 14.2 - Тонкая структура энергетических уровней и спектральных

Как видно из этого рисунка, спектральное расщепление (разность частот компонентов дублета) определяется разностью энергий уровней  $P_{1/2}$  и  $P_{3/2}$ , которая, как легко увидеть из формулы (14.11), равна

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} (E_{nP_{3/2}} - E_{nP_{1/2}}) \approx \frac{1}{2} \frac{Rc\alpha^2 Z_{эф}^4}{n^3}$$

и уменьшается с ростом  $n$ . Этим и объясняется отмеченный выше факт различия величины расщепления  $\Delta\nu$  для различных линий главной серии.

Резкая серия обуславливается 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 из рисунка 14.2b, разностью энергий уровней  $2P_{3/2}$  и  $2P_{1/2}$

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} (E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}}) \approx \frac{Rc\alpha^2 Z_{эф}^4}{16}$$

и не зависит от  $n$ . Именно этим объясняется подтверждаемое экспериментально постоянство величины расщепления всех спектральных линий резкой серии.

Как следует из рисунка 14.2c, расщепление спектральных линий диффузной серии обусловлено расщеплением как  $D$ -, так и  $P$ -уровней. Правилами отбора по  $j$  разрешены переходы  $2P_{1/2} \leftarrow nD_{3/2}$ ,  $2P_{3/2} \leftarrow nD_{3/2}$  и  $2P_{3/2} \leftarrow nD_{5/2}$ , то есть каждая спектральная линия диффузной серии расщепляется на три компонента. Однако величина расщепления  $D$ -уровней

$E_{nD_{5/2}} - E_{nD_{3/2}}$  значительно меньше, чем величина расщепления  $P$ -уровней<sup>1</sup>. Поэтому спектральные линии, обусловленные переходами  $2P_{3/2} \leftarrow nD_{3/2}$  и  $2P_{3/2} \leftarrow nD_{5/2}$ , сливаются в одну размытую (диффузную) линию, так что тонкая структура линий имеет вид дублета. Величина дублетного расщепления определяется выражением

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} (E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}}) \approx \frac{Rc\alpha^2 Z_{эф}^4}{16},$$

то есть она одинакова для всех линий диффузной серии.

Результаты квантовомеханического расчета величин дублетного расщепления линий в спектрах атомов щелочных металлов<sup>2</sup> (см. формулу (14.11)) хорошо согласуются с экспериментальными данными, что свидетельствует о правильности используемой теоретической модели.

Совокупность линий, возникающих при переходах между компонентами тонкой структуры уровней  $nl$  и  $n'l'$  (переходы  $nlj \Rightarrow n'l'j'$ ), называется *мультиплетом*. Относительные интенсивности компонентов мультиплетта подчиняются следующему правилу сумм. Сумма интенсивностей всех компонентов мультиплетта  $LSJ \Rightarrow LSJ'$ , имеющих один и тот же конечный уровень  $J'$ , пропорциональна статистическому весу этого уровня  $(2J'+1)$ . В соответствии с этим правилом отношение интенсивностей компонентов дублета, берущих начало с уровней  $J_1$  и  $J_2$ , равно  $(2J_1+1)/(2J_2+1)$ . Для главной серии оно равно 1/2.

<sup>1</sup>  $E_{2P_{3/2}} - E_{2P_{1/2}} \approx 6 \cdot 10^{-5}$  эВ;  $E_{3D_{5/2}} - E_{3D_{3/2}} \approx 6 \cdot 10^{-6}$  эВ;

$E_{4D_{5/2}} - E_{4D_{3/2}} \approx 4 \cdot 10^{-6}$  эВ.

<sup>2</sup>  $\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1 \approx 0,34$  см<sup>-1</sup>;  $\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_3 \approx 0,10$  см<sup>-1</sup>;  $\tilde{\nu}_6 - \tilde{\nu}_5 = \tilde{\nu}_8 - \tilde{\nu}_7 \approx 0,34$  см<sup>-1</sup>;  $\tilde{\nu}_{10} - \tilde{\nu}_9 = \tilde{\nu}_{12} - \tilde{\nu}_{11} \approx 0,34$  см<sup>-1</sup>;  $\nu' - \nu'' \approx 0,03$  см<sup>-1</sup>.

## Лекция 15

Квантово-механическое описание атомов с эквивалентными электронами

- 1 Системы неразличимых частиц, принцип тождественности.
- 2 Свойства симметрии функций состояния, бозоны и фермионы.
- 3 Состояние системы двух электронов.
- 4 Состояния и спектр атома гелия пара- и ортогелий.

В основе исследования сложных атомов, как и атома водорода, также лежит уравнение Шредингера, решением которого является функция состояния атома. Однако теперь функция состояния зависит от пространственных координат всех электронов атома и от времени:

$$\psi \equiv \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t). \quad (15.1)$$

Волновая функция (15.1) удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi,$$

где  $\hat{H}$  - гамильтониан системы электронов, включающий в себя сумму операторов кинетической энергии каждого из электронов

$$\hat{T}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i,$$

сумму потенциальных энергий всех электронов в поле ядра

$$U_i = -\gamma \frac{Ze^2}{r_i}$$

и сумму потенциальных энергий взаимодействия каждой пары электронов

$$U_{ik} = \gamma \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|},$$

то есть

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_i \gamma \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \gamma \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|}. \quad (15.2)$$

При этом использованы следующие обозначения:  $\hat{p}_i$  - оператор импульса  $i$ -го электрона,  $\vec{r}_i$  и  $\vec{r}_k$  - радиусы-векторы, определяющие положение  $i$ -того и  $k$ -того электронов, соответственно,  $|\vec{r}_i - \vec{r}_k| = r_{ik}$  - расстояние между  $i$ -тым и  $k$ -тым электронами.

Нахождение точных решений уравнения Шредингера с таким гамильтонианом практически невыполнимо. Этому препятствует наличие в операторе  $\hat{H}$  потенциальной энергии взаимодействия электронов, из-за которой невозможно разделение переменных. Если бы эта энергия отсутствовала, то гамильтониан представлял бы собой сумму гамильтонианов отдельных электронов в поле ядра:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i, \quad (15.3)$$

где

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \gamma \frac{Ze^2}{r_i}$$

- гамильтониан  $i$ -го электрона. В этом случае достаточно было бы решить уравнение

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i.$$

Если теперь представить собственную функцию системы в виде<sup>1</sup>

$$\Psi = \prod_i \psi_i, \quad (15.4)$$

то она, очевидно, будет удовлетворять уравнению Шредингера с гамильтонианом (15.3) и энергией  $E = \sum_i E_i$ .

Если бы электроны были различимы, то волновая функция, определяемая выражением (15.4), представляла бы собой функцию состояния системы электронов. Вследствие имеющей место неразличимости электронов произведение функций  $\psi_i$  не является правильной  $\psi$ -функцией системы электронов, хотя оно и удовлетворяет уравнению Шредингера в пренебрежении взаимодействием электронов. **Для получения правильной функции состояния системы электронов необходимо учитывать принцип неразличимости тождественных частиц.**

Отметим, что следует с самого начала учитывать наличие спина, то есть считать, что электрон обладает четырьмя степенями свободы: тремя пространственными и одной спиновой. При этом волновая функция электрона зависит от пространственных координат  $x, y, z$  и спиновой переменной  $\sigma_i$ :  $\psi_i = \psi(x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$ . Обозначая  $x_i, y_i, z_i \equiv X_i$ , для  $\Psi$ -функции сложной системы можно записать

$$\Psi \equiv \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N). \quad (15.4)$$

**Свойства такой функции состояния будут рассмотрены ниже на примере атома гелия.**

Суть принципа **неразличимости тождественных** частиц рассмотрим на примере системы двух произвольных одинаковых бесспиновых частиц. Функция ее состояний  $\psi(X_1, X_2)$  зависит

<sup>1</sup> Символом  $\Pi$  обозначена операция умножения, так что

$$\prod_i \psi_i = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n.$$

от совокупности пространственных координат  $X_1$  и  $X_2$  обеих частиц. В силу **тождественности частиц состояния системы**, получающиеся друг из друга перестановкой обеих частиц, должны быть **физически эквивалентны**. Это значит, что должно выполняться соотношение

$$\psi(X_1, X_2) = \hat{k}\psi(X_2, X_1) = k\psi(X_2, X_1), \quad (15.5)$$

где  $\hat{k}$  - оператор перестановки,  $k$  - собственное значение оператора  $\hat{k}$ .

**Если еще раз переставить частицы, то получим**

$$\hat{k}\psi(X_2, X_1) = k^2\psi(X_1, X_2) = \psi(X_1, X_2),$$

из чего следует

$$k^2 = 1,$$

то есть собственные значения оператора перестановки  $k = \pm 1$ .

При  $k = 1$

$$\psi(X_1, X_2) = \psi(X_2, X_1) \quad (15.6)$$

и  $\psi$ -функция называется *симметричной*;

при  $k = -1$

$$\psi(X_1, X_2) = -\psi(X_2, X_1) \quad (15.7)$$

и  $\psi$ -функция называется *антисимметричной*.

Симметричные и антисимметричные собственные функции отражают то, что состояние системы симметрично относительно положения входящих в нее частиц. Для симметричной  $\psi$ -функции это очевидно. Для антисимметричной  $\psi$ -функции симметрия состояния системы относительно положения частиц объясняется тем, что физический смысл имеет не сама  $\psi$ -функция, а квадрат ее модуля (смотри лекцию 5).

Симметрия  $\psi$ -функции не изменяется с течением времени, то есть симметрия функций  $\psi(X_1, X_2, t)$  и  $\psi(X_1, X_2, 0)$  одинакова. Это следует из уравнения Шрёдингера. Аналогичным

образом можно ввести понятия о симметричных и антисимметричных функциях состояния для систем, состоящих более чем из двух частиц.

Вернемся к решению уравнения Шрёдингера для системы электронов и учтем неразличимость (тождественность) частиц. Записанное произведение (15.4) собственных функций не является ни симметричным ни антисимметричным, а поэтому не может быть правильной  $\psi$ -функцией системы.

Прежде чем выяснить, какой должна быть  $\psi$ -функция системы невзаимодействующих тождественных частиц, заметим, что гамильтонианы таких частиц

$$\hat{H}_i \equiv \hat{H}(X_i) = \frac{\hat{p}^2}{2m_i} + U(X_i)$$

совершенно одинаковы (они действуют только на координаты разных частиц), поэтому эти гамильтонианы имеют одинаковые собственные значения  $E_n$  и обладают одинаковыми собственными функциями  $\psi_n$ :

$$\hat{H}(X_i)\psi_n(X_i) = E_n\psi_n(X_i). \quad (15.8)$$

Здесь  $n$  - номер состояния отдельной частицы. Из (15.8) ясно, что энергия системы частиц (то есть собственное значение гамильтониана системы частиц  $\hat{H} = \sum_i \hat{H}(X_i)$ ) будет равна

сумме собственных значений гамильтонианов  $\hat{H}(X_i)$ , а собственная функция гамильтониана  $\hat{H}$  будет выражаться в виде некоторой суперпозиции произведений собственных функций гамильтонианов  $\hat{H}(X_i)$ .

Действительно, рассмотрим, например, систему двух тождественных частиц, находящихся в  $n$  - и  $m$  - состояниях:

$$\hat{H}(X_1)\psi_n(X_1) = E_n\psi_n(X_1), \quad (15.9)$$

$$\hat{H}(X_2)\psi_m(X_2) = E_m\psi_m(X_2). \quad (15.10)$$



Решением уравнения Шрёдингера для системы двух частиц будет, очевидно, функция  $\psi_n(X_1)\psi_m(X_2)$ , то есть

$$\hat{H} \psi_n(X_1)\psi_m(X_2) = (E_n + E_m) \psi_n(X_1)\psi_m(X_2). \quad (15.11)$$

Но так как гамильтониан  $\hat{H} = \hat{H}(X_1) + \hat{H}(X_2)$  симметричен относительно перестановки частиц, то функция  $\psi_m(X_1)\psi_n(X_2)$  также будет удовлетворять уравнению Шрёдингера для системы частиц

$$\hat{H} \psi_m(X_1)\psi_n(X_2) = (E_m + E_n) \psi_m(X_1)\psi_n(X_2). \quad (15.12)$$

с такой же энергией  $E = E_n + E_m$ .

**Но тогда следует, что любая линейная комбинация**

$$\psi(X_1, X_2) = C_1 \psi_n(X_1)\psi_m(X_2) + C_2 \psi_m(X_1)\psi_n(X_2), \quad (15.13)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  - произвольные постоянные, также будет удовлетворять уравнению Шрёдингера с той же общей энергией  $E = E_n + E_m$ :

$$\hat{H} \psi(X_1, X_2) = E \psi(X_1, X_2). \quad (15.14)$$

**Следовательно, состояние системы тождественных частиц с определенной энергией вырождено.**

Учтем теперь, что  $\psi$  - функция системы тождественных частиц может быть либо *симметричной*, либо *антисимметричной* по отношению к перестановке частиц. Это значит, что возможны два случая:

$$\psi_s(X_1, X_2) = C_s (\psi_n(X_1)\psi_m(X_2) + \psi_m(X_1)\psi_n(X_2)), \quad (15.15)$$

$$\psi_a(X_1, X_2) = C_a (\psi_n(X_1)\psi_m(X_2) - \psi_m(X_1)\psi_n(X_2)). \quad (15.16)$$

Константу  $C$  можно определить из условия нормировки  $\psi$  - функции. Поскольку система волновых функций  $\psi_n(X)$  является ортонормированной:

$$\int \psi_n^*(X) \psi_m(X) dV = \delta_{nm}, \quad (15.17)$$

то получаем, что  $C_s = C_a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ .

Таким образом, используя собственные функции гамильтониана  $\hat{H}(X_i)$  отдельной частицы, можно построить симметричные и антисимметричные собственные функции системы двух тождественных невзаимодействующих частиц:

$$\psi_{s,a}(X_1, X_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_n(X_1)\psi_m(X_2) \pm \psi_m(X_1)\psi_n(X_2)). \quad (15.18)$$

Итак, мы видим, что вырождение состояний системы, обладающей определенной энергией, устраняется требованием симметрии функции состояния этой системы.

**Учтем теперь наличие спина у частиц и сконструируем полные функции состояния, зависящие как от пространственных, так и от спиновых переменных.**

Если взаимодействие орбитального и спинового моментов мало, то полную функцию состояния можно представить в виде произведения функции  $\psi$ , зависящей от пространственных координат частиц  $X_1, X_2$ , и функции  $\varphi$  спиновых координат  $\sigma_1, \sigma_2$ :

$$\Psi(X_1, X_2, \sigma_1, \sigma_2) = \psi(X_1, X_2)\varphi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (15.19)$$

Построенная таким образом  $\Psi$ -функция будет удовлетворять уравнению Шрёдингера, если его решением будет координатная часть  $\psi(X_1, X_2)$ . Это следует из того, что в гамильтониан не входят операторы, действующие на спиновые переменные  $\sigma_i$ .

**Очевидно, что функция  $\Psi$  будет симметричной, если  $\psi$  и  $\varphi$  одновременно симметричны либо антисимметричны:**

$$\Psi_s^{(1)} = \psi_s \varphi_s; \quad \Psi_s^{(2)} = \psi_a \varphi_a. \quad (15.20)$$

Аналогично, если одна из функций (например,  $\psi$ ) симметрична, а другая (в выбранном примере  $\varphi$ )

антисимметрична, то произведение их будет функцией, антисимметричной относительно перестановки частиц. Следовательно, имеются две возможности для получения антисимметричной функции  $\Psi$  :

$$\Psi_a^{(1)} = \psi_a \varphi_s; \quad \Psi_a^{(2)} = \psi_s \varphi_a. \quad (15.21)$$

Свойство симметрии функции состояния системы *одинаковых* частиц может зависеть только от природы самих частиц. И, действительно, симметрия  $\Psi$ -функции определяется только спином частицы. Если спин частицы целочисленный ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) то  $\Psi$ -функция системы частиц будет симметричной; если спин частицы полуцелый ( $s = 1/2, 3/2, \dots$ ), то  $\Psi$ -функция системы частиц будет антисимметричной. Эти утверждения составляют содержание *теоремы Паули*.

Частицы, обладающие целочисленным спином, называют *бозонами*<sup>1</sup>, а частицы с полуцелым спином – *фермионами*<sup>2</sup>. Если система состоит из одинаковых бозонов, то ее  $\Psi$ -функция симметрична по отношению к перестановке любой пары частиц. Если система, состоит из одинаковых фермионов, то  $\Psi$ -функция меняет знак при перестановке любой пары частиц, то есть является антисимметричной.

Электроны ( $s = 1/2$ ) являются фермионами. Поэтому как обобщение экспериментальных фактов для них постулируется положение: системы электронов встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями. Это положение называют *принципом Паули*, или *принципом исключения*. В соответствии с этим утверждением в определенном квантовом состоянии в атоме может находиться не более одного электрона.

На состояния бозонов принцип симметрии собственных функций не налагает никаких ограничений, аналогичных запрету

<sup>1</sup> Бозоны подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна.

<sup>2</sup> Фермионы подчиняются статистике Ферми-Дирака.

Паули. В одном и том же состоянии может находиться любое число одинаковых бозонов.

Если частица не является элементарной, но ее можно рассматривать как единое целое, то к системам таких частиц также можно применять квантовую механику. Если такие частицы одинаковы, то  $\Psi$ -функция системы сложных (но неразличимых!) частиц должна быть либо симметричной, либо антисимметричной. То, какой случай реализуется, зависит от спина частицы. Например, атом водорода состоит из протона ( $s = 1/2$ ) и электрона ( $s = 1/2$ ), и, следовательно, система атомов водорода должна описываться симметричной  $\Psi$ -функцией. Симметрична также  $\Psi$ -функция системы  $\alpha$ -частиц, так как каждая из них состоит из двух протонов и двух нейтронов ( $s = 1/2$ ). Ядро трития содержит протон и два нейтрона, поэтому  $\Psi$ -функция системы, состоящей из ядер трития, должна быть антисимметричной.

Далее мы рассмотрим метод определения таких функций состояния на примере атома гелия, в состав которого входят два электрона, и определим возможные состояния атомов этого элемента.

## Лекция 16

Применение теории возмущений для определения энергии системы тождественных частиц

1. Уравнение Шредингера для системы двух электронов.
2. Сущность метода последовательных приближений.
3. Расчет энергии основного состояния атома гелия.
4. Спектр атома гелия. Обменная энергия.

Простейшими после водородоподобных атомных систем являются атом гелия  $He$ , 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 двух экземплярах: регистрируются две главные, две резкие, две диффузные серии и т.д. В одном экземпляре серий все линии простые (синглеты), в другом – триплеты. Эти экспериментальные результаты натолкнули на предположение о существовании двух модификаций атомов гелия, - парагелий и ортогелий, обуславливающих, соответственно, синглетные и триплетные линии в спектре. Полное описание спектральных закономерностей атома гелия было дано в рамках квантовой механики.

Несмотря на сравнительную простоту атома гелия попытки построить его теорию в рамках теории Бора не привели к успеху. В дальнейшем стало ясно, что теория Бора в принципе не могла дать решение проблемы атома гелия. Это обусловлено, главным образом, двумя обстоятельствами:

- 1) квантовая теория Бора не позволяет учесть наличие *обменной энергии* (см. ниже), существование которой является чисто квантовым эффектом;
- 2) теория Бора не учитывает наличия спина у электрона.

Для простейшего двухэлектронного атома – атома гелия, если не учитывать спинов, задача сводится к решению уравнения Шрёдингера для системы с двумя электронами. Требования, предъявляемые к  $\Psi$ -функции, остаются теми же, что и для системы с одним электроном (смотри лекцию 5).

Для стационарного состояния уравнение Шрёдингера записывается в виде

$$\hat{H}\Psi \equiv (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{U}_{12})\Psi = E\Psi, \quad (16.1)$$

где  $\Psi$  зависит от координат обоих электронов;  $E$  - энергия стационарного состояния;

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \gamma \frac{Ze^2}{r_1} \quad (16.2)$$

и

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \gamma \frac{Ze^2}{r_2} \quad (16.3)$$

- гамильтонианы первого и второго электронов в отсутствие взаимодействия между ними;  $\hat{U}_{12} = \gamma \frac{e^2}{r_{12}}$  - часть полного гамильтониана, учитывающая взаимодействие электронов;  $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ ,  $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$  - радиус-векторы, определяющие положение электронов относительно ядра;  $r_{12}$  - расстояние между электронами;  $Z = 2$  (для гелия).

Трудность задачи об атоме гелия обусловлена наличием в (16.1) члена  $\hat{U}_{12}\Psi$ , зависящего от координат обоих электронов. Из-за этого уравнение (16.1) не имеет решений с разделяющимися переменными. Однако если считать  $\hat{U}_{12}\Psi$  малой добавкой, то можно воспользоваться методами теории возмущений. При этом в нулевом приближении получим

$$\hat{H}^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0, \quad (16.4)$$

где  $\hat{H}^0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ .

Найдя  $\Psi^0$  и  $E^0$ , ищем решение в первом приближении:

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi^1; \quad E = E^0 + E^1. \quad (16.5)$$

Для этого служит уравнение

$$(\hat{H}^0 + \hat{U}_{12})(\Psi^0 + \Psi^1) = (E^0 + E^1)(\Psi^0 + \Psi^1),$$

которое с учетом (16.4) принимает вид:

$$\hat{H}^0 \Psi^1 + \hat{U}_{12} \Psi^0 + \hat{U}_{12} \Psi^1 = E^1 \Psi^0 + E^0 \Psi^1 + E^1 \Psi^1. \quad (16.6)$$

В (16.6)  $\hat{U}_{12} \Psi^1$  и  $E^1 \Psi^1$  являются малыми величинами более высокого порядка, и в первом приближении их следует отбросить. Таким образом, в первом приближении

$$(\hat{H}^0 - E^0) \Psi^1 = (E^1 - \hat{U}_{12}) \Psi^0. \quad (16.7)$$

Можно доказать, что неоднородное уравнение (16.7) имеет решение только при таких значениях  $E^1$ , когда правая часть ортогональна к волновой функции  $\Psi^0$  нулевого приближения, то есть при выполнении условия

$$\int \Psi^{0*} (E^1 - \hat{U}_{12}) \Psi^0 d\tau = 0;$$

причем интегрирование ведется по шестимерному объему ( $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$ ). Таким образом, с учетом нормировки функции  $\Psi^0$  получаем

$$E^1 = \int \Psi^0 * \hat{U}_{12} \Psi^0 d\tau, \quad (16.8)$$

то есть поправка  $E^1$  к энергии в первом приближении равна потенциальной энергии взаимодействия электронов, усредненной по функциям состояния нулевого приближения. Вычислив  $E^1$ , можно затем решить (16.7) и найти  $\Psi^1$ . Аналогично можно найти решение во втором приближении  $E = E^0 + E^1 + E^2$ ,  $\Psi = \Psi^0 + \Psi^1 + \Psi^2$ , рассматривая поправки  $E^2$  и  $\Psi^2$  как величины еще более высокого порядка малости, и т.д.

Найдем решение уравнения Шрёдингера в нулевом приближении.

Записав (16.4) более подробно, имеем

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \Psi^0 = E^0 \Psi^0, \quad (16.9)$$

где  $\hat{H}_1$  зависит только от координат первого электрона, а оператор  $\hat{H}_2$  - только от координат второго электрона. Поэтому решение  $\Psi^0$  будет решением с разделяющимися переменными:

$$\Psi^0 = \psi^0(1) \psi^0(2), \quad (16.10)$$

где для краткости цифрами 1 и 2 обозначены совокупности пространственных координат соответственно первого и второго электронов ( $1 \equiv X_1$ ;  $2 \equiv X_2$ ).

Подставив (16.10) в (16.9) и разделив на  $\Psi^0 = \psi^0(1)\psi^0(2)$ , получим:

$$\frac{\hat{H}_1\psi^0(1)}{\psi^0(1)} + \frac{\hat{H}_2\psi^0(2)}{\psi^0(2)} = E^0. \quad (16.11)$$

**Первое слагаемое слева в (16.11) зависит от координат только первого, а второе – только второго электрона. Так как сумма этих слагаемых постоянна, то должно быть постоянным каждое из слагаемых в отдельности. Иными словами,**

$$\hat{H}_1\psi^0(1) = E_1^0\psi^0(1), \quad (16.12)$$

$$\hat{H}_2\psi^0(2) = E_2^0\psi^0(2),$$

где  $E_1^0$  - энергия первого электрона в состоянии, описываемом волновой функцией  $\psi^0(1)$ ;  $E_2^0$  - энергия второго электрона в состоянии  $\psi^0(2)$ . При этом

$$E_1^0 + E_2^0 = E^0. \quad (16.13)$$

Оба уравнения (16.12) по существу тождественны. Каждое из них описывает стационарное состояние электрона в поле ядра в отсутствие взаимодействия электронов. Тем самым в нулевом приближении задача сведена к нахождению собственных функций и собственных значений одноэлектронного водородоподобного атома.

В нулевом приближении работа по удалению электрона из атома  $He$  равна  $Z^2E_0$ , где  $E_0$  - энергия ионизации водорода ( $E_0 \approx 13,6$  эВ); для удаления обоих электронов нужно совершить работу  $E_i^0 = 2Z^2E_0$ . При этом погрешность расчета по отношению к результатам эксперимента составляет 40 %. С учетом поправки первого приближения энергия, необходимая для отрыва обоих электронов, оказывается равной



$(E^0 + E^1)_i = \left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right)E_0$  и отличается от экспериментально найденной менее чем на 10 %.

Объясним теперь причину удвоения спектральных серий атома гелия. Заметим, что все серии получаются путем возбуждения одного электрона, а не обоих сразу. Поэтому рассмотрим в нулевом приближении такие состояния атома гелия, в которых один из электронов не возбужден, а другой находится в возбужденном состоянии. Их состояниям в нулевом приближении соответствуют волновые функции  $\psi_1^0(1)$  и  $\psi_k^0(2)$ . Функция  $\psi_1^0$  соответствует нормальному состоянию ( $n=1, l=0, m=0$ ). Спин электрона пока не учитываем.

Вследствие тождественности электронов могут реализоваться только состояния, которым отвечают следующие функции, зависящие от пространственных координат:

$$\Psi_s^0(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^0(1)\psi_k^0(2) + \psi_1^0(2)\psi_k^0(1), \quad (16.14)$$

$$\Psi_a^0(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1^0(1)\psi_k^0(2) - \psi_1^0(2)\psi_k^0(1). \quad (16.15)$$

Каждое из выражений (16.14) и (16.15) можно принять в качестве нулевого приближения, а затем с помощью теории возмущений найти поправки первого и последующих приближений.

Для состояний, описываемых симметричной функцией (16.14),<sup>1</sup> поправка к энергии в первом приближении равна

$$E_s^1 = \int \Psi_s^0 * \hat{U}_{12} \Psi_s^0 d\tau = \int \gamma \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_s^0|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (16.16)$$

а для состояний, которым соответствует антисимметричная функция (16.15),<sup>2</sup> -

<sup>1</sup> Такие состояния называют парасостояниями.

<sup>2</sup> Их называют ортосостояниями.

$$E_a^1 = \int \Psi_a^0 * \hat{U}_{12} \Psi_a^0 d\tau = \int \gamma \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_a^0|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (16.17)$$

где  $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ ,  $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ .

Подставляя в (16.16) и (16.17) соответственно выражения (16.14) и (16.15) и выполнив умножение, с учетом тождественности электронов, имеем:

$$E_s^1 = I_k + I_{об}, \quad (16.18)$$

$$E_a^1 = I_k - I_{об}, \quad (16.19)$$

где введены обозначения

$$I_k = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_1^0(1)|^2 |\psi_k^0(2)|^2 d\tau, \quad (16.20)$$

$$I_{об} = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1^0(1) \psi_k^0(2) * (1) \psi_k^0(2) \psi_1^0(1) * (2) d\tau. \quad (16.21)$$

Из (16.17), (16.18) видно, что  $E_s^1 > 0$  и  $E_a^1 > 0$ , а из (16.21) следует, что  $I_k > 0$ . Таким образом,  $I_k + I_{об} > 0$ ,  $I_k - I_{об} > 0$ . Кроме того,  $I_{об} > 0$ . Следовательно, энергетические уровни парасостояния лежат ниже соответствующих энергетических уровней ортосостояния. Поэтому *нормальным состоянием атома гелия является парасостояние*.

Выражение (16.20) называется *кулоновским интегралом* и определяет потенциальную энергию отталкивания зарядов  $\rho_1 d\tau_1$  и  $\rho_2 d\tau_2$ , распределенных в пространстве с плотностями  $\rho_1 = e |\psi_1^0(1)|^2$  и  $\rho_2 = e |\psi_2^0(2)|^2$ . Формулой (16.21) определяется так называемый *обменный интеграл*. Он обусловлен сугубо квантовыми эффектами, свойственными системам тождественных частиц и определяет величину *обменной энергии*, соответствующей *обменному взаимодействию*.

Наличием обменной энергии объясняется понижение энергетических уровней парасостояния и повышение уровней

оргосостояния. Эта энергия появляется только в результате неразличимости двух квантовых состояний, реализованных в результате перестановки двух тождественных взаимодействующих частиц<sup>1</sup>.

Объясним теперь разделение спектральных термов атома гелия и соответствующих им спектральных линий на *синглетные* и *триплетные*. Для этого нужно учесть спин электронов.

В отсутствие спин-орбитального взаимодействия, как отмечено выше, пространственные и спиновые части собственной функции системы двух электронов разделяются. Так как спин может иметь значения, равные  $\pm \hbar/2$ , то будут иметь место спиновые функции  $\varphi^+$  и  $\varphi^-$ . Тогда для системы двух электронов возможны следующие сочетания<sup>2</sup>:

$$\begin{array}{ll} \varphi^+(\sigma_1)\varphi^+(\sigma_2), [\uparrow\uparrow] & \varphi^+(\sigma_1)\varphi^-(\sigma_2), [\uparrow\downarrow] \\ \varphi^-(\sigma_1)\varphi^+(\sigma_2), [\downarrow\uparrow] & \varphi^-(\sigma_1)\varphi^-(\sigma_2), [\downarrow\downarrow]. \end{array}$$

Из этих функций можно составить четыре комбинации, удовлетворяющие свойствам симметрии относительно перестановки электронов:

$$\begin{aligned} \varphi_s^{(1)} &= \varphi^+(\sigma_1)\varphi^+(\sigma_2); \\ \varphi_s^{(2)} &= \varphi^+(\sigma_1)\varphi^-(\sigma_2) + \varphi^-(\sigma_1)\varphi^+(\sigma_2); \\ \varphi_s^{(3)} &= \varphi^-(\sigma_1)\varphi^-(\sigma_2); \\ \varphi_a &= \varphi^+(\sigma_1)\varphi^-(\sigma_2) - \varphi^-(\sigma_1)\varphi^+(\sigma_2). \end{aligned} \tag{16.22}$$

<sup>1</sup> Обменное взаимодействие проявляется не только при электростатическом взаимодействии. Оно имеет место и для других взаимодействий, например, в случае ядерных сил.

<sup>2</sup> Стрелками в квадратных скобках указана взаимная ориентация спинов обоих электронов. Стрелка, направленная вверх, соответствует спину

$\hbar/2$ , стрелка, направленная вниз, – спину ( $-\hbar/2$ ).

**Ясно, что первые три комбинации являются симметричными функциями, а четвертая – антисимметричной.**

Комбинируя функции (16.22) с функциями, определяемыми выражениями (16.14) и (16.15), можно получить следующие восемь сочетаний:

$$\begin{array}{ll}
 \psi_s \varphi_s^{(1)} & \psi_s \varphi_a \\
 \psi_s \varphi_s^{(2)} & \psi_a \varphi_s^{(1)} \\
 \psi_s \varphi_s^{(3)} & \psi_a \varphi_s^{(2)} \\
 \psi_a \varphi_a & \psi_a \varphi_s^{(3)}
 \end{array}$$

Для электронов могут реализоваться лишь состояния, которым соответствуют функции, записанные в правой колонке, поскольку электроны являются фермионами и должны описываться антисимметричными функциями. Определим, какие же состояния описываются этими четырьмя функциями.

Последние три функции из правой колонки определяют состояние с полным спином  $S = 1$  (его проекциям соответствуют  $m_s = 1, 0, -1$ ). Таким образом, указанные три функции образуют одну группу состояний, характеризуемую спином  $S = 1$  (мультиплетность  $\kappa = 3$ ), - *триплетные состояния*. Первой функции из правой колонки отвечает лишь состояние с полным спином  $S = s_1 + s_2 = 0$  ( $\kappa = 1$ ), то есть *синглетное состояние*. При этом волновые функции системы двух электронов, зависящие от пространственных координат,  $\Psi_s(1,2)$  и  $\Psi_a(1,2)$  описывают соответственно *парасостояние* атома гелия (состояние *парагелия*) и его *ортосостояние* (состояние *ортогелия*).

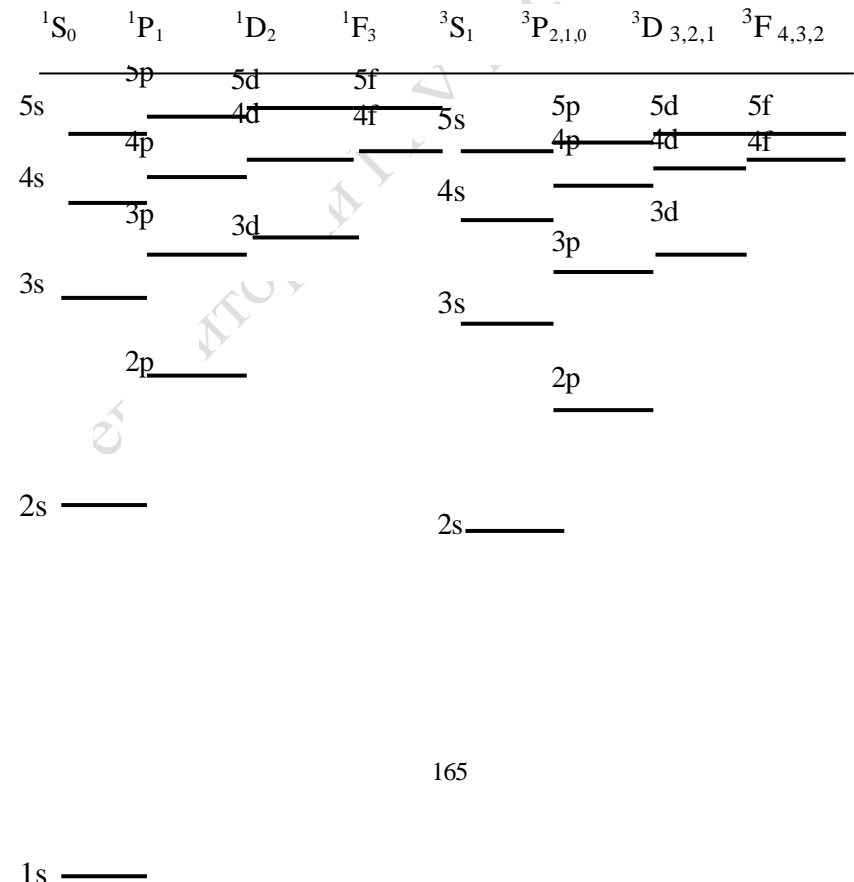
Проанализируем теперь, каким электронным конфигурациям в атоме гелия соответствуют триплетные и синглетные состояния.

Если оба электрона находятся в  $1s$ -состоянии, то  $L = l_1 + l_2 = 0$ ,  $S = 0$ ,  $\kappa = 1$  и имеем  $^1S_0$ -состояние. Атом гелия

в этом состоянии диамагнитен и не обнаруживает эффекта Зеемана (см. раздел 9).

Если в результате возбуждения реализуется электронная конфигурация  $1s2p$  ( $n_1 = 1, l_1 = 0; n_2 = 2, l_2 = 1$ ), то при  $S = 1$  возможным проекциям полного спина на выделенное направление отвечают квантовые числа  $m_s = 1, 0, -1$  и атом гелия находится в триплетном состоянии ( $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ ). Если при указанной электронной конфигурации  $S = 0$ , то атом гелия находится в синглетном состоянии  $^1P_0$ .

Энергетически более выгодным для атома гелия является синглетное состояние  $1s^2\ ^1S_0$  (см. рисунок 16.1); именно такая конфигурация соответствует нормальному состоянию атома гелия.



Для дипольного излучения правила отбора  $\Delta S = 0$  запрещают *интеркомбинационные переходы*, то есть переходы между синглетными и триплетными термами. Это значит, что в спектрах поглощения и испускания гелия проявляются линии, соответствующие квантовым синглет-синглетным переходам (спектр парагелия) и триплет-триплетным (спектр ортогелия).

Таким образом, в природе нет двух различных химических элементов, называемых парагелием и ортогелием и имеющих различные спектры излучения.

Одна из наблюдаемых в эксперименте система спектральных линий соответствует переходам между парасостояниями гелия, а другая – изменениям ортосостояний гелия.

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.

## Лекция 17

### АТОМЫ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ.

1. Сущность эффекта Зеемана, классическая модель Лоренца.
2. Квантовая модель простого эффекта Зеемана.
3. Квантовая модель сложного эффекта Зеемана.
4. Эффект Пашена-Бака.

В кулоновском поле (в нерелятивистском приближении) все энергетические уровни электрона в водородоподобных системах вырождены: энергия в отсутствие дополнительных взаимодействий зависит только от главного квантового числа  $n$ .

При этом все спектральные линии атома водорода одиночные (синглеты). Атомы щелочных металлов можно рассматривать как одноэлектронные атомы, валентный электрон которых движется в сферически симметричном, но уже не кулоновском поле. При этом снимается вырождение по орбитальному квантовому числу  $l$  – энергия зависит не только от  $n$ , но и от  $l$ . Разрешенные правилами отбора по квантовому числу  $l$  переходы обуславливают происхождение спектральных серий щелочных металлов.

Наличие спин-орбитального взаимодействия приводит к снятию вырождения по квантовому числу  $J$ , что является причиной тонкой структуры спектральных линий атомных систем. Однако в отсутствие внешних полей все направления в пространстве эквивалентны и поэтому энергии уровней не зависят от магнитного квантового числа  $m_J$ , хотя при заданном  $J$  число  $m_J$ , характеризующее проекцию полного момента  $\vec{J}$  на ось  $Z$ , может принимать  $2J+1$  значений. Кратность соответствующего вырождения равна, таким образом,  $2J+1$ . Снять это вырождение можно, создав условия, при которых некоторое направление в пространстве будет физически

выделено, например, воздействием на атом внешнего магнитного или электрического поля. В соответствии с причиной, обусловившей снятие вырождения уровней, различают эффект Зеемана и эффект Штарка.

*Эффектом Зеемана называется явление расщепления спектральных линий атомных систем, помещенных во внешнее магнитное поле. Так как расщепление спектральных линий обусловлено расщеплением энергетических уровней атомов, то термин «эффект Зеемана» относится также и к явлению расщепления энергетических уровней атомов, помещенных во внешнее магнитное поле.*

Расщепление спектральных линий при наличии внешнего магнитного поля было впервые обнаружено в 1896 году Зееманом. Количественное объяснение этого явления с позиций классической теории дано Лоренцем. Согласно теории Лоренца при наблюдении излучения атомов перпендикулярно направлению внешнего магнитного поля спектральная линия с частотой  $\nu_0$  должна расщепляться на три компонента с частотами  $\nu_0$ ,  $\nu_0 + \Delta\nu$ ,  $\nu_0 - \Delta\nu$ ; величина

$$\Delta\nu = eH / 4\pi mc \quad (17.1)$$

( $H$  - модуль напряженности внешнего магнитного поля) называется нормальным расщеплением. Компоненты расщепления обнаруживают линейную поляризацию: крайние ( $\sigma$ -компоненты) – перпендикулярную к направлению  $\vec{H}$ , средний ( $\pi$ -компонент) – параллельную  $\vec{H}$ .

*В одних случаях экспериментально наблюдаемая картина расщепления спектральных линий в точности соответствовала теории Лоренца, в других – оказалась значительно сложнее: наблюдалось число компонентов расщепления, превышающее три, а величина расщепления спектральных компонентов  $\Delta\nu$  не описывается формулой (17.1). Последовательное описание обоих вариантов*



*эффекта Зеемана было дано в рамках квантовой теории с учетом спинового магнитного момента атомов.*

Расщепление, описываемое теорией Лоренца, было названо нормальным или простым эффектом Зеемана. Наблюдаемая в других случаях картина расщепления называется аномальным или сложным, эффектом Зеемана. Выясним условия, при которых реализуются эти явления.

Воздействие магнитного поля приводит к изменению энергии атома  $\Delta E_H$ , и нашей задачей теперь является определение этого изменения.

Рассмотрим аномальный эффект Зеемана. Когда атом помещен в магнитное поле, его полная энергия складывается из двух частей: из внутренней энергии атома и из энергии взаимодействия магнитного момента атома с внешним магнитным полем. Энергия взаимодействия определяется напряженностью магнитного поля  $\vec{H}$ , а также ориентацией и модулем магнитного момента атома. Если магнитное поле относительно невелико, так что спин-орбитальное взаимодействие в атоме сильнее, чем взаимодействие орбитального магнитного момента и спинового момента (каждого в отдельности) с внешним магнитным полем, то связь спинового и орбитального моментов атома не разрывается, то есть с магнитным полем взаимодействует полный момент атома как целое.

Во внешнем магнитном поле атом обладает аксиальной симметрией, поэтому в этих условиях у атома сохраняется не полный момент, а только его проекция на направление внешнего поля, то есть  $J_z$ . Полный же момент атома прецессирует вокруг направления вектора магнитной индукции  $\vec{H}$  (см. рисунок 17.1).

Дополнительная энергия атома обусловлена двумя причинами. Во-первых, атом имеет собственный магнитный момент  $\vec{M}$ , вследствие чего во внешнем магнитном поле с напряженностью  $\vec{H}$  атом приобретает добавочную энергию

$$\Delta E_H = -(\vec{M}\vec{H}). \quad (17.2)$$

Во-вторых, во внешнем поле  $\vec{H}$  электроны атома приобретают добавочную скорость вращения, связанную с ларморовой прецессией (атом подобен волчку; имеет место гироскопический эффект).

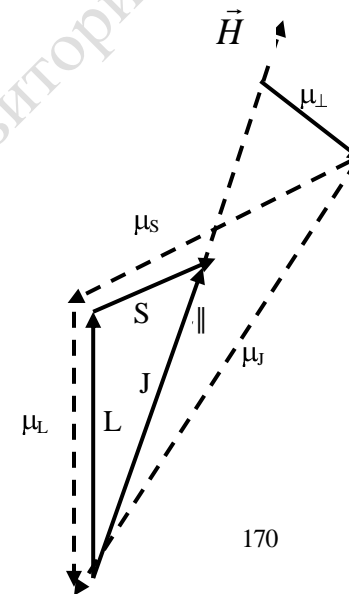
Мы воспользуемся первым приближением, в рамках которого дополнительной энергией, возникающей за счет прецессии, можно пренебречь. Как известно (смотри лекцию 11), оператор магнитного момента атома определяется формулой

$$\hat{M} = -\mu_B(\hat{L} + 2\hat{S}) \quad (17.3)$$

через магнетон Бора  $\mu_B$  и операторы орбитального ( $\hat{L}$ ) и спинового ( $\hat{S}$ ) моментов атома.

Умножив (17.3) на  $(-\vec{H})$ , найдем оператор взаимодействия магнитного момента атома с внешним магнитным полем  $\vec{H}$ .

$$\hat{U} = \mu_B(\hat{L} + 2\hat{S})\vec{H}. \quad (17.4)$$



Используя теорию возмущений, в слабом магнитном поле поправку к собственному значению невозмущенного гамильтониана атома  $\Delta E_H$  можно найти как усредненное по невозмущенному движению атома значение энергии взаимодействия:

$$\overline{\Delta E} = \mu_B \overline{(\hat{L} + 2\hat{S})\vec{H}} = \mu_B \overline{(\hat{J} + \hat{S})\vec{H}} = \mu_B H (J_z + S_z), \quad (17.5)$$

где чертой обозначено указанное усреднение, а в качестве направления  $z$  выбрано направление напряженности внешнего магнитного поля  $\vec{H}$ .

Вследствие аксиальной симметрии проекция  $J_z$  сохраняется. Заметим, что величина  $S_z$  пропорциональна  $J_z$ :

$$S_z = J_z \frac{\overline{SJ}}{\overline{J^2}}. \quad (17.6)$$

Чтобы найти содержащееся в (17.6) произведение  $\overline{SJ}$ , возведем в квадрат равенство  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  и учтем правила квантования моментов  $\vec{J}$ ,  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$ :

$$\begin{aligned}\bar{J}^2 &= \hbar^2 J(J+1); \\ \bar{L}^2 &= \hbar^2 L(L+1); \\ \bar{S}^2 &= \hbar^2 S(S+1).\end{aligned}\quad (17.7)$$

Тогда получим

$$\bar{L}\bar{S} = \frac{1}{2} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (17.8)$$

Теперь воспользуемся тем, что  $\bar{L} = \bar{J} - \bar{S}$ , и получим

$$\bar{S}\bar{J} = \frac{1}{2} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]. \quad (17.9)$$

Таким образом, выражение (17.6) приобретет вид:

$$S_z = J_z \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (17.10)$$

Подставляя (17.10) в (17.5) и учитывая правило квантования  $J_z$  ( $J_z = m_J \hbar$ ), найдем:

$$\Delta E = \mu_B H m_J g_J, \quad (17.11)$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (17.12)$$

- множитель Ланде.

Легко убедиться в том, что для синглетных термов ( $S=0$ ,  $J=L$ ) множитель Ланде равен единице. Следовательно, величина расщепления для них равна  $\mu_B H$ . Если же  $L=0$  и  $J=S$ , то  $g=2$ , однако из-за аномального гиромагнитного отношения для спина величина расщепления также равна  $\mu_B H$ . Во всех других случаях множитель Ланде является рациональным числом,

зависящим от  $J$ ,  $L$ ,  $S$ , что подтверждается эмпирически установленным правилом Рунге.<sup>1</sup>

Итак, изменение энергии (17.11) квантовано. Так как  $m_J$  принимает  $2J+1$  значений, то в магнитном поле каждый уровень энергии расщепляется на  $2J+1$  тесно расположенных подуровней (смотри рисунок 17.2).

Вычислим теперь частоты излучения атома в магнитном поле. По условию 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  $\nu_0$  - частота излучения в отсутствие поля, получаем:

$$\begin{aligned} h\Delta\nu &= \Delta E_i - \Delta E_k = (m_{J_i} g_i - m_{J_k} g_k) \mu_B H = \\ &= (m_{J_i} g_i - m_{J_k} g_k) \frac{e\hbar}{2mc} H, \end{aligned} \quad (17.14)$$

или

$$\Delta\nu = (m_{J_i} g_i - m_{J_k} g_k) \frac{e}{4\pi mc} H. \quad (17.15)$$

Если за единицу расщепления принять нормальное лоренцево расщепление (17.2), то в этих единицах расщепление в сложном эффекте Зеемана определяется формулой

$$\Delta\nu = m_{J_i} g_i - m_{J_k} g_k. \quad (17.16)$$

<sup>1</sup> Согласно правилу Рунге, разность энергий соседних компонентов является рациональным кратным нормального расщепления  $\Delta\nu_H$ , определяемого выражением (17.2).

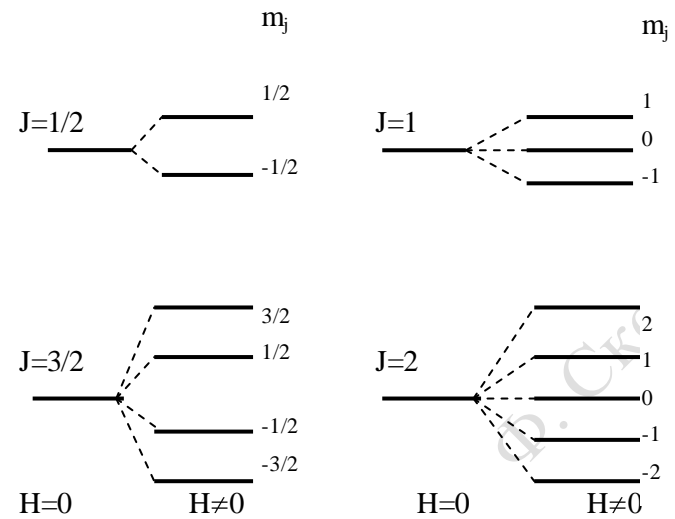


Рисунок 17.2 - Расщепление энергетических уровней атома во внешнем магнитном поле

При вычислении расщепления по формуле (17.16) необходимо иметь в виду, что не всякие два подуровня могут комбинировать: возможности переходов ограничены правилом отбора для магнитного квантового числа  $\Delta m_j = 0, \pm 1$  (кроме переходов  $m_{J_i} = 0 \Leftrightarrow m_{J_k} = 0$ ).

В качестве примера рассмотрим магнитную структуру дублета натрия, схема энергетических уровней которого приведена на рисунке 17.3.

Определим возможные  $m_j$ , вычислим значения множителя Ланде  $g$  по формуле (17.12) и найдем для каждого из рассматриваемых термов ( $^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ )

возможные значения  $m_J g$ , определяющие при заданном  $H$  значения дополнительной энергии  $\Delta E_H$ . Результаты сведем в таблицу 17.1.

Таблица 17.1

Сведения для расчета дополнительной энергии  $\Delta E_H$  атома натрия, находящегося в слабом внешнем магнитном поле

Терм	$m_J$	$g$	$m_J g$
$^2 S_{1/2}$	1/2, -1/2	2	1, -1
$^2 P_{1/2}$	1/2, -1/2	2/3	1/3, -1/3
$^2 P_{3/2}$	3/2, 1/2, -1/2, -3/2	4/3	6/3, 2/3, -2/3, -6/3

Таким образом, терм  $^2 S_{1/2}$  расщепляется на два компонента с разностью энергий  $2\mu_B H$ , терм  $^2 P_{1/2}$  - также на два компонента с разностью энергий  $\frac{2}{3}\mu_B H$ , а терм  $^2 P_{3/2}$  - на четыре компонента с величиной расщепления  $\frac{4}{3}\mu_B H$ .

Воспользуемся правилами отбора  $\Delta m_J = 0, \pm 1$  и выделим разрешенные излучательные переходы (см. рисунок 17.3). 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  $\Delta\nu_H$  посредством рациональных чисел.

В случае, когда индукция внешнего магнитного поля очень велика, связь между спиновым и орбитальным

моментами разрывается. Для достижения этого магнитное поле должно удовлетворять условию  $\mu_B H \gg \delta$ , где  $\delta$  - величина одного порядка малости  $m_l m_l g_l$  орбитальным расщеплением уровня энергии

Другими словами, внешнее магнитное поле должно быть сильнее внутреннего поля  $H$ , порождаемого самим электроном.

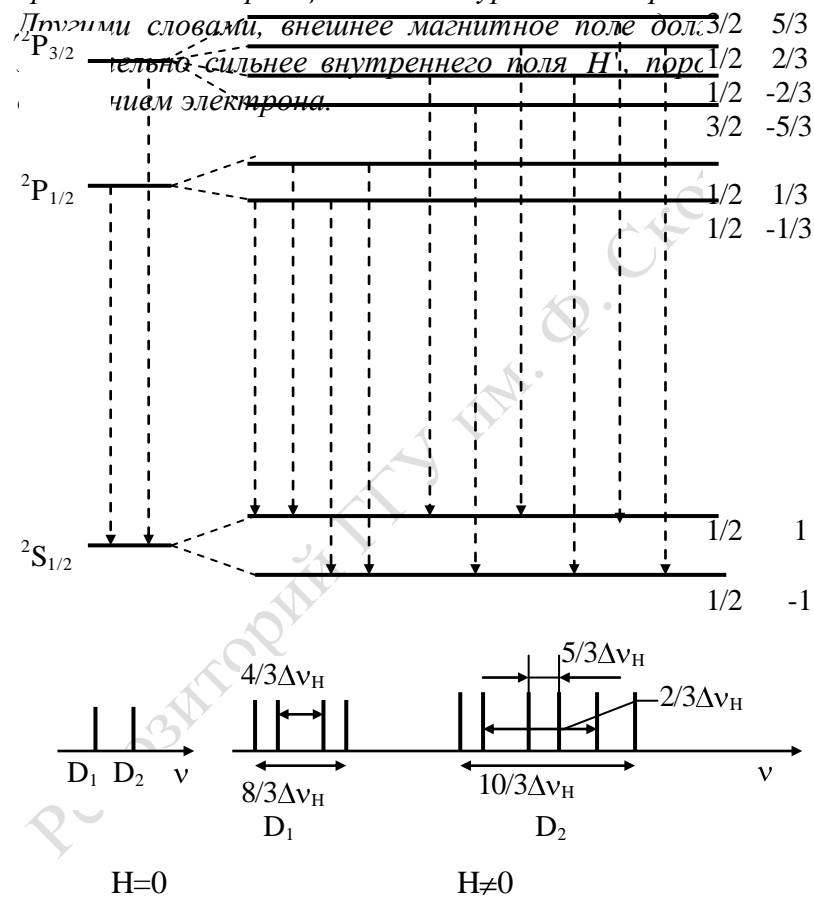


Рисунок 17.3 - Расщепление дублета натрия в слабом внешнем магнитном поле (масштаб по оси  $\nu$  различен для случаев  $H=0$  и  $H \neq 0$ )



По порядку величины  $H' \approx \mu_B / a_0^3$ . Таким образом, независимыми моменты  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  можно считать в том случае, если  $H \gg H'$  ( $H' \sim 1$  Тл).

В сильном поле энергия взаимодействия орбитального и спинного моментов с полем значительно превосходит энергию их взаимодействия между собой. В этом случае не имеет смысла говорить о векторе  $\vec{J}$ , так как векторы  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  в первом приближении ведут себя независимо друг от друга. Энергия возмущения стационарного состояния с энергией  $E$  будет теперь равна простой сумме энергий взаимодействия каждого из моментов  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  с внешним полем  $\vec{H}$ :

$$\Delta E_H = - \overline{\mu_{L, \vec{H}}} - \overline{\mu_{S, \vec{H}}}. \quad (17.17)$$

Усреднение проводится для невозмущенного состояния. Таким состоянием в рассматриваемом случае будет состояние, описываемое векторами  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$ , когда связь между ними отсутствует. В этом случае оба момента  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  являются интегралами движения; сохраняются с течением времени и их проекции  $L_z$  и  $S_z$  на ось  $Z$ . Поэтому углы между вектором  $\vec{L}$  и осью  $Z$  (направлением поля), а также между вектором  $\vec{S}$  и осью  $Z$  остаются постоянными. В результате возмущения, вызываемого внешним полем, векторы прецессируют вокруг оси  $Z$  независимо друг от друга. При этом, однако, угловая частота прецессии вектора  $\vec{S}$  вдвое больше угловой частоты прецессии вектора  $\vec{L}$ . В результате этой прецессии среднее значение  $\overline{M_L}$  оказывается равным  $M_{L_z}$ :

$$|\overline{M}| = M_{L_z} = -m_L \mu_B.$$

Аналогично, для спинового момента получим:

$$|\overline{M}_S| = M_{S_z} = -2m_S \mu_B.$$

Таким образом, находим:

$$\begin{aligned} -\langle \overline{M}_L, \vec{H} \rangle &= -\langle \overline{M}_{L_z}, \vec{H} \rangle = m_L \mu_B H, \\ -\langle \overline{M}_S, \vec{H} \rangle &= -\langle \overline{M}_{S_z}, \vec{H} \rangle = 2m_S \mu_B H, \end{aligned}$$

так что (17.17) принимает вид:

$$\Delta E_H = (m_L + 2m_S) \mu_B H. \quad (17.18)$$

При этом  $m_L = L, L-1, \dots, 0, -1, \dots, -(L-1), -L$ ;

$$m_S = S, S-1, \dots, 0, -1, \dots, -S.$$

Поэтому в рассматриваемом первом приближении разность энергий двух уровней оказывается равной

$$(E_i + \Delta E_i) - (E_k + \Delta E_k) = h(\nu + \Delta \nu),$$

и, следовательно,

$$h\Delta \nu = \Delta E_i - \Delta E_k = (\Delta m_L + 2\Delta m_S) \mu_B H,$$

или в шкале частот

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E_i - \Delta E_k}{h} = (\Delta m_L + 2\Delta m_S) \Delta \nu_H. \quad (17.19)$$

При этом разрешенными являются переходы, для которых выполнены следующие правила отбора:  $\Delta m_L = 0, \pm 1$ ;  $\Delta m_S = 0$ . Поэтому из (17.19) окончательно следует:

$$\Delta \nu = 0, \pm \Delta \nu_H,$$

то есть при воздействии сильного магнитного поля вместо одной спектральной линии с частотой  $\nu_0$  в спектре наблюдается простой триплет Лоренца. Иначе говоря, в этом случае регистрируется нормальный 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  $^1D_2 \Rightarrow ^1P_1$ . При наложении внешнего магнитного поля  $\vec{H} \parallel Z$  происходит снятие вырождения каждого из этих уровней по квантовому числу  $m_J$ , так как энергия становится равной

$$E_H = E + \Delta E_H = E + m_J \mu_B H. \quad (17.20)$$

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, равна:  $\Delta E_1 = 0$  (при  $m_J = 0$ );  $\Delta E_2 = \mu_B H$  ( $m_J = 1$ );  $\Delta E_3 = -\mu_B H$  ( $m_J = -1$ ), то есть снятие вырождения по  $m_J$  приводит к образованию трех энергетических уровней, один из которых характеризуется прежним значением энергии ( $E_H = E$ ), а два других симметрично сдвинуты относительно него на величину  $\mu_B H$  (смотри рисунок 17.4). Уровень  $^1D_2$  расщепляется на пять компонентов в соответствии со значениями  $m_J = 0, \pm 1, \pm 2$ . Полученная система уровней симметрично расположена в шкале энергий относительно исходного уровня, а разность энергий соседних уровней по-прежнему составляет  $\mu_B H$ .

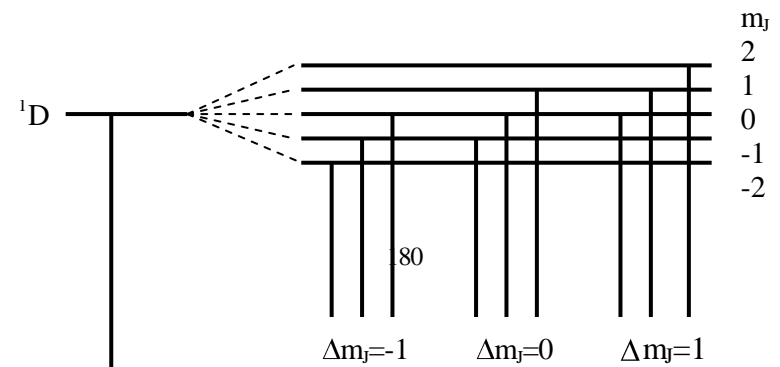
Учет правил отбора  $\Delta m_J = 0, \pm 1$  позволяет выделить разрешенные переходы, обуславливающие экспериментально регистрируемые спектральные линии.

Как видно из рисунка 17.4, в рассматриваемой системе энергетических уровней имеют место девять разрешенных переходов. Воспользовавшись правилом частот Бора

$$\nu = \frac{E_i - E_k}{h} = \frac{1}{h}(E_i + \Delta E_i - E_k - \Delta E_k) = \nu_0 + \frac{\Delta E_i - \Delta E_k}{h},$$

( $\nu_0$  - частота спектральной линии в отсутствие внешнего магнитного поля), убедимся, что переходы, соответствующие правилу отбора  $\Delta m_j = 0$ , обуславливают одну спектральную линию с частотой  $\nu_0$ . Переходы, соответствующие  $\Delta m_j = +1$  и  $\Delta m_j = -1$ , определяют еще две линии, частоты которых соответственно равны  $\nu_0 + \Delta \nu_H$  и  $\nu_0 - \Delta \nu_H$ . При этом

$\Delta \nu_H = \frac{\mu_B H}{h} = \frac{e}{4\pi m c} H$  совпадает с теоретически рассчитанным Лоренцем нормальным расщеплением (смотри формулу (17.1)).



*Таким образом, рассматриваемая спектральная линия при наличии внешнего магнитного поля расщепляется на три компонента, что соответствует экспериментальным результатам.*

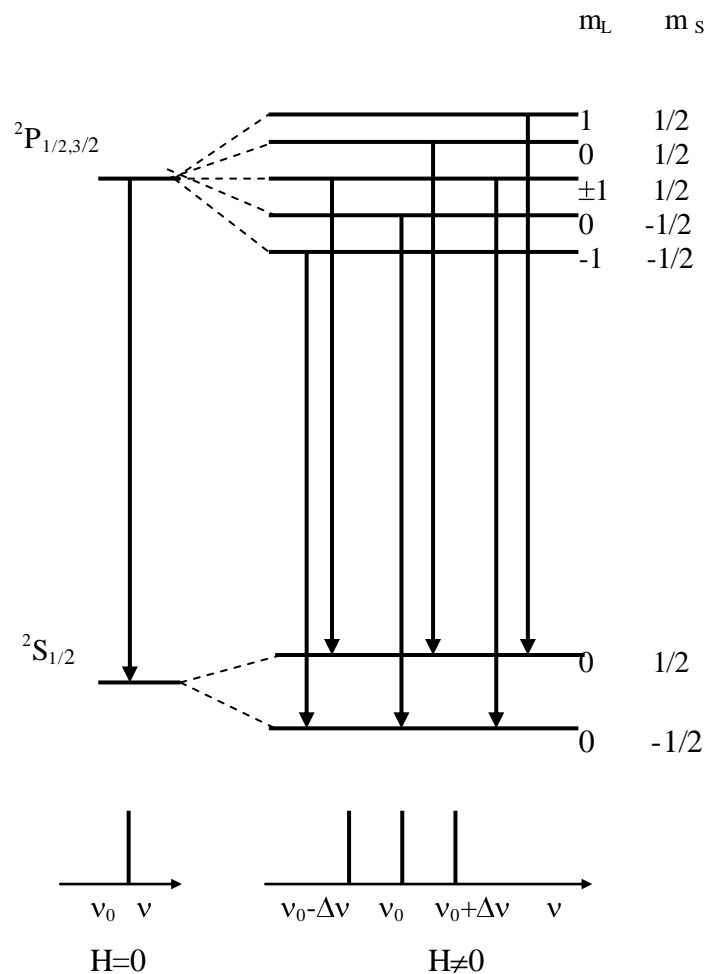


Рисунок 17.5 - Расщепление спектральной линии главной серии натрия в сильном магнитном поле

Отметим, что в синглет – синглетных переходах, независимо от величины напряженности внешнего магнитного поля, всегда наблюдается простой эффект Зеемана.

В качестве еще одного примера рассмотрим тот же, что и раньше, переход в атоме натрия:  $^2P_{1/2,3/2} \Rightarrow ^2S_{1/2}$ . Поскольку при наличии сильного внешнего магнитного поля спин-орбитальное взаимодействие мало, то терм  $^2P_{1/2,3/2}$  можно считать не расщепленным, и в отсутствие магнитного поля в спектре проявляется одна линия (смотри рисунок 17.5).

Для анализа расщепления термов при наличии внешнего магнитного поля найдем значения  $m_L + 2m_S$ , определяющие, в соответствии с формулой (17.18), дополнительную энергию  $\Delta E_H$ . Результаты сведем в таблицу 17.2.

Как видим из таблицы, терм  $^2S_{1/2}$  расщепляется на два компонента, (величина их расщепления составляет  $2\mu_B H$ ), а терм  $^2P_{1/2,3/2}$  - на пять компонентов с расщеплением  $\mu_B H$  (смотри рисунок 17.5).

Анализ частот этих переходов показывает, что шесть разрешенных переходов попарно совпадают по частоте, обуславливая в спектре три линии с частотами  $\nu_0$ ,  $\nu_0 - \Delta\nu$ ,  $\nu_0 + \Delta\nu$ .

Таблица 17.2

Сведения для расчета дополнительной энергии  $\Delta E_H$  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

Таким образом, в сильных магнитных полях сложный эффект Зеемана переходит в простой, что обусловлено разрывом спин-орбитальной связи в сильных полях. Преобразование сложного эффекта Зеемана в простой в сильных магнитных полях составляет суть эффекта Пашена – Бака. Из анализа результатов теоретического рассмотрения влияния магнитного поля на спектры атомов следует 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 ( $S = 0, J = L$ )<sup>1</sup>;
- 2) при переходах между уровнями  $L = 0, J = S$ ;<sup>2</sup>  
при переходах между уровнями  $J = 1$  и  $J = 0$ , поскольку
- 3) уровень с  $J = 0$  не расщепляется, а уровень с  $J = 1$  расщепляется на три компонента;
- 4) в сильных магнитных полях для любых других электронных переходов.

Отметим в заключение, насколько неудачны термины «нормальный» и «аномальный», которыми пользуются для обозначения соответственно простого и сложного эффектов Зеемана. Значительно чаще встречается сложный эффект Зеемана, поэтому именно его следовало бы считать нормальным.

<sup>1</sup> Полный момент атома определяется только орбитальным моментом .

<sup>2</sup> Полный момент атома определяется только спиновым моментом.

## Лекция 18

### Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры атомов

1 Природа рентгеновских спектров атомов.

2 Закон Мозли.

3 Серийные закономерности в рентгеновских спектрах.

4 Отличия рентгеновских и оптических спектров.

*В исследовании строения атома (в частности, распределения электронов по оболочкам) большую роль сыграли данные о спектрах рентгеновского излучения.*

Рентгеновское излучение возникает в процессе бомбардировки вещества потоками электронов с большой кинетической энергией. Источник рентгеновского излучения – рентгеновская трубка – состоит из трех частей (рисунок 18.1): баллона *В* (стеклянного или металлического), катода *К*, являющегося источником электронов и представляющего собой проволоку, накаливаемую электрическим током, и анода *А*, собственно, и являющегося источником рентгеновского излучения.

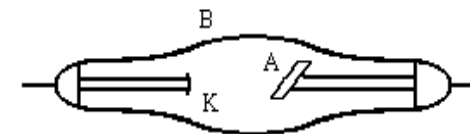


Рисунок 18.1 – Устройство рентгеновской трубки

Между катодом и анодом создается электрическое поле, ускоряющее электроны. Приобретая кинетическую энергию



$$E_k = eV, \quad (18.1)$$

электроны попадают на анод.

Здесь  $V$  - разность потенциалов между катодом и анодом,  $e$  - модуль заряда электрона.

Для возбуждения рентгеновского излучения электрон должен иметь энергию порядка десятков тысяч электрон-вольт. 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 веществом сопровождаются рентгеновским излучением.

*Рентгеновское излучение производит сильное фотографическое действие, возбуждает люминесценцию ряда веществ (например, сернистого цинка, платиносинеродистого бария и др.), способно ионизировать атомы. Именно на использовании этих свойств основано обнаружение и измерение интенсивности рентгеновского излучения.*

Исследование спектров испускания рентгеновского излучения показало, что они имеют сложную структуру, которая зависит как от энергии электронов, так и от вещества анода. На рисунке 10.2 приведена типичная спектральная кривая для рентгеновского излучения. Спектр испускания представляет собой совокупность нескольких монохроматических линий  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  в виде острых максимумов на фоне непрерывного спектра, ограниченного со стороны коротких длин волн величиной  $\lambda_0$ . Совокупность острых максимумов интенсивности, положение которых зависит только от природы вещества анода, называется *характеристическим рентгеновским излучением*, а совокупность длин волн, соответствующих отмеченным максимумам интенсивности, составляет *линейчатый рентгеновский спектр* вещества анода. Характер непрерывного (сплошного) спектра совершенно не зависит от вещества анода, а зависит только от

кинетической энергии бомбардирующих его электронов. Это дало основание предположить, что непрерывный спектр излучается самими электронами при их торможении веществом. По этой причине *сплошной рентгеновский спектр* называют *тормозным спектром* или *спектром торможения*.

Граница сплошного рентгеновского спектра  $\lambda_0$  (см. рисунок 18.2) изменяется при изменении кинетической энергии электронов: она уменьшается с ростом  $E_k$  в соответствии с зависимостью

$$E_k = eV = \frac{const}{\lambda_0}. \quad (18.2)$$

Объяснение зависимости (18.2) может быть дано только на основе квантовых представлений.

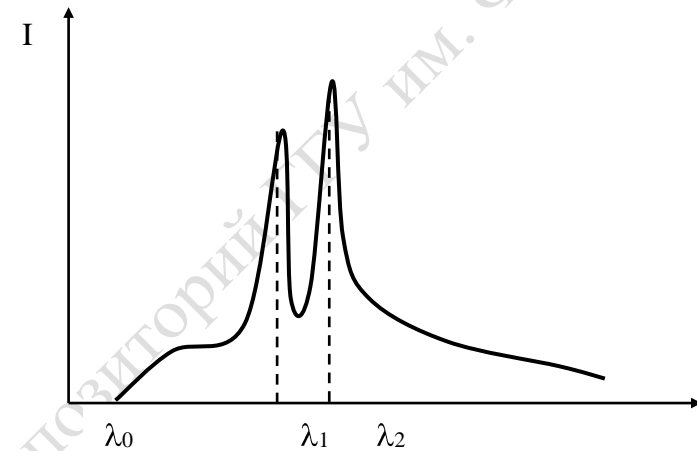


Рисунок 18.2 - Типичная кривая распределения интенсивности в рентгеновском спектре

*При торможении электрона лишь часть его энергии излучается в виде кванта рентгеновского излучения. Чем*

большая доля энергии теряется при торможении, тем больше частота возникающего кванта. Предельная энергия кванта соответствует такому случаю торможения, при котором вся кинетическая энергия электрона переходит в энергию кванта. При этом справедливо соотношение

$$h\nu_0 = eV, \quad (18.3)$$

где  $\nu_0$  - частота, соответствующая границе сплошного рентгеновского спектра. Граничная длина волны равна<sup>1</sup>

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{ch}{eV}. \quad (18.4)$$

Совпадение выражения (18.4) с экспериментально установленной зависимостью (18.2) показывает, что квантовое представление об электромагнитном излучении правильно отражает причину ограничения спектра тормозного рентгеновского излучения.

При ускоряющем напряжении, превышающем некоторое определенное значение, зависящее лишь от материала анода, в рентгеновском спектре появляется, кроме сплошного, также и характеристическое излучение<sup>2</sup>.

То, что характеристический спектр состоит из отдельных линий, указывает на квантовую природу этого излучения: каждая линия рентгеновского спектра возникает в результате перехода атома из одного энергетического

---

<sup>1</sup> На основании экспериментально установленного значения граничной длины волны из формулы (18.4) можно определить постоянную Планка. Это – один из наиболее надежных и точных методов ее определения.

<sup>2</sup> Характеристическое излучение может быть возбуждено также при бомбардировке вещества протонами или  $\alpha$ -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.

состояния в другое, а частота излучения определяется правилом частот Бора:

$$h\nu = E_{n_1} - E_{n_2}. \quad (18.5)$$

Рентгеновское излучение обладает короткими длинами волн  $\sim(10^{-12} - 10^{-9})\text{м}$ . Из этого следует, что разность энергий в начальном и конечном состояниях атома очень велика, и в случае тяжелых элементов она в  $10^3 - 10^5$  раз больше соответствующей разности в оптической области спектра. Объяснить этот факт можно, если предположить, что квантовые переходы совершаются *внутренними*, а не валентными электронами атома.

Рассмотрим 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 удаленных от ядра оболочек, обладающих более высокой энергией, могут перейти в освободившееся состояние. В результате этого перехода испускается квант излучения, соответствующий рентгеновской области.

Энергию электрона, расположенного в одной из внутренних оболочек атома, можно представить в виде

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}(Z - a_n)^2, \quad (18.6)$$

где  $a_n$  - постоянная экранирования ( $a_n \ll Z$ ).

Частота кванта, испущенного при переходе электрона из состояния  $n_1$  в освободившееся состояние на внутренней оболочке  $n_2$ , определяется:

$$\nu = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{h} = \frac{Rc}{n_1^2}(Z - a_{n_1})^2 - \frac{Rc}{n_2^2}(Z - a_{n_2})^2. \quad (18.7)$$

Так как внутренние оболочки атомов имеют одинаковое строение, то поправки  $a_n$  в формуле (18.7) для данной оболочки

(1s, 2s, 2p и т.д.) должны быть одинаковыми. Отсюда следует, что все тяжелые атомы должны иметь одинаково построенные рентгеновские спектры; у более тяжелых атомов спектр лишь смещается в область больших частот.

Этот факт подтверждается экспериментом и доказывает, что внутренние оболочки атомов имеют одинаковое строение, что и предполагалось при объяснении Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Общий вид рентгеновского термина, как следует из (18.6), может быть представлен следующим образом:

$$T(n) = \frac{R(Z - a_n)^2}{n^2}. \quad (18.8)$$

Из (18.8) следует соотношение

$$\sqrt{\frac{T}{R}} = \frac{1}{n}(Z - a_n). \quad (18.9)$$

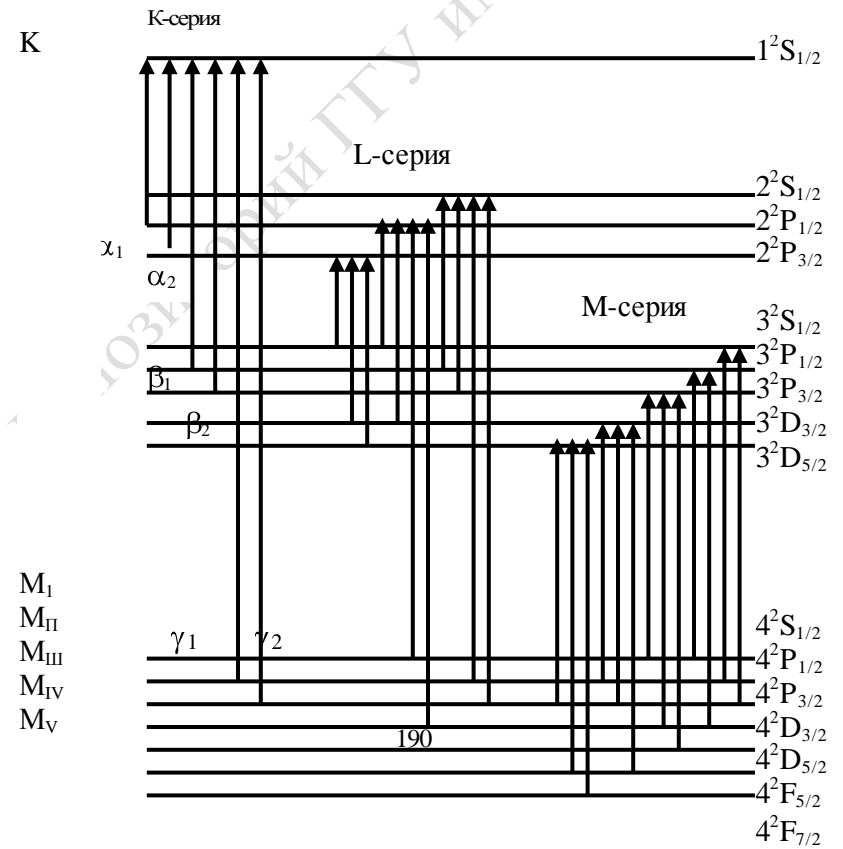
Это равенство выражает закон Мозли, открытый экспериментально: корни квадратные из рентгеновских термов линейно зависят от порядкового номера элемента  $Z$ .

Подобно тому, как это было сделано для оптических спектров, линии характеристического рентгеновского спектра можно объединить в серии. Если при этом электрон выбит из  $K$ -оболочки ( $n = 1$ ), то в рентгеновском спектре испускания наблюдается  $K$ -серия, из  $L$ -оболочки -  $L$ -серия и т.д. (см. рисунок 18.3).

Каждый рентгеновский терм соответствует состоянию оболочки, из которой удален один из электронов. При этом атом находится в возбужденном состоянии, и его энергия увеличена на соответствующую энергию ионизации. Последняя тем больше, чем глубже лежит уровень невозбужденного атома. Из сказанного ясно, почему при рассмотрении спектров рентгеновского излучения пользуются схемой уровней возбужденного атома, полученной в предположении, что с рассматриваемого уровня удален один электрон, а число электронов на всех остальных уровнях остается неизменным.

Ясно также, что схема уровней так возбужденного атома является *обращенной* по отношению к схеме уровней невозбужденного атома. Это значит, что в обращенной схеме уровень расположен тем выше чем глубже он лежал до удаления с него электрона.

У замкнутой оболочки полные моменты  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$ ,  $\vec{J}$  равны нулю. Если из этой оболочки удален электрон с некоторыми  $\vec{l}_i$ ,  $\vec{s}_i$ ,  $\vec{j}_i$  то оставшаяся конфигурация будет обладать орбитальным, спиновым и полным моментами, численно равными соответствующим моментам удаленного электрона. Поэтому энергетические состояния замкнутой оболочки, потерявшей один электрон, имеют такую же мультиплетность, как и энергетические состояния одного электрона. Следовательно, рентгеновские термы должны быть дублетными (смотри рисунок 18.3). Пользуясь рисунком 18.3, проанализируем структуру рентгеновских спектров.



Каждому электрону, находящемуся в  $K$ -оболочке, соответствуют квантовые числа  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $s=1/2$ ,  $j=1/2$ . При удалении одного электрона орбитальное, спиновое и внутреннее квантовые числа оболочки принимают значения:  $L=0$ ,  $S=1/2$ ,  $J=1/2$ , то есть реализуется  ${}^2S_{1/2}$ , и в описанной ситуации не происходит расщепления энергетического уровня.

Заполненной  $L$ -оболочке соответствует электронная конфигурация  $2s^2 2p^6$ . Если электрон удален из  $2s$ -состояния, то возникает состояние  ${}^2S_{1/2}$ ; если же электрон удален из  $2p$ -состояния, то возникает состояние  ${}^2P_{1/2}$  или состояние  ${}^2P_{3/2}$ . Таким образом, с  $L$ -оболочкой связаны три энергетических состояния:  $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$ . Аналогичным образом объясняется структура энергетических уровней и последующих рентгеновских термов.

Линии испускания в рентгеновских спектрах возникают в результате переходов между рентгеновскими уровнями с учетом обычных правил отбора:

$$\Delta L = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1.$$

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 т.д. (смотри рисунок 18.3).

Из приведенного объяснения возникновения характеристического рентгеновского излучения следует, что при возбуждении наиболее глубоко лежащего  $K$ -слоя возникает не только  $K$ -серия, но и весь рентгеновский спектр. Вообще, при возбуждении какой-либо серии или линии рентгеновского излучения появляются все серии и линии рентгеновского излучения с большими длинами волн.

Обратимся теперь к рентгеновским спектрам поглощения. Как видно из рисунка 18.4, они состоят из нескольких *полос* с резким длинноволновым краем. Как видим, рентгеновские спектры поглощения и спектры испускания не обладают подобием. В результате поглощения рентгеновского кванта атомом происходит вырывание электрона из внутренних оболочек – *фотоионизация*. Каждая из полос поглощения соответствует вырыванию электрона из соответствующей оболочки атома:  $K$ -полоса – вырыванию электрона из  $K$ -оболочки,  $L$ -полоса – из  $L$ -оболочки и т.д. Резкий длинноволновый край каждой полосы соответствует началу фотоионизации, то есть вырыванию электрона из соответствующей оболочки без сообщения ему дополнительной кинетической энергии (сравните с фотоэффектом и работой выхода). Рентгеновские спектры поглощения тяжелых элементов (как и рентгеновские спектры испускания) аналогичны друг другу и подтверждают одинаковость строения внутренних оболочек тяжелых элементов.



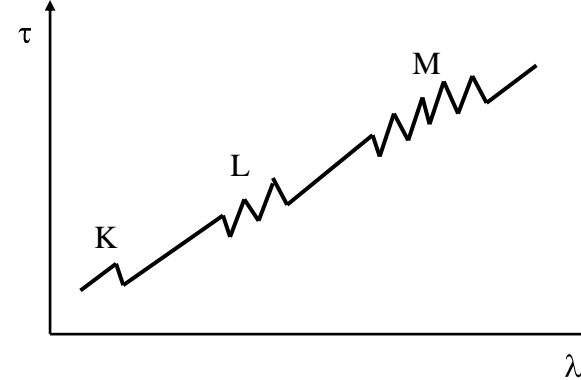


Рисунок 18.4 - Структура характеристического рентгеновского спектра поглощения

Экспериментальные данные показывают, что интенсивность  $I$  рентгеновского излучения, прошедшего слой вещества толщиной  $x$ , определяется соотношением

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (18.10)$$

аналогичным закону Бугера для видимого света ( $I_0$  - интенсивность рентгеновского излучения, вошедшего в вещество). Коэффициент ослабления  $\mu$  представляет собой относительное ослабление интенсивности в слое единичной толщины:

$$\mu = \frac{1}{I} \frac{dI}{dx}. \quad (18.11)$$

Уменьшение интенсивности рентгеновского излучения происходит в результате фотоэффекта<sup>1</sup> и эффекта Комптона.<sup>2</sup> Это дает основание представить коэффициент ослабления  $\mu$  в виде суммы коэффициента истинного поглощения  $\tau$  и коэффициента рассеяния  $\sigma$ :

$$\mu = \tau + \sigma. \quad (18.12)$$

<sup>1</sup> Ослабление интенсивности за счет фотоэффекта, происходящего в результате взаимодействия квантов с электронами внутренних оболочек, называют *истинным поглощением* рентгеновских лучей.

<sup>2</sup> Ослабление интенсивности, обусловленное эффектом Комптона, называют *поглощением через рассеяние*.

Так как коэффициенты  $\mu$ ,  $\tau$  и  $\sigma$  пропорциональны плотности вещества  $\rho$ , то удобно ввести *массовые* коэффициенты:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}, \quad \tau_m = \frac{\tau}{\rho}, \quad \sigma_m = \frac{\sigma}{\rho}. \quad (18.13)$$

Тогда выражение (18.10) примет вид

$$I(x) = I_0 e^{-\mu_m \rho x}. \quad (18.14)$$

В теоретических расчетах удобно пользоваться так называемыми *атомными (молярными)* коэффициентами

$$\begin{aligned} \mu_a &= \frac{\mu}{\rho} m_0 = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N_A} = \mu_m m_0 \\ \tau_a &= \frac{\tau}{\rho} m_0 = \frac{\tau}{\rho} \frac{A}{N_A} = \tau_m m_0, \\ \sigma_a &= \frac{\sigma}{\rho} m_0 = \frac{\sigma}{\rho} \frac{A}{N_A} = \sigma_m m_0, \end{aligned} \quad (18.15)$$

где  $m_0 = A/N_A$  - масса одного атома (одной молекулы),  $A$  - атомная (молярная) масса вещества,  $N_A$  - число Авогадро. Эти коэффициенты имеют размерность площади, и поэтому их называют *поперечными сечениями ослабления, поглощения и рассеяния* рентгеновских лучей соответственно.

Особенностью поглощения рентгеновских лучей является то, 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  $\tau_a$  от длины волны. Приблизительно эта зависимость может быть выражена эмпирически установленным соотношением

$$\tau_a = CZ^4 \lambda^3, \quad (18.16)$$

где  $Z$  - порядковый номер элемента,  $C$  – постоянная величина, зависящая от плотности вещества и скачкообразно меняющаяся при переходе через так называемый *край поглощения* (смотри рисунок 18.5). Особенности в ходе спектральной зависимости коэффициента поглощения  $\tau_m$  имеют простое физическое объяснение. Пусть длина волны возбуждающего рентгеновского излучения настолько мала, что возбуждаются все рентгеновские уровни, включая и  $K$ -уровень. С увеличением длины волны энергия рентгеновских квантов уменьшается и, начиная с некоторого значения  $\lambda_k$ , ее становится недостаточно для возбуждения  $K$ -уровня. Это проявляется резким уменьшением поглощения, – появляется *край поглощения*. При дальнейшем росте  $\lambda$  перестают возбуждаться  $L_I$ -,  $L_{II}$ -,  $L_{III}$ -уровни (смотри рисунок 18.3), что ведет к появлению новых краев поглощения и т.д.

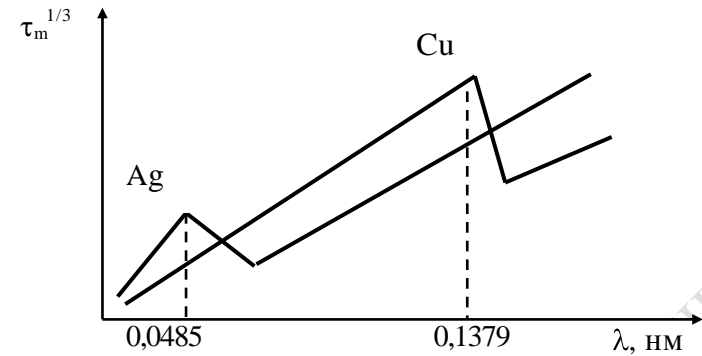


Рисунок 18.5 - Спектральная зависимость массового коэффициента поглощения для линий  $K_{\alpha}$  серебра и меди (масштаб произвольный)

Отмеченные закономерности поглощения рентгеновских лучей обусловили их применение для аналитических целей в различных областях науки и техники.

С поглощением рентгеновских лучей может быть связано перераспределение энергии внутри возбужденного атома. Оно протекает в две стадии. Сначала происходит поглощение рентгеновского кванта, сопровождающееся возбуждением атома: освобождением электрона из  $K$ -слоя с образованием в нем дырки. На втором этапе происходит заполнение вакансии электроном перескакивающим из  $L$ -слоя. Избыток энергии  $E_K - E_L$  выделится в виде кванта характеристического излучения либо приводит к выбрасыванию из атома одного электрона (*Оже-электрона*) из вышележащих оболочек атома. Таким образом, дырка в  $L$ -слое сохраняется, но дополнительно возникает дырка в одном из вышележащих слоев, то есть атом становится дважды ионизированным. Описанное явление называется *эффектом Оже* или *автоионизацией возбужденного атома*. В эксперименте этот эффект наблюдается с помощью камеры Вильсона, в которой один след из двух начавшихся в одной точке соответствует обычной фотоионизации в  $K$ -слое, а другой обусловлен эффектом Оже.

Оже-электроны всегда уносят значительную часть энергии возбужденного атома. Особенно интенсивно эффект Оже проявляется в тех случаях, когда переходы с излучением фотонов запрещены (например, в переходах, для которых  $\Delta L = 0$  и  $\Delta J$ ).

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахиезер А.И. Атомная физика: Справочное пособие. – Киев: Наукова думка, 1988. – 268 с.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1976. – 664 с.
3. Буравихин В.А., Егоров В.А. Биография электрона. – М.: Знание, 1985. – 134 с.
4. Веселов М.Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. – М.: изд-во физ.-мат. литер., 1962. – 216 с.
5. Гернек Ф. Пионеры атомного века: Великие исследователи от Максвелла до Гейзенберга. – М.: Прогресс, 1974. – 372 с.
6. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Введение в атомную физику. – М.: Наука, 1969. – 303 с.
7. Давыдов А.С. Квантовая механика. – М.: Наука, 1973. – 704 с.
8. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
9. Дягилев Ф.М. Из истории физики и жизни ее творцов. – М.: Просвещение, 1986. – 256 с.
10. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1962. – 892 с.
11. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. – Т. II. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 694 с.
12. Клайн Б. В поисках: Физики и квантовая теория. – М.: Атоиздат, 1971. – 288 с.
13. Красовицкая Т.И. Электронные структуры атомов и химическая связь. – М.: Просвещение, 1980. – 224 с.
14. Кондиленко И.И., Коротков П.А. Введение в атомную физику. – Киев: Вища школа, 1976. – 302 с.

15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика: Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1974. – 752 с.
16. Линднер Г. Картины современной физики. – М.: Мир, 1977. – 272 с.
17. Макеева Г.П., Медведев П.Е. Рассказы о физиках. – Минск: Высшая школа, 1966. – 378 с.
18. Матвеев А.Н. Атомная физика: учеб. Пособие для студентов вузов. – М.: Высш. шк., 1989. – 439 с.
19. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – М.: Высшая школа, 1979. – 408 с.
20. Мултановский В.В., Василевский А.С. Курс теоретической физики: Квантовая механика: Учеб. Пособие для студентов физ.-мат. фак. пед. ин-тов. – М.: Просвещение, 1991. – 320 с.
21. Нерсесов Э.А. Основные законы атомной и ядерной физики: Учеб. Пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 288 с.
22. Практикум по атомной физике. Под редакцией Л.И. Киселевского. – Мн.: Университетское, 1989. – 176 с.
23. Рунов Н.Н. Строение атомов и молекул. – М.: Просвещение, 1987. – 143 с.
24. Сивухин Д.В. Общий курс физики: Атомная и ядерная физика. – Т. V, ч. I. – М.: Наука, 1986. – 416 с.
25. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. – М.: Физматгиз, 1963. – 640 с.
26. Соколов А.А., Тернов И.М. Квантовая механика и атомная физика. – М.: Просвещение, 1970. – 424 с.
27. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред А.М. Прохоров. Ред. коллегия Д.М. Бонч-Бруевич, А.С. Боровик-Романов, Б.К. Вайнштейн и др. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.

28. Фок В.А. Начала кантовой механики. – М.: Наука, 1976. – 376 с.
29. Храмов Ю.А. Физики: Биографический справочник. – Киев: Наукова думка, 1977. – 510 с.; М: Наука, 1983. – 400 с.
30. Хоффман Д. Эрвин Шрёдингер. – М.: Мир, 1987. – 96 с.
31. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т.1. Введение в атомную физику. – М.: Наука, 1974. – 575 с.
32. Шпольский Э.В. Атомная физика. – Т.2. – М.: Наука, 1974. – 447 с.

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины



Приложение

**УЧЁНЫЕ – ЛАУРЕАТЫ НОБЕЛЕВСКОЙ ПРЕМИИ  
ПО ФИЗИКЕ <sup>1</sup>**

Год присуждения	Лауреаты премии	Исследования, за которые присуждена премия
1	2	3
1901	Рентген В.	За открытие лучей, названных его именем (рентгеновских лучей)
1902	Лоренц Х., Зееман П.	За открытие влияния магнетизма на процессы излучения
1906	Томсон Дж.	За исследование явлений прохождения электричества через газы
1907	Майкельсон А.	За создание прецизионных оптических инструментов и выполнение с их помощью спектроскопических и метрологических исследований
1911	Вин В.	За открытие законов теплового излучения
1914	Лауэ М.	За открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах
1919	Брэгг Г.,	За важный вклад в изучение

<sup>1</sup> В список включены лишь ученые, получившие премии за исследования в области атомной и молекулярной физики.

5	Брэгг Л.	структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей
191 7	Баркла Ч.	За открытие спектров характеристического рентгеновского излучения
1	2	3
191 8	Планк М.	За открытие кванта действия
191 9	Штарк И.	За открытие эффекта Доплера на канальных лучах и эффекта расщепления спектральных линий в электрическом поле
192 1	Эйнштейн А.	За важные физико-математические исследования, особенно за открытие законов фотоэффекта
192 2	Бор Н.	За заслуги в изучении строения атома
192 3	Милликен Р.	За исследования в области элементарных зарядов и фотоэффекта
192 4	Сигбан М.	За исследования и открытия в области рентгеновской спектроскопии
192 5	Франк Дж., Герц Г.	За открытие законов столкновений электронов с атомами
192 7	Комптон А.	За открытие явления, названного его именем (эффекта Комптона)
192 9	де Бройль Л.	За открытие волновой природы электрона
193 0	Раман Ч.	За открытие явления комбинационного рассеяния

		света
193 2	Гейзенберг В.	За создание квантовой механики в матричной форме
193 3	Шрёдингер Э., Дирак П.	<b>За открытие новых форм атомной теории</b>
193 5	Чэдвик Дж.	За открытие нейтрона
193 7	Дэвиссон К., Томсон Дж. П.	За открытие дифракции электронов на кристаллах
1	2	3
194 3	Штерн О.	За открытие магнитного момента протона
194 4	Раби И.	За применение резонансного метода для измерения магнитных моментов атомных ядер
194 5	Паули В.	За открытие принципа, названного его именем (принцип Паули)
195 2	Блох Ф., Парселл Э.	За открытие ядерного магнитного резонанса
195 4	Борн М.	За работы по квантовой механике
195 5	Лэмб У., Каш П.	За работы по аномальному магнитному моменту электрона
195 7	Ли Т., Янг Ч.	За фундаментальные исследования законов четности, которые привели к важным открытиям в области физики элементарных частиц
196 4	Таунс Ч., Басов Н.Г., Прохоров	За фундаментальные исследования в области квантовой электроники,

	А.М.	которые привели к созданию генераторов и усилителей нового типа – мазеров и лазеров
196 6	Кастлер А.	За открытие и развитие оптических методов исследования герцовых колебаний в атомах
197 3	Эсаки Л., Живер А., Джозефсон В.	За открытия, связанные с явлениями туннелирования в твердых телах

#### УЧЁНЫЕ – ЛАУРЕАТЫ НОБЕЛЕВСКОЙ ПРЕМИИ ПО ХИМИИ

8	190	Резерфорд Э.	За исследования по превращению химических элементов и по химии радиоактивных веществ
1	192	Содди Ф.	За вклад в химию радиоактивных веществ и за исследование явления изотопии
2	192	Астон Ф.	За открытие большого количества стабильных изотопов и изучение их свойств
4	193	Юри Г.	За открытие тяжелого водорода (дейтерия)
6	193	Дебай П.	За исследование дипольных моментов и вклад в изучение структуры молекул
6	196	Малликен Р.	За фундаментальные работы по химическим связям и электронной структуре молекул
1	197	Герцберг Г.	За работы по электронной структуре и геометрии молекул

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»**

**А.Н. ГОДЛЕВСКАЯ, В.Г. ШОЛОХ**

**ФИЗИКА АТОМА И АТОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины

Гомель 2006

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»**

**А.Н. ГОДЛЕВСКАЯ, В.Г. ШОЛОХ**

**ФИЗИКА АТОМА И АТОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

**ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ**  
*для студентов физических специальностей университета*

**Гомель 2006**

УДК 539.1 (075.8)  
ББК 22.38 Я73  
Г592

**Рецензенты:**

А.А. Афонин, доцент кандидат физико-математических наук  
кафедра оптики учреждения образования «Гомельский  
государственный университет имени Франциска Скорины»

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

Годлевская А. Н.  
Г592 Физика атома и атомных явлений: тексты лекций для  
студентов физических специальностей университета /  
А.Н. Годлевская, В.Г. Шолох: Мин-во обр. РБ. – Гомель:  
УО «ГГУ им. Ф. Скорины», 2006. - 204 с.  
ISBN 985-439-158-2

*В текстах лекций содержатся доквантовая теория  
строения атома и квантовомеханическое описание  
состояний атомов, рассмотрены закономерности  
испускания и поглощения атомами электромагнитного  
излучения.*

Тексты лекций составлены в соответствии с учебными  
программами курса «Физика атома и атомных явлений» для  
студентов физических специальностей.

УДК 539.1 (075.8)

ББК 22.38 Я73



**ISBN 985-439-158-2 © А.Н. Годлевская, В.Г.  
Шолох, 2006**

©УО «ГГУ им. Ф. Скорины», 2006

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины

**Учебное издание**

***Годлевская Анна Николаевна  
Шолох Валентина Григорьевна***

**ФИЗИКА АТОМА И АТОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

**ЛЕКЦИИ**

*для студентов физических специальностей университета*

**Редактор Е.Ф. Зайцева**

**Корректор В.В. Калугина**

*Лицензия № 02330/0133208 от 30.04.04.*

Подписано в печать 7.02.06. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая № 1. Гарнитура «Таймс». Усл.п.л 11,8. Уч.-изд. л. 12,3. Тираж 100 экз. Заказ № 1.

Отпечатано с оригинала-макета на ризографе  
учреждения образования

«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

Лицензия № 02330/0056611 от 16.02.04.

246019, г. Гомель, ул. Советская, 104

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Лекция 1 Введение в дисциплину.....	7
<b>Раздел 1 Развитие квантовых представлений ...</b>	<b>12</b>
Лекция 2 Квантование энергии электромагнитного излучения.....	12
Лекция 3 Закономерности в спектрах водородоподобных атомных систем.....	20
Лекция 4 Волновые свойства частиц.....	31
<b>Раздел 2 Теоретические основы квантовомеханического описания атомных систем ..</b>	<b>46</b>
Лекция 5 Основное уравнение квантовой механики ..	46
Лекция 6 Средние значения и операторы физических величин.....	54
Лекция 7 Простейшие одномерные задачи квантовой механики: частица в потенциальной яме.....	67
Лекция 8 Простейшие одномерные задачи квантовой механики: прохождение частицей потенциального барьера.....	81
<b>Раздел 3 Квантовомеханическое описание состояний водородоподобных систем.....</b>	<b>90</b>
Лекция 9 Уравнение Шредингера для радиальной функции водородоподобной системы.....	87
Лекция 10 Уравнение Шредингера для атома водорода в общем случае.....	95
Лекция 11 Магнитные свойства атомов.....	106
<b>Раздел 4 Строение и спектры многоэлектронных атомов.....</b>	<b>118</b>
Лекция 12 Классификация состояний электронов в сложном атоме в одноэлектронном приближении.....	118
Лекция 13 Характеристика состояний многоэлектронного атома как целого.....	125
Лекция 14 Уровни энергии и спектры атомов	

щелочных металлов .....	134
Лекция 15 Квантовомеханическое описание атомов с эквивалентными электронами .....	149
Лекция 16 Применение теории возмущений для определения энергии системы тождественных частиц ..	157
Лекция 17 Атомы во внешних полях .....	168
Лекция 18 Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры атомов .....	184
Литература .....	198
Приложение 1 Учёные – лауреаты Нобелевской премии по физике .....	200
Приложение 2 Учёные – лауреаты Нобелевской премии по химии .....	204

Репозиторий ГГУ им. Ф. Скорины