

**Федеральное агентство по образованию
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Сибирский федеральный университет»
Институт фундаментальной подготовки
Кафедра квантовой электроники**

А.С.Проворов, В.В.Салмин А.Г.Сизых, М.А.Герасимова

ФИЗИКА АТОМОВ И АТОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ

учебное пособие

**Красноярск
2007**

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Древняя атомистика	4
§ 2. Возрождение и Новое время	5
§ 3. Современное представление об атоме	7

ГЛАВА 2. КВАНТОВЫЕ СВОЙСТВА СВЕТА

§ 4. Тепловое излучение. Законы теплового излучения	9
§ 5. Фотоны	15

ГЛАВА 3. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 6. Гипотеза де Бройля	23
§ 7. Экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля	29
§ 8. Уравнение Шредингера	32
§ 9. Гидродинамические аналогии для уравнения Шредингера..	36
§ 10. Решения уравнения Шредингера для свободной частицы...	37
§ 11. Физический смысл волновой функции	39
§ 12. Соотношения неопределенностей	42
§ 13. Одномерные потенциальные ямы и барьеры	43
§ 14. Операторы физических величин	48

ГЛАВА 4. ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ

§ 15. Атомные спектры и их закономерности	51
§ 16. Опыты Резерфорда	53
§ 17. Постулаты Бора. Модель атома Резерфорда – Бора	55
§ 18. Опыты Франка-Герца	59
§ 19. Решение уравнения Шредингера для атома водорода	61
§ 20. Магнитные свойства водородоподобного атома	65
§ 21. Опыты Штерна и Герлаха. Спин электрона	70
§ 22. Сложение угловых и магнитных моментов	72
§ 23. Спин-орбитальное взаимодействие, тонкая структура спектральных линий	77
§ 24. Лэмбовский сдвиг	80

ГЛАВА 5. АТОМ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

§ 25. Эффект Зеемана	86
§ 26. Эффект Штарка	95

ГЛАВА 6. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

§ 27. Неразличимость одинаковых микрочастиц.....	98
§ 28. Заполнение электронных оболочек. Периодический закон Д. И. Менделеева.....	104
§ 29. Рентгеновские характеристические спектры	
§ 30. Учет взаимодействия электронов в многоэлектронных атомах.....	110
§ 31. Метод самосогласованного поля Хартри-Фока	115
§ 32. Спектры атомов щелочных металлов.....	121

ГЛАВА 7 МОЛЕКУЛЫ И КРИСТАЛЛЫ

§ 33. Энергия молекул и молекулярные спектры.....	127
§ 34. Квантование колебательных состояний двухатомной молекулы.....	128
§ 35. Квантование вращательных состояний двухатомной молекулы.....	135
§ 36. Комбинационное рассеяние света	140
§ 37. Комбинационное рассеяние света в кристаллах	145

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Древняя атомистика

Атом— наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств. Атомизм употребляется в двух смыслах. В широком смысле атомизмом называется любое учение об атомах, в узком — древнегреческая философская школа V-IV веков до н. э., учение которой является одной из ранних исторических форм атомизма.

Одним из вариантов происхождения термина принято считать древнегреческое ἄτομος — неделимый) А-не, ТОМ-часть, не часть, неделимый. Вторым вариантом происхождения является имя др. индийского верховного бога - Атман. Третьим вариантом происхождения является имя др. египетского верховного бога - Атум.

Древняя европейская атомистика. Атомизм был создан представителями досократического периода развития древнегреческой философии Левкиппом и его учеником Демокритом. Согласно их учению, существуют только атомы и пустота. Атомы — *мельчайшие неделимые, невозникающие и неисчезающие, качественно однородные, непроницаемые (не содержащие в себе пустоты) сущности (частицы), обладающие определённой формой.* Атомы бесчисленны, так как пустота бесконечна. Атомы являются первоначалом всего сущего, всех чувственных вещей, свойства которых определяются формой составляющих их атомов. Форма атомов бесконечно разнообразна. Демокрит полагал, что свойства того или иного вещества определяются формой, массой, пр. характеристиками образующих его атомов. Сторонником атомизма был Платон, который считал, что атомы имеют форму правильных многогранников, составляющих основу четырех элементов: огня, воздуха, воды и земли. Аристотель добавил к указанным элементам также эфир. Однако он сам был противником атомизма, утверждая, что материя делится до бесконечности.

Древняя Индия. Примером индийской философии атомизма может служить школа вайшешика VI век до н.э. Эта школа является одной из 6 индуистских школ философии ортодоксальной Ведической системы. В свою очередь Ведическая система излагается в историческом культурном памятнике - Ведах. Многие историки считают Веды одним из старейших дошедших до наших времён текстов. Предполагается, что новейшие части Вед появились в V веке до н. э.; старейший из найденных текстов (Ригведа) датируется примерно XV веком до н. э., но большинство индологов соглашается, что, возможно, до того, как они были записаны, существовала длительная традиция их устной передачи.

Согласно Ведической космогонии, в результате вибрации во Вселенной возник первый бог Атман, имеющий обособленную и в то же время

множественную и самоповторяемую сущность. Сам Атман покрыт двойной оболочкой - Аварана-шакти, а его энергия - джива содержится внутри этой оболочки. Атман породил первичные элементы – танмантры, их пять: акаша - эфир; из акаши рождается вайю – ветер, из ветра рождается огонь; из огня - вода; из воды - земля. Все вещество во Вселенной составлено из комбинаций указанных танмантр. Как видим, сходство с основными постулатами древнегреческой философии атомизма весьма интригующее. Однако в отличие от атомизма Демокрита, *во Вселенной нет пустоты*, а заполнена она Майей, которой приписывают такие свойства, как свечение, движение и инертность, представленные тремя гуннами, которые существуют неотделимо друг от друга. Внутри Атмана нет Майи. То есть мы имеем инвертированную по сравнению с древнегреческим соотношением между атомом и пространством (в атоме пустота, а пространство заполнено некой субстанцией).

Древний Египет. Имеется филологическая гипотеза Мартина Бернала, согласно которой термин атом был заимствован Левкиппом и его учеником Демокритом из гелиопольской космогонической мифологии, датируемой примерно 2 тысячелетием до н.э., и происходит от имени первого бога Атума - саморожденного и породившего богов ветра Шу и мирового порядка Тефнут, от брака которых появились бог земли Геб и богиня неба Нут. Однако в гелиопольской мифологии отсутствуют явные признаки атомистических представлений о первоэлементах, хотя имеются попытки современных исследователей связать перечисленных первобогов с первоэлементами.

§ 2. Возрождение и Новое время

Лавуазье высказал идею, что из однородных неделимых частиц состоят химические элементы, которые он назвал атомами. Он привёл первый в истории новой химии список химических элементов (таблицу простых тел) и впервые назвал их атомами. Лавуазье считал, что химические элементы далее не делимы, в соответствии с теорией атомизма.

В 1803 г. Дальтон установил закон кратных отношений, который непосредственно свидетельствовал о том, что элементы входят в состав химических соединений только определенными порциями. И это говорило о дискретном строении вещества. В 1809 г. Гей-Люссак, измеряя объемы газов, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции, пришел к обобщению, известному как закон простых объемных отношений. Согласно этому закону, объемы вступающих в реакцию газов и образующихся в результате реакции газообразных продуктов относятся друг к другу как небольшие целые числа. В 1811 г. Авогадро объяснил простые отношения между объемами газов, наблюдавшиеся при химических реакциях, установив следующий закон: в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же

температуре и давлении, содержится одинаковое число молекул. Все перечисленные выше законы были важнейшими этапами в развитии атомистической теории строения вещества.

Вихревая модель атома. В середине XIX века оживился интерес к вихревой теории материи в связи с работами Гельмгольца и Томсона (лорда Кельвина) по вихревому движению идеальной жидкости. Было доказано, что циркуляция скорости по замкнутому контуру, который перемещается вместе с частицами жидкости, постоянна, и, как следствие, был установлен закон замороженности вихревых линий. Теория вихревого движения привлекла еще больший интерес, когда Кельвин предложил вихревую теорию атомов (On Vortex Atoms. Phil. Mag. 1867). По Кельвину, мир должен быть понят как чистая жидкость (эфир), которая заполнена отдельными, неразрывно связанными друг с другом вихрями Гельмгольца (атомами, связанными в молекулы). Однако теория не вышла за рамки наметок, не превратившись ни во что осязаемое. Несмотря на это, теория Кельвина послужила поводом к ряду важных исследований по устойчивости и колебаниям различных вихревых структур.

Модель Томсона. Другим важным событием в становлении атомистических представлений о веществе было открытие дискретной структуры электрического заряда. Идея о существовании в веществе частиц, несущих электрический заряд, превратилась в научную гипотезу после открытия Фарадеем в 1833 г. двух законов об электролизе. Из опытов по электролизу был сделан вывод о дискретности электрического заряда, в связи с чем возникло предположение о наличии в веществе отрицательных и положительных элементарных носителей. Более полная информация о свойствах этих носителей была получена при изучении явления переноса электрического заряда в газах.

В 1858 г. Плюккер заметил, что если в разрядной трубке создать низкое давление (около 10^{-3} мм рт. ст.), а к электродам приложить достаточно высокое напряжение, то из катода будет выходить излучение, которое Гольдштейн в 1876 г. назвал «катодными лучами». В 1897 г. Томсон, изучая «катодные лучи», открыл частицы, из которых лучи состоят, – электроны, являющиеся носителями минимальной порции отрицательного заряда. Томсону удалось не только доказать корпускулярную природу «катодных лучей», но и измерить отношение электрического заряда к массе частиц этих лучей, т.е. определить их удельный заряд. Это отношение примерно в 1836 раз больше, чем для ионов водорода. Из этого следовало, что электрон не атом, а его составная часть. Томсон предложил рассматривать атом как некоторое положительно заряженное тело с заключёнными внутри него электронами. Однако эта модель не объясняет серийный характер излучения атома.

Прямые измерения величины заряда электрона были выполнены в 1911 г. Милликенем в опытах по наблюдению за движением в электрическом поле маленькой капли масла. Милликен обнаружил, что заряд капли всегда кратен некоторому минимальному заряду, значение которого равно $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Это значение и равно значению заряда электрона. Таким образом, было открыто фундаментальное свойство электрического заряда – его дискретность

Планетарная модель. Эрнест Резерфорд (1911), проделав ряд экспериментов, пришёл к выводу, что атом представляет собой скорее некоторое подобие планетной системы, то есть электроны движутся вокруг положительно заряженного тяжёлого ядра, расположенного в центре атома. Однако такое описание атома вошло в противоречие с классической электродинамикой. Дело в том, что, согласно классической электродинамике, заряд, движущийся по окружности, должен излучать электромагнитные волны, а, следовательно, терять энергию. Расчёты показывали, что время, за которое электрон в таком атоме упадёт на ядро, совершенно ничтожно. Для объяснения стабильности атомов Нильсу Бору пришлось ввести постулаты, которые сводились к тому, что электрон в атоме, находясь в некоторых специальных энергетических состояниях, не излучает. Постулаты Бора показали, что для описания атома классическая механика неприменима. Дальнейшее изучение атома привело к созданию квантовой механики, которая позволила объяснить подавляющее большинство наблюдаемых фактов.

§ 3. Современное представление об атоме

Таким образом, было обнаружено, что химические элементы делятся далее (электроны, протоны и т. д.) и положение о неделимости атома было отвергнуто, но термин остался, несмотря на его несоответствие первоначальному смыслу. В современной физике вопрос об атомизме является открытым. Некоторые современные теории строения материи придерживаются атомизма, но под неделимыми кирпичиками материи подразумевают фундаментальные частицы - кварки, лептоны и нейтрино.

Сегодня общепринята *оболочечная модель атома*. Считается, что ядро атома состоит из положительно заряженных протонов и не имеющих заряда нейтронов. Отрицательно заряженные электроны движутся вокруг ядра. Однако представления квантовой механики не позволяют считать, что электроны движутся вокруг ядра по сколько-нибудь определённым траекториям (неопределённость координаты электрона в атоме - порядка размеров самого атома).

Химические свойства атомов определяются конфигурацией электронной оболочки и описываются квантовой механикой. Позиция атома в таблице Менделеева определяется количеством протонов, в то время как

количество нейтронов на химические свойства практически не влияет; при этом нейтронов в ядре, как правило, больше, чем протонов. Количество электронов в нейтральном состоянии, по определению, соответствует количеству протонов. Основная масса атома сосредоточена в ядре, в то время как массовая доля электронов в общей массе атома незначительна - несколько сотых процента массы ядра.

Размеры атомов. Поскольку электронные облака не имеют резко очерченных границ, то понятие о размере атома не является строгим. За размер атома можно принять межъядерное расстояние в кристаллах простого вещества

$$d = \left(\frac{\mu}{\rho N_A} \right)^{1/3}, \quad (3.1)$$

где μ - молярная масса, ρ - плотность, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ - постоянная Авогадро. На рис. 1. показано распределение размера атома от порядкового номера.

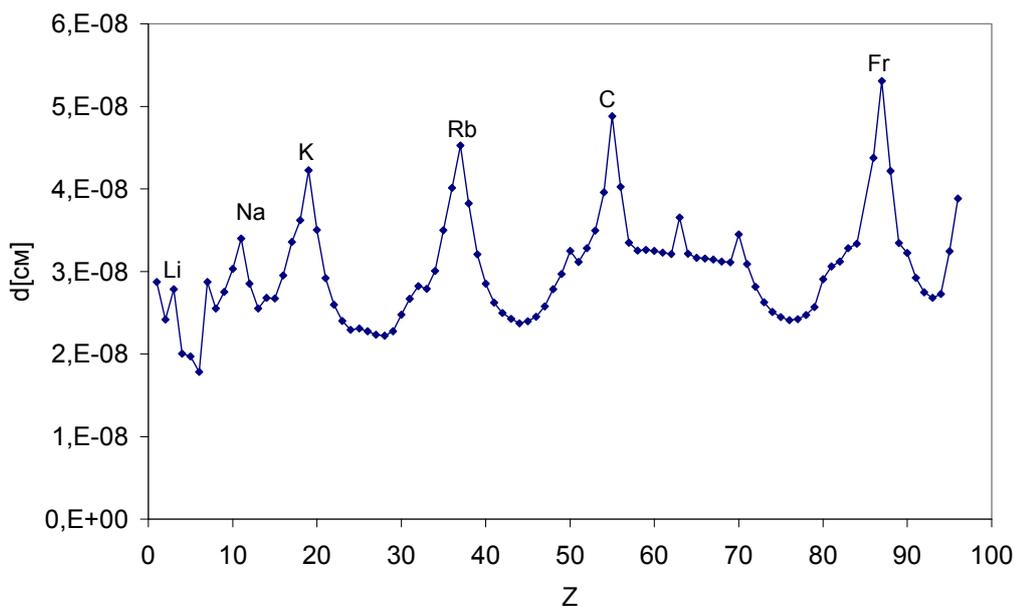


рис. 1.

Как следует из полученных данных, хотя размер атомов и имеет периодические изменения, однако величина этих изменений сравнительно невелика. Среднее значение диаметра атома, вычисленное по всем элементам, $d = 3,02 \cdot 10^{-8}$ см, среднеквадратичная погрешность среднего арифметического, вычисленная по всем элементам, $\Delta d = 6 \cdot 10^{-10}$ см, соответственно, относительная погрешность $\delta d = 2\%$. Среднее значение атомного объема (объема одного моля простого вещества в

конденсированной фазе) составляет $V=18,85 \text{ см}^3$, среднеквадратичная погрешность среднего арифметического значения атомного объема - $\Delta V=1,36 \text{ см}^3$ и относительная погрешность $\delta V=7,2\%$.

ГЛАВА 2 КВАНТОВЫЕ СВОЙСТВА СВЕТА

§ 4. Тепловое излучение. Законы теплового излучения

Свечение тел, обусловленное их нагреванием, называется тепловым излучением. Тепловое излучение является единственным видом излучения, которое может находиться в равновесии с излучающими телами. Способность теплового излучения находиться в равновесии с излучающими телами обусловлена тем, что его интенсивность возрастает при повышении температуры. Допустим, что равновесие между телом и излучением нарушено и тело излучает энергии больше, чем поглощает. Тогда внутренняя энергия тела будет убывать, что приведет к понижению температуры. Это в свою очередь обусловит уменьшение количества излучаемой телом энергии. Температура тела будет понижаться до тех пор, пока количество излучаемой телом энергии не станет равным количеству поглощаемой энергии. Если равновесие нарушится в другую сторону, т. е. количество излучаемой энергии окажется меньше, чем поглощаемой, температура тела будет возрастать до тех пор, пока снова не установится равновесие. Таким образом, нарушение равновесия в системе «тело — излучение» вызывает возникновение процессов, восстанавливающих равновесие.

Неравновесное излучение тел является *люминесценцией*. Люминесценцией называют избыточное над тепловым излучением тела при данной температуре и имеющее длительность, значительно превосходящую период излучаемых волн. Наиболее общим условием неравновесного излучения является то, что тела испускают свет, будучи «холодными». Примерами люминесценции являются фотолюминесценция - испускание телами излучения под действием падающего света, хемилюминесценция - свечение в результате протекания химической реакции и не являющееся результатом нагрева, электролюминесценция - нетепловое излучение в результате протекания электрического тока, катодолюминесценция - свечение твердых тел, вызванное бомбардировкой их электронами и не связанное напрямую с нагревом тела и т.д.

Закон Кирхгофа. *Отношение испускательной и поглощательной способностей не зависит от природы тела, оно является для всех тел универсальной функцией частоты и температуры:*

$$\frac{r_{\omega}}{a_{\omega}} = f(\omega, T) \quad (4.1)$$

Поток энергии, испускаемый единицей поверхности тела в единичном интервале частот, называется *испускательной* способностью тела

$$r_{\omega} = \frac{dR}{d\omega} \quad (4.2)$$

Опытным путем показано, что испускательная способность зависит от температуры тела и, соответственно, является функцией частоты и температуры $r(\omega, T)$.

Отношение поглощенного и падающих на единичную площадку потоков энергии, приходящихся на единичный интервал частот, называется *поглощательной* способностью тела. Поглощательная способность также зависит от температуры тела и является функцией частоты и температуры $a(\omega, T)$. Тело называют абсолютно черным, если его излучательная способность равна тождественно единице $a(\omega, T) \equiv 1$.

Закон Стефана-Больцмана. В 1879 г. в своей работе «О связи между тепловым излучением и температурой» Иозеф Стефан, анализируя ряд измерений мощности, излучаемой с единицы поверхности Дюлонга и Пти, а также Де ля Провостэ и Десэна, устанавливает, что измерения находятся в удовлетворительном согласии с предположением эмпирической зависимости:

$$H(T) = \alpha T^4. \quad (4.3)$$

Через пять лет Больцман получил этот результат теоретически из термодинамических соображений и показал, что он абсолютно верен для абсолютно черных тел. В основе аргументации Больцмана лежит предположение, что излучению необходимо приписать не только энергию, но и давление. Это предположение не было к тому времени новым. Так, Кеплер считал, что в хвостах комет мелкие частицы отталкиваются солнечным излучением. Максвелл на основании своей электромагнитной теории света пришел к выводу, что луч света или излучаемого тепла при перпендикулярном падении на поверхность должен оказывать на единицу поверхности давление, которое равно содержащейся в единице объема эфира энергии, обязанной движению света. Из теории Максвелла в изотропном случае вытекала зависимость между давлением и плотностью энергии излучения:

$$p = \frac{u}{3}. \quad (4.4)$$

До теории относительности этот результат не считался общепризнанными. Согласно нерелятивистской корпускулярной теории, по аналогии с кинетической теорией газов должно было бы быть $p = \frac{2}{3}u$. Опыты П. Н. Лебедева, впервые измерившего в 1900 г. световое давление, подтвердившие результаты Максвелла, имели основополагающее значение для всей термодинамики излучения.

Для вывода закона Стефана-Больцмана применим уравнение первого начала термодинамики для адиабатического процесса:

$$\delta Q = pdV + dU = 0, \quad (4.5)$$

и используем уравнение состояния идеального газа:

$$\frac{pV}{T} = const. \quad (4.6)$$

Внутренняя энергия $U = Vu$, где u – плотность энергии излучения, тогда уравнение первого начала термодинамики запишем:

$$pdV + dU = pdV + d(Vu) = pdV + udV + Vdu = 0, \quad (4.7)$$

а из уравнения состояния имеем

$$V = const \left(\frac{T}{p} \right), \text{ и } dV = const \left(\frac{pdT - Tdp}{p^2} \right). \quad (4.8)$$

При подстановке полученных выражений в уравнение первого начала термодинамики получим

$$(pdT - Tdp + udT) + pTd \left(\frac{u}{p} \right) = 0. \quad (4.9)$$

Подставим значение давления (4.4), при этом последнее слагаемое обратится в ноль как дифференциал от константы

$$\frac{u}{3} dT - \frac{T}{3} du + udT. \quad (4.10)$$

Упростив

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}, \quad (4.11)$$

и проинтегрировав, получим известный закон Стефана-Больцмана:

$$u = const \cdot T^4 \quad (4.12)$$

Константу называют постоянной Стефана — Больцмана. Ее экспериментальное значение равно $\sigma = 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^2 / \text{К}^4$.

Закон смещения Вина. Рассмотрим равновесное излучение в сферической оболочке с идеально зеркальными стенками рис. 2. При адиабатическом расширении или сжатии оболочки излучение в ней все время будет оставаться равновесным, так что его можно в любой момент времени характеризовать определенной температурой T . Выделим внутри оболочки произвольный луч, падающий на оболочку под углом ϑ . Время между двумя последовательными отражениями этого луча равно $\Delta t = (2r/c) \cos(\vartheta)$. За это время радиус оболочки r получает приращение $\Delta r = r' \Delta t$. При каждом отражении происходит доплеровское изменение частоты

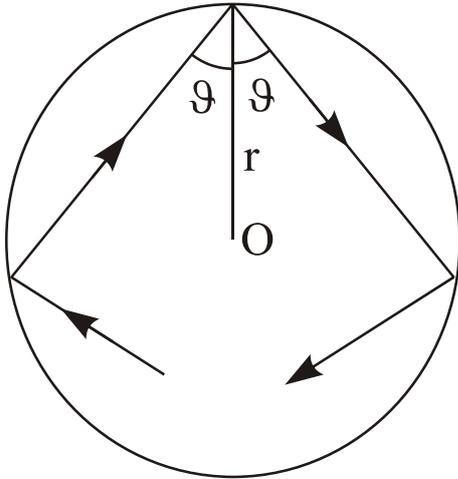


рис .2

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = -2 \frac{\Delta r \cos(\vartheta)}{c \Delta t} = -\frac{\Delta r}{r}. \quad (4.13)$$

Откуда после интегрирования получаем инвариант $\omega r = const$ или с учетом $r \sim V^{1/3}$ имеем

$$\omega^3 V = const. \quad (4.14)$$

Из первого начала термодинамики для адиабатического процесса с учетом зависимости $p = 2u/3$ имеем

$$\frac{4}{3} u dV + V du = 0, \quad (4.15)$$

и, соответственно, решение:

$$u V^{4/3} = const. \quad (4.16)$$

Тогда инвариант (4.14) можно переписать в виде

$$\frac{\omega^4}{u} = const. \quad (4.17)$$

А используя закон Стефана-Больцмана

$$\frac{\omega}{T} = const \text{ или } \lambda T = const. \quad (4.18)$$

В нормальном спектре испускания черного тела при изменении температуры каждая длина волны смещается таким образом, что произведение температуры на длину волны остается постоянным.

Величина константы $b=0.2898 \text{ см}\cdot\text{К}$.

Формула Рэля—Джинса. Общий метод теоретического определения функции $u(\omega, T)$ в рамках классической физики, не связанный с модельными представлениями, был указан в 1900 г. Рэлем и через пять лет более подробно развит Джинсом. Рэлей и Джинс применили к равновесному излучению в полости теорему классической статистической механики о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Согласно этой теореме, в состоянии статистического равновесия на каждую степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия $1/2kT$, где k — $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — постоянная Больцмана.

Если степень свободы колебательная, то надо учесть еще потенциальную энергию. В случае гармонических колебаний среднее значение потенциальной энергии равно также $1/2kT$. Таким образом, в состоянии статистического равновесия на каждую колебательную степень свободы приходится средняя энергия, равная kT . Эта теорема сводит задачу нахождения функции $u(\omega, T)$ к определению числа степеней свободы излучения в полости.

Число колебаний dn_ω , приходящихся на единицу объема полости с учетом двух возможных направлений поляризации равно

$$dn_\omega = \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \quad (4.19)$$

Подставив значение энергии, приходящейся на одну степень свободы, и проинтегрировав, получим

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT. \quad (4.20)$$

Для распределения мощности излучения имеем

$$f(\omega, T) = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} kT. \quad (4.21)$$

Этот результат известен под названием формулы Рэля — Джинса, хотя он независимо и практически одновременно с Рэлеем был получен также Планком из столь же общих, но несколько других соображений. Формула Рэля — Джинса удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными лишь при больших длинах волн, и резко расходится с опытом для малых длин волн. Интегрирование формулы Рэля — Джинса по частоте в пределах от 0 до ∞ дает для равновесной плотности энергии $u(T)$ и для энергетической светимости бесконечно большие значения. — Этот результат, получивший название ультрафиолетовой катастрофы, также находится в противоречии с опытом.

Формула Планка. Правильная формула для спектральной плотности энергии равновесного излучения, подтвержденная всеми экспериментальными исследованиями, была найдена Планком сначала полуэмпирическим путем. Спустя короткое время, Планк нашел теоретический вывод этой формулы, изложенный им 14 декабря 1900 г. на заседании Немецкого физического Общества. Этот день считается днем рождения новой - квантовой - физики.

Планк сделал предположение, совершенно чуждое классическим представлениям, что электромагнитное излучение испускается в виде отдельных порций энергии, величина которых пропорциональна частоте излучения

$$\varepsilon = \hbar\omega. \quad (4.22)$$

Коэффициент пропорциональности получил впоследствии название постоянной Планка: $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек.

Если излучение испускается порциями, то его полная энергия должна быть кратной этой величине

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega. \quad (4.23)$$

Согласно закону Больцмана, вероятность P_n того, что энергия излучения имеет величину ε_n , определяется выражением:

$$P_n = A e^{-n\hbar\omega/kT}. \quad (4.24)$$

Нормировочный множитель A можно найти, исходя из условия, что сумма всех P_n должна быть равна единице

$$A = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{kT}\right) \right)^{-1}. \quad (4.25)$$

Тогда среднее значение энергии излучения с частотой ω

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (4.26)$$

При \hbar , стремящемся к нулю, формула (4.26) переходит в классическое выражение $\varepsilon = kT$. Заменяв в формуле Рэля — Джинса kT выражением для средней энергии, получим формулу, найденную Планком:

$$f(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (4.27)$$

С помощью формулы Планка могут быть получены значения постоянной Стефана-Больцмана

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60c^2 \hbar^3}, \quad (4.28)$$

и постоянной Вина

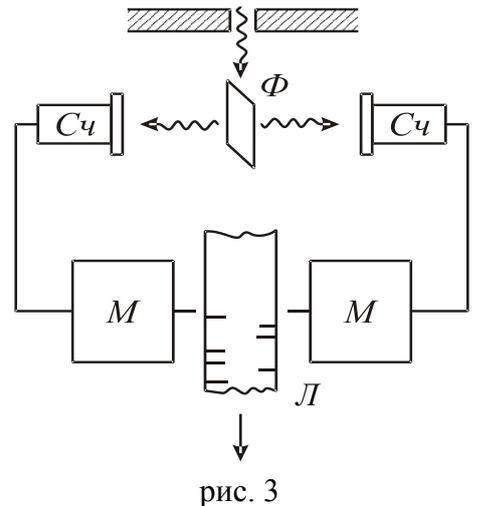
$$b = \frac{2\pi\hbar c}{4,965k}. \quad (4.29)$$

§ 5. Фотоны

Планк полагал, что квантовые свойства света проявляются только в актах излучения и поглощения, т. е. при взаимодействии света с веществом. Распространение же света в пространстве, по его воззрениям, происходит непрерывно и описывается классическими уравнениями Максвелла. Более радикальная и законченная форма была придана квантовой теории света Эйнштейном в 1905 г. Эйнштейн пришел к представлению, что и при распространении в пространстве свет ведет себя подобно совокупности каких-то частиц, причем энергия каждой частицы определяется формулой Планка. Такие частицы позднее получили название квантов света или фотонов.

Опыт Боте. Гипотеза Эйнштейна была подтверждена рядом опытов. Наиболее непосредственное подтверждение дал опыт Боте (рис. 3). Тонкая металлическая фольга Φ помещалась между двумя газоразрядными счетчиками C_1 . Фольга освещалась слабым пучком рентгеновских лучей, под

действием которых она сама становилась источником рентгеновских лучей. Вследствие малой интенсивности первичного пучка количество квантов, испускаемых фольгой, было невелико. При попадании в него рентгеновских лучей счетчик срабатывал и приводил в действие механизм M , делавший отметку на движущейся ленте L . Если бы энергия этого излучения распространялась в виде сферических волн, то оба счетчика должны были бы срабатывать одновременно. Опыт, однако, показал, что счетчики реагировали совершенно независимо друг от друга, и число совпадений не превышало ожидаемого числа случайных совпадений. Все происходило так, как если бы излучение фольги F распространялось в виде отдельных квантов, которые могли попадать либо в один, либо в другой счетчик. Это можно объяснить лишь тем, что в отдельных актах испускания возникают частицы, летящие то в одном, то в другом направлении. Конечно, была принята предосторожность оттого, что в результате первичного облучения фольга испускала и электроны. Для исключения этого окна счетчиков имели такую толщину, чтобы они были способны поглотить эти электроны и исключить их влияние на результаты опыта.



Энергия и импульс фотона. Свет частоты ω по Эйнштейну — это, по существу, поток фотонов с энергией $E = \hbar\omega$. Свет распространяется в вакууме со скоростью c . Значит, с такой же скоростью распространяются и фотоны. Согласно теории относительности, полная энергия E любой частицы, движущейся со скоростью v , определяется как

$$E = mc \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}. \quad (5.1)$$

В случае фотона $v = c$, и знаменатель этого выражения обращается в нуль. Для фотона, имеющего конечную энергию, это возможно лишь при условии $m=0$.

Таким образом, мы имеем дело с частицей, масса покоя которой равна нулю.

Воспользовавшись связью между энергией E и импульсом p движущейся частицы

$$E^2 - p^2 c^2 = m^2 c^4, \quad (5.2)$$

приходим к выводу, что фотон, обладает импульсом

$$p = \frac{\hbar\omega}{c}. \quad (5.3)$$

Отношение $\omega/c = 2\pi\nu/c = 2\pi/\lambda = k$, где k — волновое число, тогда (5.3) примет вид $p = \hbar k$.

Таким образом, фотон как частица обладает энергией и импульсом. Записав импульс в векторной форме, получим окончательно для энергии и импульса фотона следующие выражения:

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (5.4)$$

где \vec{k} - волновой вектор.

Частота ω и волновой вектор \vec{k} характеризуют волновые свойства монохроматического света, а энергия E и импульс \vec{p} — корпускулярные.

Эффект Комптона. Комптон открыл явление, в котором можно было наблюдать, что фотону присущи энергия и импульс. Результаты этого опыта — еще одно убедительное подтверждение гипотезы Эйнштейна о квантовой природе самого электромагнитного излучения. Комптон исследовал рассеяние жесткого рентгеновского излучения на образцах, состоящих из легких атомов, таких как графит, парафин и др. Схема его установки показана на рис. 4. Источником рентгеновского излучения служила

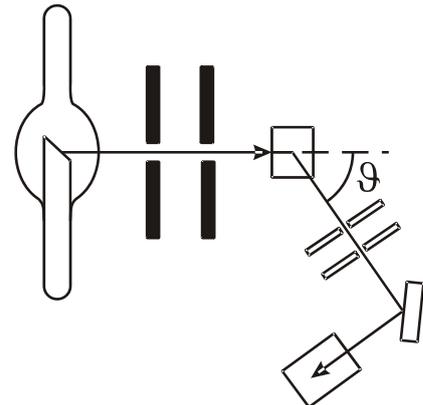


рис. 4

рентгеновская трубка с молибденовым антикатодом. Диафрагмы выделяли узкий пучок монохроматического рентгеновского излучения, который падал затем на исследуемый образец. Для исследования спектрального состава рассеянного излучения оно после прохождения ряда диафрагм попадало в рентгеновский спектрограф, а затем в счетчик (или на фотопластинку). Комптон обнаружил, что в рассеянном излучении, наряду с исходной длиной волны λ , появляется смещенная линия с длиной волны $\lambda' > \lambda$. Это явление получило название комптоновского смещения, а само явление — эффекта Комптона. Опыт показал, что наблюдаемое комптоновское смещение не зависит от материала рассеивающего образца и длины волны падающего излучения, а определяется лишь углом между направлениями рассеянного и

падающего излучений. С увеличением угла интенсивность смещенной компоненты растет, а несмещенной — падает.

Классическая теория оказалась не в состоянии объяснить закономерности комптоновского рассеяния и, в первую очередь, появление смещенной компоненты. Они были поняты только на основе квантовой теории. Комптон предположил, что рассеяние рентгеновского кванта с изменением длины волны надо рассматривать как результат одиночного акта упругого столкновения фотона с электроном. В атомах легких элементов, с которыми проводились опыты, энергия связи электрона с атомом мала по сравнению с энергией, передаваемой электрону рентгеновским квантом при столкновении. Это выполняется тем лучше, чем больше угол рассеяния. В легких атомах энергией связи электрона внутри атома можно пренебречь при всех углах рассеяния, т. е. все электроны можно считать свободными. Тогда одинаковость комптоновского смещения для всех веществ сразу становится понятной. Действительно, ведь с самого начала предполагается, что рассеивающее вещество по существу состоит только из свободных электронов, т. е. индивидуальные особенности совсем не учитываются. Но это допустимо только для легких атомов. Для внутренних электронов тяжелых атомов такое представление не годится, что и подтверждает опыт.

Рассмотрим акт упругого столкновения фотона и электрона, воспользовавшись полученными выражениями для энергии и импульса фотона, а также релятивистским выражением для энергии и импульса частицы:

$$\hbar\omega + E = \hbar\omega' + E', \quad \hbar\vec{k} = m\vec{v} + \hbar\vec{k}'. \quad (5.5)$$

Приведем к скалярному виду второе уравнение, используя теорему косинусов для треугольника импульсов рис. 5

$$(m v)^2 = (\hbar k)^2 + (\hbar k')^2 - 2\hbar k k' \cos \theta \quad (5.6)$$

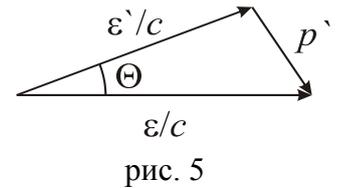
Воспользовавшись релятивистским выражением связи между энергией и импульсом частицы (5.2) получим

$$\omega - \omega' = \frac{\hbar\omega\omega'}{mc^2}(1 - \cos \theta) \quad (5.7)$$

Или

$$\Delta\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mc}(1 - \cos \theta) \quad (5.8)$$

Выражение $(2\pi\hbar/mc)$ получило название комптоновской длины волны частицы. Для электрона $\lambda_c = 2,43 \cdot 10^{-10}$ см. Для комптоновской длины волны также используется выражение $\lambda_c = \lambda_c / 2\pi = \hbar/mc$.



Фотоэффект. Эйнштейн первый указал на то, что кроме теплового излучения существуют и другие явления, которые можно объяснить на основе квантовой гипотезы. Гипотеза о корпускулярных свойствах света позволила объяснить результаты экспериментов по фотоэффекту, совершенно непонятные с позиций классической электромагнитной теории.

В 1887 г. Генрих Герц обнаружил, что освещение ультрафиолетовым светом отрицательного электрода искрового промежутка, находящегося под напряжением, облегчает проскакивание искры между его электродами. Занятый в то время исследованиями электромагнитных волн, предсказанных Максвеллом, Герц не обратил на это явление серьезного внимания. Первые исследования явления принадлежат Хальваку, Риги, и А. Г. Столетову.

Сущность явления, обнаруженного Герцем, состоит в том, что при освещении ультрафиолетовыми лучами отрицательно заряженного металлического тела оно теряет отрицательный заряд. При освещении такими же лучами положительно заряженного тела потери заряда не наблюдается. Более того, если тело не было заряжено, то при освещении оно заряжается положительно до потенциала в несколько вольт. После открытия электрона в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном опытами самого Томсона, а также Ленарда вскоре был найден удельный заряд e/m для частиц, теряемых телами при освещении. Он оказался таким же, как и для частиц катодных лучей. Тем самым было доказано, что при освещении тела теряют электроны.

Явление вырывания электронов из вещества при освещении его светом получило название фотоэлектрического эффекта или, фотоэффекта. Различают внешний и внутренний фотоэффект. При внешнем фотоэффекте электроны освобождаются светом из поверхностного слоя вещества и переходят в другую среду, в частности, в вакуум. При внутреннем фотоэффекте оптически возбужденные электроны остаются внутри освещаемого тела, не нарушая электрическую нейтральность последнего. Для обоснования гипотезы фотонов основное значение имеет внешний фотоэффект. Электроны, вырванные под действием света, называются *фотоэлектронами*. Фотоэлектрическими свойствами обладают как металлы, так и диэлектрики, а также полупроводники и электролиты, причем необходимым (но недостаточным) условием фотоэффекта является заметное поглощение используемого света в поверхностном слое освещаемого тела. Фотоэлектрический эффект вызывается не только ультрафиолетовыми лучами. Щелочные металлы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий — весьма чувствительны к фотоэлектрическому действию и в видимой области

спектра. А специальная обработка поверхностей этих и других металлов делает их способными испускать фотоэлектроны даже под действием инфракрасных лучей.

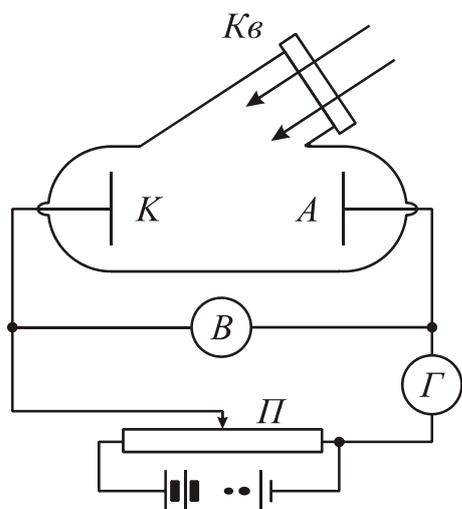


рис. 6

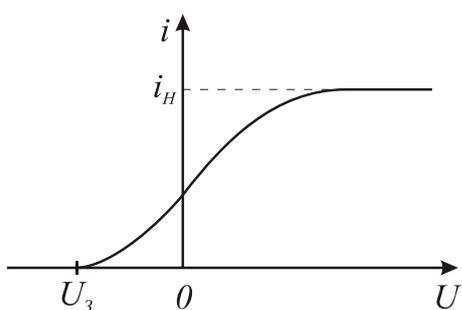


рис. 7

На рис. 6 показана принципиальная схема экспериментальной установки для исследования фотоэффекта. Фотоэлектроны, вырванные при освещении из катода, увлекаются приложенным напряжением к аноду и замыкают цепь. По скорости зарядки электрометра можно определить силу электрического тока в цепи, а с ней и количество фотоэлектронов, достигающих анода в единицу времени.

Если при постоянных интенсивности и частоте падающего света менять напряжение U между анодом и катодом, то зависимость фототока от U представится кривой, схематически изображенной на рис. 7. Она называется *вольтамперной характеристикой* фотоэлемента. При увеличении напряжения характеристика переходит в горизонтальную прямую, которой соответствует максимальный ток i_H . Он называется *током насыщения*. Насыщение достигается тогда, когда все электроны, вырванные светом с поверхности катода, попадают на анод. Дальнейшее повышение напряжения не меняет силу

фототока: она определяется только количеством ежесекундно вырываемых электронов. Существование тока насыщения экспериментально было установлено А. Г. Столетовым. Им же было доказано на опыте, что ток насыщения строго пропорционален интенсивности падающего света, если только частота его остается постоянной. Закон пропорциональности Столетова строго соблюдается лишь при условии, когда ток насыщения образован только электронами, освобожденными светом с светочувствительной поверхности тела. Для этого светочувствительная поверхность должна помещаться в вакууме. В газонаполненных приборах могут наблюдаться заметные отступления от простой пропорциональности.

Опыт показывает, что фотоэффект протекает безынерционно, т. е. фототок появляется мгновенно — одновременно с освещением. Именно на такой безынерционности основаны практически все научно-технические применения фотоэффекта. Рассмотрим фотоэффект с позиций фотонной гипотезы. Взаимодействуя с электроном металла, фотон может обмениваться

с ним энергией и импульсом. Такой процесс взаимодействия напоминает удар шаров, а потому его образно называют столкновением. Фотоэффект возникает при неупругом столкновении фотона с электроном. При таком столкновении фотон поглощается, а его энергия передается электрону. Таким образом, электрон приобретает кинетическую энергию не постепенно, а сразу — в результате единичного акта столкновения. Этим и объясняется безынерционность фотоэффекта.

Уравнение Эйнштейна. Энергия поглощаемого фотона может затрачиваться на отрыв электрона от атома внутри металла. Оторванный электрон может взаимодействовать с атомом внутри металла, растрачивая энергию на тепло. Максимальной энергией вылетевший электрон будет обладать тогда, когда внутри металла он был свободен, т. е. не связан с атомом, а при вылете наружу не расходовал энергию на тепло. В этом случае кинетическая энергия электрона тратится только на преодоление задерживающих сил, действующих в поверхностном слое металла, т. е. на работу выхода. Предположим, что электрон получил кинетическую энергию при столкновении только с одним фотоном. Тогда максимальная кинетическая энергия, которой будет обладать вылетевший электрон, определится формулой:

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - A, \quad (5.9)$$

где A — работа выхода, а m — масса электрона. Эта формула впервые была получена Эйнштейном и носит его имя.

Из формулы Эйнштейна вытекают два следствия, находящиеся в строгом согласии с опытом.

1) *Максимальная кинетическая энергия вырванных электронов линейно зависит от частоты освещающего света и не зависит от его интенсивности. Интенсивность оказывает влияние только на количество вырванных электронов, но совсем не влияет на их максимальную кинетическую энергию.*

2) *Существует низкочастотная граница (порог) фотоэффекта, т. е. такая частота, ниже которой фотоэффект не наблюдается. Она зависит от состава облучаемого тела и состояния его поверхности.*

Тангенс угла наклона прямой к оси частот равен постоянной Планка. Это дает новый метод измерения постоянной Планка. При $U=0$ фототок не исчезает. Это служит свидетельством того, что электроны покидают катод со скоростью, отличной от нуля. Для того чтобы фототок стал равным нулю, нужно приложить *задерживающее напряжение* U_3 (его называют также задерживающим потенциалом). При таком напряжении ни одному из электронов, даже обладающему при вылете из катода наибольшим значением скорости, не удастся преодолеть задерживающее поле и достигнуть анода.

Поэтому можно написать, что

$$\frac{mv^2}{2} = eU_3 \quad (5.10)$$

Таким образом, измерив задерживающее напряжение U_3 , можно определить максимальное значение скорости фотоэлектронов. Задерживающее напряжение U_3 от интенсивности света не зависит. Проведя измерения, Милликен установил, что при освещении катода монохроматическим светом U_3 зависит от частоты света по линейному закону.

Теория Эйнштейна объясняет также пропорциональность силы тока насыщения падающему световому потоку. Действительно, величина светового потока определяется числом квантов света, падающих на поверхность в единицу времени. Вместе с тем, число освобожденных электронов должно быть пропорционально числу падающих квантов.

Тормозное рентгеновское излучение. Если энергия кванта значительно превышает работу выхода A , то уравнение Эйнштейна принимает более простой вид:

$$\hbar\omega = E \quad (5.11)$$

Используем эту формулу для обратного фотоэффекту процесса. При этом кинетическая энергия электронов, ускоренных разностью потенциалов U , должна перейти в энергию квантов, возникающих при резком торможении электронов в металле. Тогда

$$eU = \hbar\omega. \quad (5.12)$$

Именно такой процесс происходит в рентгеновской трубке (рис. 8). Она представляет собой вакуумный баллон, в котором находится нагреваемый током катод — источник термоэлектронов, и расположенный напротив анод. Ускорение электронов осуществляется высоким напряжением, создаваемым между катодом и анодом. Под действием напряжения электроны разгоняются до энергии eU . Попав на металлический анод, электроны резко тормозятся,

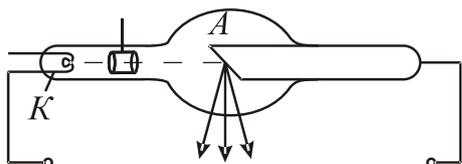


рис. 8

вследствие чего и возникает так называемое тормозное рентгеновское излучение. Спектр этого излучения оказывается сплошным, с характерной коротковолновой границей рис. 9.

С корпускулярной точки зрения объяснение этого явления следующее. Излучение возникает за счет энергии, теряемой

электроном при торможении, то величина кванта не может быть больше энергии электрона. Отсюда следует, что частота излучения не может превышать значения $\omega_{\text{макс}} = eU/\hbar$. Значит, длина волны излучения не может быть меньше, чем

$$\lambda_{\text{мин}} = \frac{2\pi\hbar c}{eU}. \quad (5.13)$$

По измерению зависимости граничной частоты от ускоряющего напряжения можно с высокой точностью определить значение постоянной Планка. При этом получается хорошее согласие со значениями, найденными из теплового излучения и фотоэффекта, что экспериментально доказывает выполнение соотношения между энергией кванта и частотой для очень широкого диапазона спектра и указывает на универсальность данного соотношения.

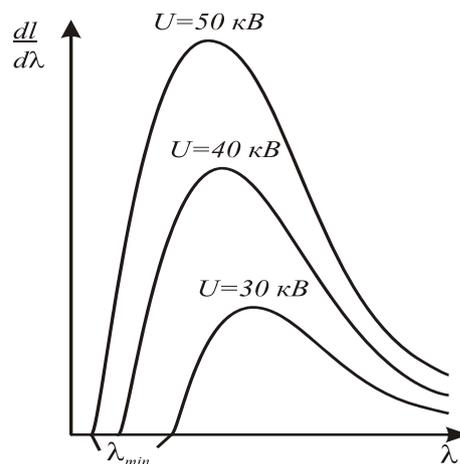


рис. 9

ГЛАВА 3 ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 6. Гипотеза де Бройля

В оптике сформировался подтверждаемый опытом *дуализм*: в одних явлениях (интерференции, дифракции) свет ведет себя как волны, другие явления (фотоэффект, эффект Комптона) показывают, что он ведет себя и как частицы. Луи де Бройль 1924 г. выдвинул гипотезу, что дуализм не является особенностью одних только оптических явлений, но имеет универсальное значение. «В оптике, — писал он, — в течение столетия слишком пренебрегали корпускулярным способом рассмотрения по сравнению с волновым; не делалась ли в теории вещества обратная ошибка?»

По идее де Бройля, движение электрона или какой-либо другой частицы связано с волновым процессом, длина волны которого равна

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{mv}, \quad (6.1)$$

а частота

$$\omega = \frac{E}{\hbar}. \quad (6.2)$$

Если частица движется в свободном пространстве с постоянной скоростью v , то с такой частицей связана какая-то плоская монохроматическая волна

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(kr - \omega t)}, \quad (6.3)$$

распространяющаяся в направлении скорости v . Волны указанного типа получили название волн де Бройля. *Фазовая скорость* волн де Бройля

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}. \quad (6.4)$$

В релятивистской теории $E = mc^2$, $p = mv$, где v — скорость частицы, а m — релятивистская масса. В этом случае

$$v_\phi = \frac{c^2}{v}. \quad (6.5)$$

Поскольку всегда $v \leq c$, отсюда следует, что $v_\phi \geq c$. Для фотонов в вакууме $v=c$, а потому в этом случае $v_\phi=c$. Полученный результат не противоречит СТО, поскольку на величину фазовой скорости в СТО не накладывается никаких ограничений.

Формальная запись величины доплеровского сдвига частоты для волн де Бройля

$$\Delta\omega = \omega \frac{v}{v_\phi} = \omega \left(\frac{v}{c} \right)^2, \quad (6.6)$$

показывает их существенное отличие от обычных волн, так как величина доплеровского сдвига не зависит от направления их распространения относительно наблюдателя, а только от величины относительной скорости. Выразим частоту и прирост частоты через полную энергию и прирост энергии частицы с помощью формулы Планка, и используем релятивистское выражение для полной энергии:

$$\frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} \frac{v^2}{c^2} = \frac{1}{\hbar} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \frac{v^2}{c^2} \quad (6.7)$$

Как видим, эффект Доплера для волн де Бройля проявляется в увеличении энергии частицы. Причем величина прироста равна удвоенному

значению кинетической энергии. Однако согласно современной физической интерпретации, фазовая скорость волн де Бройля относится к числу непосредственно *не наблюдаемых величин*.

Волны де Бройля обладают дисперсией. Действительно, связь между импульсом частицы и ее энергией выражается формулой (5.2). Подставив в нее значения импульса (6.1) и энергии (6.2), получим выражение для закона дисперсии волн де Бройля:

$$\left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 - (\hbar k)^2 = (mc)^2. \quad (6.8)$$

Из него видно, что фазовая скорость волн де Бройля $v_\phi = \omega/k$ зависит от частоты — в этом и состоит дисперсия. Допустим теперь, что в какой-то момент времени, скажем, $t = 0$, волны де Бройля усиливают друг друга в некоторой малой области пространства, а в остальном пространстве волновое поле обращается в нуль. Как будет эволюционировать такой *волновой пакет* во времени? Монохроматические волны разных частот, из которых образован пакет, будут расходиться с различными фазовыми скоростями. Это приведет к деформации, расплыванию и, в конце концов, к распаду первоначального волнового пакета. Таким образом, частица, если бы она представляла волновой пакет, была бы неустойчива и быстро распадалась бы. Это ни в какой мере не соответствует действительности. Таким образом, частица не может быть волновым пакетом, образованным из волн де Бройля. Это обстоятельство заставило Шредингера составить концепцию, состоящую в том, «*что никакого дуализма волн и частиц в действительности не существует. Существуют только волны. Частицы же представляют собой суперпозиции волн*».

Непосредственно наблюдаемой величиной является групповая скорость волн де Бройля

$$v_\Gamma = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp}. \quad (6.9)$$

При любой скорости движения частицы $dE = v dp$, так что всегда $v_\Gamma = v$ т. е. *групповая скорость* волн де Бройля равна скорости частицы. Заметим, что

$$v_\phi v_\Gamma = c^2 \quad (6.10)$$

Формально можно образовать величину, аналогичную длине волны де Бройля. Длина четырехмерного вектора энергии-импульса частицы в

пространстве Минковского равна $m_0c = \sqrt{\left(\frac{E}{c}\right)^2 - p^2}$. Поделив его на постоянную Планка, получим инвариантную величину

$$\lambda_C = \frac{2\pi\hbar}{m_0c}, \quad (6.11)$$

имеющую размерность длины. Она представляет собой комптоновскую длину волны частицы. Таким образом, комптоновскую длину волны частицы λ_C можно рассматривать как длину волны де Бройля, которой соответствует величина импульса, равная инвариантной длине четырехмерного вектора энергии-импульса частицы в пространстве Минковского.

Необычный характер проявления эффекта Доплера для волн де Бройля позволяет предположить, что сами волны де Бройля не являются простыми, а представляют собой результат суперпозиции простых волн. Рассмотрим две распространяющиеся навстречу друг другу со скоростью c монохроматические волны с частотой ω с общим источником. Перейдем в систему отчета,двигающуюся относительно источника со скоростью v . Вследствие эффекта Доплера частота волн изменится в противоположных направлениях. Частота волны,двигающейся в направлении скорости, уменьшится, а противоположной - увеличится. Разность частот составит

$$\Delta\nu = 2\nu\frac{v}{c}. \quad (6.12)$$

Возникающие в результате суперпозиции волн биения будут иметь длину

$$\lambda = 2\frac{c}{\Delta\nu} = \frac{c^2}{\nu v}. \quad (6.13)$$

Сопоставим комптоновской длине волны частицы λ_C частоту ν_C в предположении, что указанные колебания распространяются с фазовой скоростью c

$$\nu_C = \frac{c}{\lambda_C} = \frac{m_0c^2}{2\pi\hbar}. \quad (6.14)$$

Тогда значение длины биений может быть выражено в виде, соответствующем значению длины волны де Бройля

$$\lambda = \frac{c^2 2\pi\hbar}{m_0 c^2 v} = \frac{2\pi\hbar}{m_0 v} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (6.15)$$

Покажем, что групповая скорость биений равна скорости движения наблюдателя относительно источника. Рассмотрим две монохроматические плоские волны с одинаковой амплитудой и частотой, распространяющиеся навстречу друг другу с фазовой скоростью c

$$\begin{aligned} \Psi^+ &= \Psi_0 \cos(\omega t - kx) = \Psi_0 \cos(k(ct - x)), \\ \Psi^- &= \Psi_0 \cos(\omega t + kx) = \Psi_0 \cos(k(ct + x)). \end{aligned} \quad (6.16)$$

В системе отсчета, двигающейся со скоростью v относительно источника, фазовые скорости претерпят изменения

$$\begin{aligned} c^+ &= c + v, \\ c^- &= c - v, \end{aligned} \quad (6.17)$$

волновые числа также изменятся вследствие эффекта Доплера

$$\begin{aligned} k^+ &= k + \delta k, \\ k^- &= k - \delta k. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Соответствующие фазы волн можно записать в следующем виде

$$\begin{aligned} \varphi^+ &= k^+(c^+t - x) = (k + \delta k)((c + v)t - x), \\ \varphi^- &= k^-(c^-t + x) = (k - \delta k)((c - v)t + x). \end{aligned} \quad (6.19)$$

Используем формулу для суммы косинусов для расчета фазы биений

$$\cos \varphi^+ + \cos \varphi^- = 2 \cos\left(\frac{\varphi^+ - \varphi^-}{2}\right) \cos\left(\frac{\varphi^+ + \varphi^-}{2}\right) = 2 \cos \varphi_L \cos \varphi_H. \quad (6.20)$$

Фазы «медленной» и «быстрой» составляющей биений

$$\begin{aligned} \varphi_L &= k v t + \delta k c t - kx, \\ \varphi_H &= k c t + \delta k v t - kx. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Соответствующие частоты

$$\begin{aligned}\omega_L &= k v + \delta k c, \\ \omega_H &= k c + \delta k v.\end{aligned}\tag{6.22}$$

Дифференцирование по k дает значения групповых скоростей для медленной и быстрой компонент

$$\begin{aligned}v_L &= \frac{d\omega_L}{dk} = v, \\ v_H &= \frac{d\omega_H}{dk} = c.\end{aligned}\tag{6.23}$$

Заметим, что скорость быстро меняющейся компоненты равна скорости c и не зависит от скорости источника относительно наблюдателя, что любопытно с точки зрения постулата постоянства скорости света, используемого в специальной теории относительности. Предположим, что световые волны являются также суперпозицией простых волн, с той лишь разницей, что теперь со скоростью света должна распространяться низкочастотная составляющая биений. Формально указанный результат можно получить, если частоты (6.22) продифференцировать по δk , тогда значения групповых скоростей для «медленной» и «быстрой» компонент

$$\begin{aligned}v_L &= \frac{d\omega_L}{d(\delta k)} = c, \\ v_H &= \frac{d\omega_H}{d(\delta k)} = v.\end{aligned}\tag{6.24}$$

Выбор дифференцирования по δk означает, что источник, излучающий простые волны с волновым числом k , совершает колебания, которым соответствует волновое число δk .

Таким образом, волны де Бройля и световые волны можно интерпретировать как биения между комptonовскими колебаниями, распространяющимися навстречу друг другу со скоростью света со смещенными за счет эффекта Доплера частотами. Необходимо отметить, что в этом случае в роли скрытого параметра может выступать фаза высокочастотной компоненты колебаний, характеризующейся длинами волн, соизмеримыми с комptonовской длиной волны частицы. В этом случае использованная де Бройлем корпускулярно-волновая аналогия со световыми явлениями приобретает простую физическую интерпретацию.

§ 7. Экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля

Опыты Дэвиссона и Джермера (1927 г). Идея их опытов заключалась в следующем. Если пучок электронов обладает волновыми свойствами, то можно ожидать, даже не зная механизма отражения этих волн, что их отражение от кристалла будет иметь такой же интерференционный характер, как у рентгеновских лучей. В одной серии опытов Дэвиссона и Джермера для обнаружения дифракционных максимумов (если таковые есть) измерялись ускоряющее напряжение электронов и одновременно положение детектора D (счетчика отраженных электронов). В опыте использовался монокристалл никеля (кубической системы), сошлифованный так, как показано на рис. 10. Если его повернуть вокруг вертикальной оси в положение, соответствующее рисунку, то в этом положении сошлифованная поверхность покрыта правильными рядами атомов, перпендикулярными к плоскости падения (плоскости рисунка), расстояние между которыми $d = 0,215$ нм.

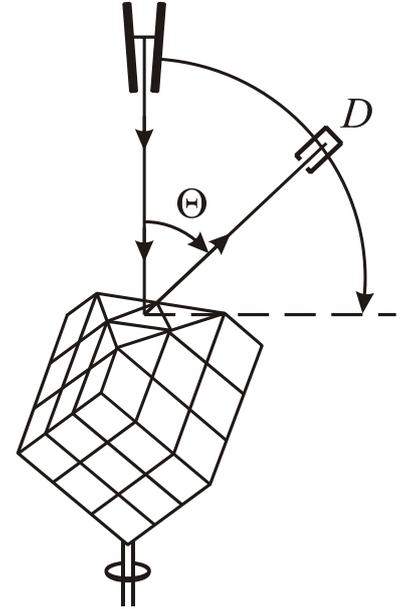


рис. 10

Детектор перемещали в плоскости падения, меняя угол θ . При угле $\theta = 50^\circ$ и ускоряющем напряжении $V = 54$ В наблюдался особенно отчетливый максимум отраженных электронов, полярная диаграмма которого показана на рис. 11. Этот максимум можно истолковать как интерференционный максимум первого порядка от плоской дифракционной решетки с указанным выше периодом в соответствии с формулой

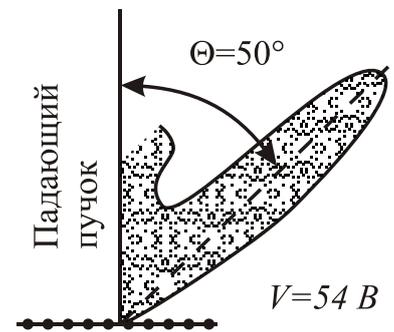


рис. 11

$$d \sin \theta = \lambda . \quad (7.1)$$

Значение используемых параметров ясно из рис. 12. На этом рисунке каждая жирная точка представляет собой проекцию цепочки атомов, расположенных на прямой, перпендикулярной плоскости рисунка. Период d может быть измерен независимо, например, по дифракции рентгеновских лучей. Вычисленная по формуле (6.1) длина волны для $V = 54$ В равна $0,167$ нм. Соответствующая же длина волны, найденная из формулы (7.1), равна $0,165$ нм. Совпадение

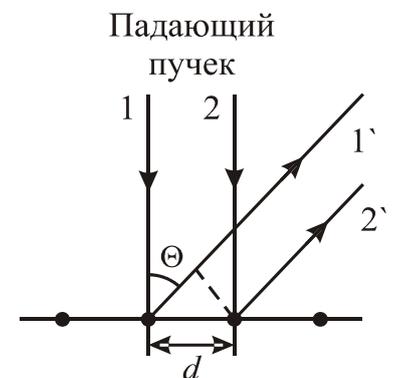


рис. 12

настолько хорошее, что полученный результат следует признать убедительным подтверждением гипотезы де Бройля.

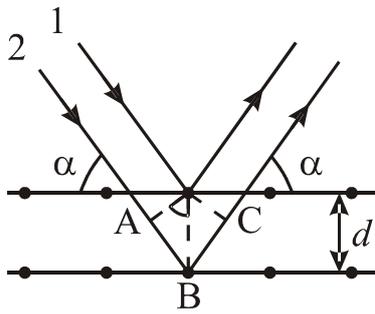


рис. 13

Другая серия опытов Дэвиссона и Джермера состояла в измерении интенсивности отраженного электронного пучка при заданном угле падения, но при различных значениях ускоряющего напряжения V . Теоретически должны появиться при этом интерференционные максимумы отражения, подобно отражению рентгеновских лучей от кристалла рис. 13. Данные волны при интерференции усиливают друг друга, если выполняется условие Брэгга-Вульфа:

$$2d \sin \alpha = m\lambda, m = 1, 2, 3, \dots, \quad (7.2)$$

Выразим значение длины волны де Бройля через кинетическую энергию электронов, которую они приобретут в электрическом поле, пройдя разность потенциалов V .

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e T}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e eV}}. \quad (7.3)$$

Поскольку значения α и d экспериментаторы оставляли неизменными, то из формулы следует (7.2), что максимумы отражения появляются при ускоряющих напряжениях

$$\sqrt{V_{\max}} \sim m. \quad (7.4)$$

Это и было проверено на опыте, результаты которого представлены на рис. 14. Видно, что максимумы интенсивности почти равноудалены друг от друга. Все это подтвердилось на опыте, но только при больших значениях ($m=6,7,8$). При малых m получились систематические отступления от формулы (7.4). Причина указанного расхождения была выяснена Бете (1906), который показал, что электронным волнам де Бройля в кристалле надо приписать показатель преломления, больший показателя преломления их в вакууме.

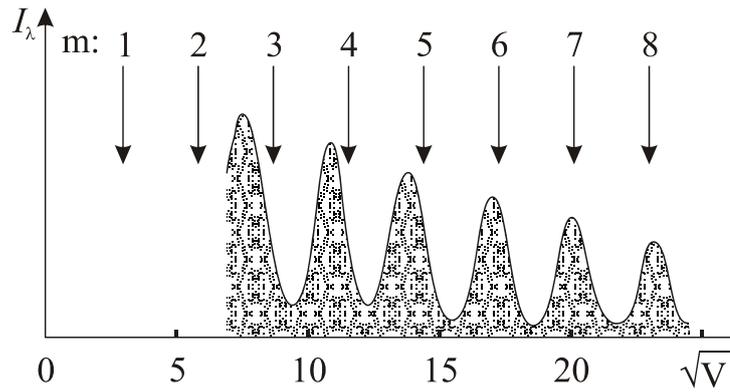


рис. 14

Опыты Томсона и Тартаковского. В этих опытах пучок электронов пропусклся через поликристаллическую фольгу толщиной 10^{-5} см. Как и в случае рентгеновского излучения, на фотопластинке, расположенной за фольгой, наблюдалась система дифракционных колец. Г. Томсон осуществил опыты с быстрыми электронами (десятки кэВ), П.С. Тартаковский — со сравнительно медленными электронами (до 1,7 кэВ).

Происхождение дифракционных колец в случае электронной дифракции такое же, как и в случае дифракции рентгеновских лучей. Поликристаллическая фольга, пронизываемая электронным лучом, состоит из множества мельчайших ($\sim 10^{-6}$ см) беспорядочно ориентированных кристалликов. Электронный луч должен быть монохроматическим. При фиксированной длине волны среди множества кристалликов найдутся такие, при отражении от которых выполняется условие Брэгга — Вульфа. Статистически совокупность таких кристалликов обладает симметрией вращения вокруг направления падающего луча. Поэтому точки на фотопластинке, куда попадают соответствующие лучи и вызывают их почернение, должны располагаться вдоль колец с центром в точке, соответствующей пересечению оси пучка и плоскости наблюдения. Связь между радиусом кольца r и длиной волны λ при малых углах скольжения дается следующей формулой:

$$\sin \alpha \cong \alpha = \frac{m_e \lambda}{2d} = \frac{r}{2D}, \quad (7.5)$$

где D — расстояние от фольги до фотопластинки. Таким образом, должно выполняться соотношение:

$$\frac{r}{\lambda} = const. \quad (7.6)$$

Другое количественное доказательство дифракции электронов в кристаллах получится, если сравнить электронограмму кристалла с рентгенограммой того же кристалла. С их помощью можно вычислить постоянную кристаллической решетки. Оказалось, что эти различные методы приводят к одинаковым значениям.

Эффект Рамзауэра. Дифракция электронов наблюдалась также на отдельных атомах и молекулах. В 1920 г. Рамзауэр открыл явление, названное его именем. Оно состоит в аномальном увеличении проницаемости некоторых газов для весьма медленных электронов. Иными словами, полное эффективное сечение атома по отношению к проходящему через газ пучку электронов становится аномально малым при уменьшении их скорости. Явление особенно отчетливо выражено для благородных газов: аргона, криптона и ксенона. С классической точки зрения, эффективное сечение атома должно было бы монотонно падать с увеличением скорости электронов. Напротив, опыт показывает, что для аргона, криптона и ксенона оно имеет глубокий минимум при ускоряющем напряжении 0,6 В. Это объясняется интерференционными ослаблениями и усилениями волн де Бройля при прохождении их через электрическое поле внутри атома. Грубо говоря, влияние такого поля сводится к действию неоднородной среды, показатель преломления которой внутри атома непрерывно меняется от точки к точке.

Опыты с одиночными электронами. Описанные выше опыты выполнялись с использованием пучков частиц. Поэтому возникает естественный вопрос: наблюдаемые волновые свойства выражают свойства пучка частиц или отдельных частиц? Чтобы ответить на этот вопрос, В. Фабрикант, Л. Биберман и Н. Сушкин осуществили в 1949 г. опыты, в которых применялись столь слабые пучки электронов, что каждый электрон проходил через кристалл заведомо поодиночке и каждый рассеянный электрон регистрировался фотопластинкой. При этом оказалось, что отдельные электроны попадали в различные точки фотопластинок совершенно беспорядочным, на первый взгляд, образом. Между тем, при достаточно длительной экспозиции на фотопластинке возникала дифракционная картина, абсолютно идентичная картине дифракции от обычного электронного пучка. Так было доказано, что волновыми свойствами обладают отдельные частицы.

§ 8. Уравнение Шредингера

Основным уравнением квантовой механики является уравнение Шредингера. Шредингер получил свое уравнение путем решения волнового уравнения для идеальной сжимаемой жидкости, использования принципа Гамильтона для описания движения материальной точки и сопоставления его с принципом Ферма из оптики. Во многих современных учебниках и

монографиях приводится утверждение о том, что уравнение Шредингера нельзя логически вывести из принципов классической физики. Тем не менее, проследим, как это сделал сам Шредингер.

Рассмотрим материальную точку, движущуюся в консервативном силовом поле, описанном потенциальной функцией $V(x, y, z)$, из некоторой точки А в точку В. Существует только одна траектория, ведущая от А к В при данной энергии. Эта траектория удовлетворяет условию, определяемому принципом Гамильтона (принципом наименьшего действия):

$$\delta \int_A^B 2T dt = 0, \quad (8.1)$$

где T – означает кинетическую энергию материальной точки, $T=E-V$, а E - полная механическая энергия материальной точки.

Если $w = \frac{ds}{dt}$ - скорость материальной точки, а ds - элемент траектории, то с учетом следующих соотношений:

$$2T = mw^2 = m \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 = 2(E - V) = \frac{ds}{dt} \sqrt{2m(E - V)}, \quad (8.2)$$

то принцип Гамильтона может быть записан в чисто геометрическом виде

$$\delta \int_A^B \sqrt{2m(E - V)} ds = 0. \quad (8.3)$$

При сопоставлении его с принципом Ферма

$$\delta \int_A^B \frac{ds}{v} = 0, \quad (8.4)$$

где v - фазовая скорость волны. Оба принципа становятся эквивалентными, если потребовать

$$v = \frac{C}{\sqrt{2m(E - V)}}, \quad (8.5)$$

где C не зависит от пространственных координат, но зависит от энергии E .

Тогда собственная скорость частицы задается выражением:

$$w = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{m}. \quad (8.6)$$

Перепишем формулу Релея,

$$u = v - \lambda \frac{dv}{d\lambda}, \quad (8.7)$$

которая связывает групповую u и фазовую скорости v , с учетом замены $\lambda = \frac{v}{\nu}$, где λ и ν длина волны и частота, соответственно, в виде

$$\frac{1}{u} = \frac{d}{d\nu} \left(\frac{\nu}{v} \right). \quad (8.8)$$

Используя формулу Планка, получим

$$\frac{1}{u} = \frac{d}{dE} \left(\frac{E}{v} \right). \quad (8.9)$$

Исходя из гипотезы де Бройля, потребуем равенства групповой скорости и скорости частицы $u=w$, найдем произвольную функцию C с учетом полученных соотношений.

$$\frac{d}{dE} \left(\frac{E\sqrt{2m(E-V)}}{C} \right) = \frac{m}{\sqrt{2m(E-V)}} = \frac{d}{dE} \left(\sqrt{2m(E-V)} \right). \quad (8.10)$$

Откуда следует

$$\left(\frac{E}{C} - 1 \right) \sqrt{2m(E-V)} = const, \quad (8.11)$$

что выполняется, если выражение, стоящее в первой скобке, равно нулю или $E=C$. Тогда выражение для фазовой скорости примет вид:

$$u = \frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}}. \quad (8.12)$$

Представим упругую жидкость в замкнутом сосуде. Для давления жидкости p запишем волновое уравнение

$$\Delta p - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0, \quad (8.13)$$

где u — постоянная фазовая скорость распространения продольных волн. Нужно найти общее решение этого дифференциального уравнения с частными производными, удовлетворяющее известным граничным условиям на поверхности сосуда. Обычный способ решения дается подстановкой:

$$p(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \exp(i2\pi\nu t) \quad (8.14)$$

После подстановки получим стационарное уравнение:

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2 \nu^2}{u^2} \psi = 0. \quad (8.15)$$

Используя повторно для частоты формулу Планка, и выражение для фазовой скорости, получим стационарное уравнение Шредингера:

$$\Delta \psi + \frac{1}{\hbar^2} 2m(E - V)\psi = 0. \quad (8.16)$$

Полученное уравнение дает только пространственное распределение амплитуд колебания, причем зависимость от времени всегда задана в виде:

$$\psi \sim \exp\left(\frac{i2\pi E t}{h}\right). \quad (8.17)$$

Удалим частотный параметр E из стационарного уравнения, поставив на его место производные по времени.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{2\pi E}{h} \psi \quad \text{или} \quad E \psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (8.18)$$

Подстановка дает

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (8.19)$$

Как видим, вывод потребовал использования двух предположений, лежащих за рамками классической физики: формула Планка и гипотеза де Бройля. Поэтому приведенное в начале параграфа утверждение является верным, по крайней мере, в рассматриваемом историческом контексте.

§ 9. Гидродинамические аналогии для уравнения Шредингера

Положим

$$\psi = \sqrt{\rho} \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right), \quad (9.1)$$

где использованы скалярные функции $\rho = \rho(x, y, z, t) \geq 0$, $S = S(x, y, z, t)$. Подстановка в уравнение Шредингера дает следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \nabla S) &= 0, \\ \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2}(\nabla S)^2 + V - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\Delta \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} &= 0. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Эти уравнения были получены впервые Э. Маделунгом. Они изучались также Д. Бомом в связи с его гипотезой «скрытых параметров» — попыткой уйти от вероятностной интерпретации квантовой механики. При $\hbar \rightarrow 0$ второе уравнение перейдет в обычное уравнение Гамильтона—Якоби.

Бом предложил интерпретировать второе уравнение в общем случае, когда $\hbar \neq 0$, снова как уравнение Гамильтона—Якоби для обычной классической частицы, которая находится в суперпозиции двух потенциальных полей: с потенциалами V и

$$P = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\Delta \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}. \quad (9.3)$$

Функцию P Бом назвал квантовомеханическим потенциалом. Полученные уравнения имеют прозрачную гидродинамическую интерпретацию. Первое уравнение (9.2) — это уравнение непрерывности для поля скоростей, а второе — это интеграл Лагранжа—Коши для потенциальных течений «идеальной баротропной» жидкости под действием потенциальных массовых сил с плотностью потенциала V . Квантовомеханический потенциал P играет роль функции давления. Только, в отличие от обычных предположений гидродинамики, P зависит не только от плотности ρ , но и от ее производных.

Таким образом, решения уравнения Шредингера находятся в однозначном соответствии с потенциальными течениями идеальной обобщенно баротропной жидкости с функцией давления (9.3). Эта аналогия физикам хорошо известна. Ее обсуждение и применение к динамике сверхпроводимости содержится, например, в известном курсе лекций Р. Фейнмана (т. 9, гл. 19).

§ 10. Решения уравнения Шредингера для свободной частицы

Волна де Бройля как решение уравнения Шредингера для свободной частицы. Покажем, что плоская монохроматическая волна де Бройля

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)}, \quad (10.1)$$

где $\omega = \frac{E}{\hbar}$, $k = \frac{p}{\hbar}$, является решением одномерного уравнения Шредингера для свободной частицы:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (10.2)$$

Легко проверить, что функция Ψ удовлетворяет следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= ik\Psi, \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= -k^2\Psi, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -i\omega\Psi. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Подстановка последних двух соотношений в уравнение Шредингера дает

$$\frac{\hbar}{2m} k^2 \Psi = \omega \Psi. \quad (10.4)$$

Подстановка значения волнового числа (6.1) и частоты (6.2) дает выражение для кинетической энергии.

$$\frac{p^2}{2m} = E. \quad (10.5)$$

Комптоновские волны и уравнение Шредингера. Покажем, что уравнению Шредингера для свободной частицы также удовлетворяет квадрат от функции, описывающей монохроматическую волну, распространяющуюся с фазовой скоростью, равной скорости света, с длиной волны, равной комптоновской. Подставим в одномерное уравнение Шредингера (10.2) выражение для комптоновской длины волны:

$$\lambda_c = \frac{2\pi\hbar}{mc}. \quad (10.6)$$

Получим

$$c \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -2i \frac{2\pi}{\lambda_c} \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (10.7)$$

Умножим полученное уравнение на скорость света

$$c^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -2i \left(\frac{2\pi c}{\lambda_c} \right) \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (10.8)$$

Выражение, стоящее в скобках, представляет циклическую частоту ω , а квадрат фазовой скорости равен

$$c^2 = \left(\frac{\omega}{k} \right)^2. \quad (10.9)$$

Подстановка дает

$$\left(\frac{\omega}{k} \right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -2i\omega \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (10.10)$$

Квадрат от функции, описывающей монохроматическую волну

$$\Psi = \Psi_0^2 e^{2i(kx - \omega t)}, \quad (10.11)$$

удовлетворяет следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial x} &= 2ik\Psi, \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= -4k^2\Psi, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -2i\omega\Psi. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Подстановка соотношений (10.12) в уравнение (10.10) дает тождество:

$$\left(\frac{\omega}{k} \right)^2 (-4k^2)\Psi \equiv (-2i\omega)^2 \Psi, \quad (10.13)$$

или

$$1 \equiv 1,$$

что и доказывает ранее приведенное утверждение.

§ 11. Физический смысл волновой функции

Формирование представлений о физическом смысле волн де Бройля, корпускулярно-волновом дуализме, волновой функции имеет наиболее важное методологическое значение в построении квантовой механики. Развитие этих представлений имеет длительную и весьма драматическую историю.

Исходная позиция де Бройля заключалась в том, что частицы в какой-то степени носят первичный характер, но с их движением связано распространение волн. По мнению де Бройля, микрочастицу необходимо рассматривать как материальную точку, как сингулярность в группе волн, движение которой описывается принципом Гамильтона — Ферма. Это нашло отражение в предложенном де Бройлем принципе, названном им законом пилотирования частицы волной. Необходимость введения детерминированного описания квантовой механики заключалась в следующем заявлении де Бройля: «Любая теория станет по-настоящему понятной лишь в том случае, если удастся определить структуру световой волны и характер сингулярности, образованной квантом, движение которого должно быть предсказуемым при чисто волновом описании».

По мнению де Бройля, после опубликования его диссертации его идеи часто интерпретировали неверно. Шредингер неверно интерпретировал корпускулярно-волновой дуализм, считая электрон волной, и ничего не говоря о частице, однако именно это позволило записать для электрона уравнение, описывающее распространение волны, рассчитать волновые процессы, соответствующие квантовым состояниям атомной системы. Шредингер думал, что Ψ волна является физической волной, но он совершенно отказался от идеи локализации частицы в волне, так что в том образе атома и в более общем случае Ψ волн, который у него сформировался, больше не оставалось места для локализованных частиц. Борн ввел нормировку Ψ волн и путем произвольного изменения амплитуды волны лишил ее прямого физического смысла. Таким образом, нормированная волна превращается в простую характеристику вероятностного распределения, которое приводит к очень большому числу точных предсказаний, но не дает какого-либо вразумительного объяснения одновременного существования волн и частиц.

Позднее де Бройль изменил свою точку зрения на интерпретацию волновой функции, приняв *вероятностную концепцию копенгагенской школы*, в которой отвергаются любые представления о траектории микрочастиц и о детерминированности их движения. Представителями копенгагенской школы являлись основатель матричной формулировки квантовой механики Вернер Гейзенберг, автор полуклассической модели атома водорода Нильс Бор, автор вероятностной интерпретации волновой

функции Макс Борн, автор идеи спина, запрета, относящегося к системе частиц с антисимметричными состояниями, и идеи нейтрино Вольфганг Паули, автор релятивистской теории электрона и соответствующего волнового уравнения Поль Дирак. Согласно Борновской интерпретации, волновая функция вводится как некоторый вспомогательный параметр и не относится к числу непосредственно наблюдаемых величин. Но ее знание позволяет статистически предсказывать значения величин, которые получают экспериментально и потому имеют реальный физический смысл.

Плотность вероятности. В оптике, согласно волновым представлениям, освещенность в некоторой точке поверхности пропорциональна квадрату амплитуды световой волны. С корпускулярной точки зрения, освещенность пропорциональна плотности потока фотонов. Следовательно, между квадратом амплитуды световой волны и плотностью потока фотонов имеется прямая пропорциональность. Вероятность того, что фотон будет обнаружен в пределах объема dV , заключающего в себе рассматриваемую точку пространства, определяется выражением:

$$dP = \chi A^2 dV, \quad (11.1)$$

где χ — коэффициент пропорциональности, A — амплитуда световой волны. Величина

$$\frac{dP}{dV} = \chi A^2, \quad (11.2)$$

называется *плотностью вероятности*.

Рассмотрим плоскую монохроматическую волну

$$\Psi = Ae^{i(kx - \omega t)}. \quad (11.3)$$

Сопряженной волной назовем

$$\Psi^* = Ae^{-i(kx - \omega t)}. \quad (11.4)$$

Легко показать, что квадрат амплитуды

$$A^2 = \Psi\Psi^* = |\Psi|^2. \quad (11.5)$$

Соответственно, квадрат модуля волновой функции для какой-либо точки пространства, будучи умножен на включающий в себя эту точку элемент объема dV , определяет вероятность dP того, что частица будет обнаружена в пределах объема dV :

$$dP = \Psi\Psi^* dV = |\Psi|^2 dV . \quad (11.6)$$

На волновую функцию накладывается требование *нормировки*, проистекающее из следующих соображений - если частица действительно где-то существует, то интеграл от плотности вероятности должен быть равен единице

$$\int |\Psi|^2 dV = 1. \quad (11.7)$$

Интегрирование производится по всей области изменения переменных x , y и z .

Таким образом, для одной частицы (11.5) является функцией, характеризующей плотность вероятности найти частицу в точке пространства с координатами x, y, z . Согласно теореме о математическом ожидании, среднее значение радиуса вектора будет определяться интегралом

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \vec{r} |\Psi|^2 dV = \int \Psi^* \vec{r} \Psi dV \quad (11.8)$$

Аналогично можно найти среднее значение любой физической величины, описываемой функцией, явно зависящей от координат.

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \int \Psi^* f(\vec{r}) \Psi dV \quad (11.9)$$

Если для рассматриваемой системы имеется набор решений уравнения Шредингера $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$, то линейная комбинация

$$\Psi = \sum_{n=1}^N a_n \psi_n, \quad (11.10)$$

(где a_n - произвольные постоянные в общем случае комплексные коэффициенты) также будет решением исходного уравнения. Указанное свойство является следствием линейности уравнения Шредингера. В квантовой механике это свойство решений уравнения Шредингера получило название *принципа суперпозиции*.

Из условия нормировки (11.7) вытекает условие на коэффициенты a_n

$$\sum_{n=1}^N |a_n|^2 = 1. \quad (11.11)$$

Затем де Бройль отойдет от статистической интерпретации волновой функции, вновь вернувшись к концепции «волны-пилота». Он считал, что

теория «волны-пилота» дает причинную интерпретацию вероятностных законов волновой механики на основе скрытых переменных. В теории волны-пилота в каждый момент времени частица имеет вполне определенные положение и импульс, которые для нас являются «скрытыми переменными», недоступными нашим измерениям. Отсутствие у нас информации о положении частицы влечет за собой введение классическим путем вероятностей найти частицу в том или ином положении, которые соответствуют вероятностям волновой механики.

Эйнштейн также отказывался рассматривать принятую интерпретацию квантовой физики как окончательную. Эйнштейн доказывал, что, хотя метод, основанный на функции Ψ , носящей статистический характер, и приводит к несомненно точным результатам, тем не менее он дает неполное описание физической реальности, а лишь статистический ее аспект, который пока еще далеко не точен.

§ 12. Соотношения неопределенности

Рассмотрим волновой пакет из волн де Бройля, в котором волновые числа лежат в интервале от k до $k+dk$. Пусть все волны, входящие в пакет, имеют одинаковую амплитуду и фазу в начале координат. На расстоянии x фазы волн будут изменяться от kx до $(k+dk)x$. Если разность фаз равна $2\pi = xdk$, то волны, входящие в волновой пакет, взаимно погасятся. В точке $x+dx$ разность фаз равна

$$(k + dk)(x + dx) - k(x + dx) = xdk + dxdk = 2\pi + dxdk . \quad (12.1)$$

Если $dxdk=2\pi$, вновь произойдет гашение. Считая, что локализация пакета может быть определена не точнее положения ближайших пучностей или гашений, то, имея разброс волнового числа dk , мы можем определить положение пакета только с точностью dx . Поскольку каждой волне де Бройля с волновым числом k соответствует импульс $p=\hbar k$, то полученное выражение может быть записано в виде

$$dpdx = 2\pi\hbar . \quad (12.2)$$

Запишем волновую функцию для плоской монохроматической волны де Бройля в виде

$$\psi = A \exp \left[\left(\frac{i}{\hbar} \right) (px - Et) \right] . \quad (12.3)$$

Как видим, в уравнение аналогичным образом со значениями импульса и координаты входят значения энергии и времени, поэтому приведенные рассуждения правомерно применить и для них. Тогда мы получим соотношение:

$$dEdt = 2\pi\hbar. \quad (12.4)$$

Полученные соотношения называются *соотношениями неопределенности Гейзенберга*. Принцип неопределенностей был сформулирован Гейзенбергом в 1927 г. и явился важным шагом в интерпретации закономерностей микромира и построении квантовой механики. Смысл соотношений отражает тот факт, что в природе объективно не существует состояний частиц с точно определенными значениями обеих переменных x и p или E и t .

§ 13. Одномерные потенциальные ямы и барьеры

Частица в прямоугольной потенциальной яме с бесконечными стенками. Найдем решение одномерного стационарного уравнения Шредингера при условии, что $U=0$ в пределах ямы $x \in [0..l]$ и $U=\infty$ за ее пределами (рис. 15). Бесконечный потенциал за пределами ямы предполагает, что вероятность обнаружения частицы в этой области равна нулю. Из требования непрерывности волновой функции на границах ямы вытекают граничные условия

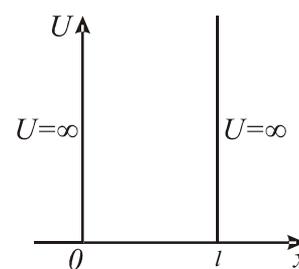


рис. 15

$$\psi(0) = \psi(l) = 0. \quad (13.1)$$

В пределах ямы стационарное уравнение Шредингера приобретает вид уравнения колебаний:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0, \quad (13.2)$$

с волновым числом

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E. \quad (13.3)$$

Будем искать решение в виде

$$\psi(x) = a \sin(kx + \alpha). \quad (13.4)$$

Из граничных условий следует

$$\begin{aligned}\psi(0) &= a \sin \alpha = 0 \Rightarrow \alpha = 0, \\ \psi(l) &= a \sin kl = 0 \Rightarrow kl = \pm n\pi, (n \in Z / 0).\end{aligned}\tag{13.5}$$

Используя полученные значения для волнового числа, имеем значения возможной энергии частицы

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2.\tag{13.6}$$

Таким образом, мы получили дискретный набор значений или *спектр энергий*, которому соответствует набор волновых функций

$$\psi_n = a \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right).\tag{13.7}$$

Указанный набор энергий (13.6) принято называть *собственными значениями энергии*, а набор функций (13.7) – *собственными функциями задачи*.

Для вычисления коэффициента a воспользуемся условием нормировки (11.7):

$$a^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1.\tag{13.8}$$

Откуда $a = \sqrt{2/l}$

Туннельный эффект. Рассмотрим прохождение частицы через прямоугольный потенциальный барьер высотой U_0 и шириной l (рис. 16). По классическим представлениям, поведение частицы имеет следующий характер. Если энергия частицы больше высоты барьера ($E > U_0$), частица беспрепятственно проходит «над» барьером (на участке $0 < x < l$ лишь уменьшается скорость частицы, но затем при $x > l$ снова принимает первоначальное значение). Если же $E < U_0$, то частица отражается от барьера и летит в обратную сторону; сквозь барьер частица проникнуть не может.

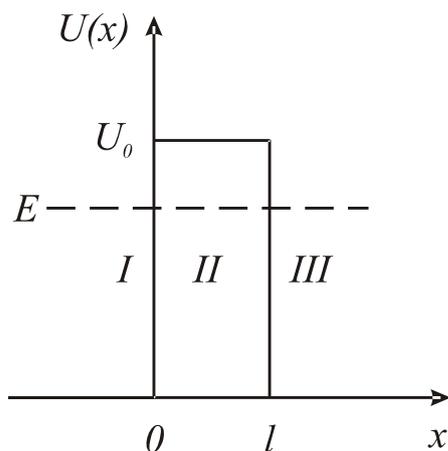


рис. 16

беспрепятственно проходит «над» барьером (на участке $0 < x < l$ лишь уменьшается скорость частицы, но затем при $x > l$ снова принимает первоначальное значение). Если же $E < U_0$, то частица отражается от барьера и летит в обратную сторону; сквозь барьер частица проникнуть не может.

Проследим за поведением частицы с учетом квантовомеханических представлений. Рассмотрим случай, когда прохождение частицы в рамках классической механики невозможно ($E < U_0$). В этом случае уравнение Шредингера для областей I и III имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0. \quad (13.9)$$

Для области II

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \psi = 0. \quad (13.10)$$

Используем в качестве решения функцию $\psi = e^{\lambda x}$. Подстановка в уравнение для областей I и III приводит к характеристическому уравнению:

$$\lambda^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0, \quad (13.11)$$

решением которого является $\lambda = \pm i\alpha$, где

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (13.12)$$

Соответственно, решения для областей I и III имеют вид:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= A_1 e^{i\alpha x} + B_1 e^{-i\alpha x}, \\ \psi_3 &= A_3 e^{i\alpha x} + B_3 e^{-i\alpha x}. \end{aligned} \quad (13.13)$$

Для области II решение характеристического уравнения:

$$\beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}, \quad (13.14)$$

даёт общее решение

$$\psi_2 = A_2 e^{\beta x} + B_2 e^{-\beta x}. \quad (13.15)$$

Непрерывность волновой функции накладывает следующие граничные условия: $\psi_1(0) = \psi_2(0)$, $\psi_2(l) = \psi_3(l)$. Требование гладкости волновой функции на границах барьера даёт дополнительные условия $\psi_1'(0) = \psi_2'(0)$, $\psi_2'(l) = \psi_3'(l)$. Считая, что частица движется к барьеру слева направо и, соответственно этому, с ней связана волна де Бройля, движущаяся в том же направлении, то в результате ее прохождения сквозь барьер и отражения на границах в областях I и II должны присутствовать также отраженные волны, а в области III - только волна, движущаяся в направлении частицы, в соответствии с этим потребуем равенства нулю коэффициента B_3 . Из граничных условий следует, что указанные коэффициенты удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{cases} A_1 + B_1 = A_2 + B_2, \\ A_2 e^{\beta l} + B_2 e^{-\beta l} = A_3 e^{i\alpha l}, \\ i\alpha(A_1 - B_1) = \beta(A_2 - B_2), \\ \beta(A_2 e^{\beta l} - B_2 e^{-\beta l}) = i\alpha A_3 e^{i\alpha l}. \end{cases} \quad (13.16)$$

Введем нормированные коэффициенты $b_1=B_1/A_1$, $b_2=B_2/A_1$, $a_2=A_2/A_1$, $a_3=A_3/A_1$, а также $n = \frac{\beta}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{U_0 - E}{E}}$. Данные коэффициенты имеют определенный физический смысл в решаемой задаче. Так $R=|b_1|^2$ определяет отношение квадратов амплитуд отраженной и падающих на первую границу волн, и может быть названо коэффициентом отражения. Отношение квадратов амплитуд падающей и прошедшей волн можно назвать коэффициентом прозрачности $D=|a_3|^2$. Решение системы уравнений (13.16) дает выражение для a_3 :

$$a_3 = \frac{4ni}{(n+i)^2 e^{-\beta l} - (n-i)^2 e^{\beta l}} e^{-i\alpha l}. \quad (13.17)$$

При условии

$$\beta l = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} l \gg 1, \quad (13.18)$$

можно пренебречь слагаемым, содержащим множитель $e^{-\beta l}$, а учитывая, что $|n-i|=(n^2+1)^{1/2}$, для коэффициента прозрачности получим следующее приближительное значение:

$$D \approx \frac{16n^2}{(n^2+1)} e^{-2\beta l} \approx e^{-2\beta l} = \exp\left[-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right]. \quad (13.19)$$

Таким образом, вероятность прохождения частицы через барьер не равна нулю, а зависит от ширины и высоты барьера. Для барьера произвольной формы (рис. 17) коэффициент прозрачности задается следующим уравнением:

$$D \approx \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right]. \quad (13.20)$$

Туннельным прохождением через потенциальный барьер объясняются такие физические явления, как α -распад, спонтанное деление ядер, контактная разность потенциалов, холодная эмиссия электронов из металлов. В современной электронной промышленности данный эффект используется чрезвычайно широко, например, в туннельных диодах. Туннельные электронные микроскопы позволяют получать разрешение атомных масштабов, и, в отличие от обычных электронных микроскопов, могут работать с образцами, не требуя высокого вакуума.

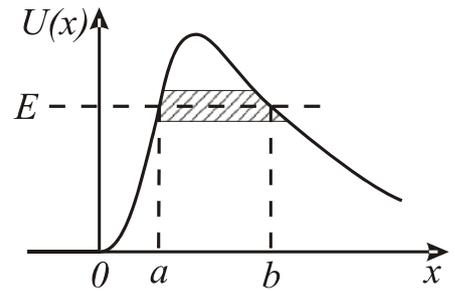


рис. 17

Гармонический осциллятор. Потенциальная яма с линейной квазиупругой силой $F=-kx$ имеет потенциал $U=kx^2/2$. Данной задаче соответствует стационарное одномерное уравнение Шредингера в виде

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\psi = E\psi. \quad (13.21)$$

Введем безразмерные переменные

$$\xi = \sqrt{\frac{k}{\hbar\omega}} x, \quad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (13.22)$$

Уравнение (13.21) преобразуется к виду

$$\psi'' + (\lambda - \xi^2)\psi = 0. \quad (13.23)$$

Ищем решение, используя подстановку

$$\psi = e^{\alpha\xi^2}. \quad (13.24)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \psi' &= 2\alpha\xi\psi, \\ \psi'' &= (4\alpha^2\xi^2 + 2\alpha)\psi. \end{aligned} \quad (13.25)$$

Подставив полученные значения в (13.23), получим

$$(1 - 4\alpha^2)\xi^2 - 2\alpha = \lambda. \quad (13.26)$$

Последнее соотношение должно выполняться тождественно по ξ . Это возможно тогда и только тогда, когда $1 - 4\alpha^2 = 0$, $\lambda = -2\alpha$, т.е. $\alpha = \pm 1/2$. Знак плюс следует отбросить, так как в этом случае функция $\psi = e^{\alpha\xi^2}$ обращалась

бы в бесконечность при $\xi \rightarrow \pm\infty$. Таким образом, получается решение $\psi = e^{-\xi^2/2}$ если $\lambda = 1$. Это решение не имеет узлов, а потому оно описывает *основное состояние* гармонического осциллятора. Ему соответствует энергия $E_0 = 1/2\hbar\omega$. Это значение принято называть *нулевой энергией*.

Для стационарного состояния с энергией E_n будем искать решение в виде $\psi = P_n e^{-\xi^2/2}$, где P_n - полином n -ой степени. Подстановка в уравнение (13.23) дает

$$P_n'' - 2\xi P_n' + (\lambda - 1)P_n = 0. \quad (13.27)$$

Указанное уравнение выполняется, если $\lambda = 2n + 1$. Тогда

$$P_n'' - 2\xi P_n' + 2nP_n = 0. \quad (13.28)$$

Полиномы, являющиеся решениями этого уравнения, называются полиномами Чебышева — Эрмита. Подставляя $\lambda = 2n + 1$, находим спектр энергии (собственные значения указанного уравнения)

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, n \in Z. \quad (13.29)$$

Указанный результат подтверждает гипотезу Планка о кратности энергии гармонического осциллятора $\hbar\omega$ и дополняет ее выводом о существовании нулевой энергии. То, что минимальная энергия квантового осциллятора не равна нулю (частица не может «лежать» в нижней точке параболической потенциальной ямы), связано с принципом неопределенности, как и в случае прямоугольной ямы. Если бы энергия частицы была равна нулю, то частица покоилась бы, и ее импульс и координаты имели бы одновременно определенные значения, что противоречит принципу неопределенности.

§ 14. Операторы физических величин

В случае трехмерной потенциальной ямы с нулевым потенциалом стационарное уравнение Шредингера аналогично уравнению (13.2) и запишется в виде

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad (14.1)$$

Выполним простейшие преобразования

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \quad (14.2)$$

Умножим уравнение на комплексно сопряженную волновую функцию ψ^* и произведем интегрирование обеих частей получившегося уравнения по всей области потенциальной ямы

$$\int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \right) \psi dV = \int \psi^* E\psi dV \quad (14.3)$$

Интеграл в правой части уравнения (14.3) равен среднему значению энергии частицы, которая в рассматриваемом случае с нулевой потенциальной энергией есть не что иное, как кинетическая энергия $T=E$. С другой стороны, интеграл в левой части отличается тем, что по отношению к волновой функции применен дифференциальный *оператор*, стоящий в скобках, действие которого напрямую связано с вычислением среднего значения определенной физической величины, а именно кинетической энергии. В связи с этим можно ввести понятие *оператора физической величины*. *Оператором физической величины А называется оператор \hat{A} , действие которого на волновую функцию эквивалентно умножению волновой функции на собственное значение физической величины.*

$$\hat{A}\psi = A\psi \quad (14.4)$$

С учетом принятых соглашений, стационарное уравнение Шредингера (14.2) можно представить в операторной форме

$$\hat{T}\psi = E\psi. \quad (14.5)$$

Поскольку волновая функция удовлетворяет принципу суперпозиции (11.10), то тем самым на операторы накладывается условие *линейности*

$$\begin{aligned} \hat{A}(a\psi) &= a\hat{A}(\psi), \\ \hat{A}(\psi_1 + \psi_2) &= \hat{A}(\psi_1) + \hat{A}(\psi_2). \end{aligned} \quad (14.6)$$

Требование вещественности собственных значений физических величин приводит к условию *эрмитовости* операторов физических величин

$$\int \psi^* \hat{A}\psi dV = \int \psi \hat{A}^*\psi^* dV \quad (14.7)$$

Легко показать, что волновая функция соответствующая свободной частице

$$\psi = A \exp \left[\left(\frac{i}{\hbar} \right) (\vec{p}\vec{r} - Et) \right], \quad (14.8)$$

удовлетворяет следующему соотношению

$$-i\hbar\nabla\psi = \vec{p}\psi. \quad (14.9)$$

Поскольку прямолинейному и неограниченному движению частицы соответствует вполне определенное значение импульса \vec{p} , то оператором импульса является оператор

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla. \quad (14.10)$$

Пусть \hat{A} и \hat{B} - два квантовомеханических оператора, каждому из которых соответствует свой спектр собственных значений. Найдем условие существования состояния ψ , в котором оба оператора имеют определенные собственные значения A и B . Пусть ψ_n является собственной функцией как оператора \hat{A} , так и \hat{B} ,

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n \text{ и } \hat{B}\psi_n = B_n\psi_n \quad (14.11)$$

Умножим первое равенство (14.11) слева на оператор \hat{B} . Получим

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n = A_n\hat{B}\psi_n = A_nB_n\psi_n \quad (14.12)$$

Аналогично для второго равенства

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = A_nB_n\psi_n \quad (14.13)$$

Соответственно,

$$\left(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \right) \psi_n = 0 \quad (14.14)$$

Если каждая собственная функция оператора \hat{A} является одновременно собственной функцией оператора \hat{B} , то, используя принцип суперпозиции (11.10), можно заключить, что

$$\left(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\right)\Psi=0, \quad (14.15)$$

Ввиду произвольности Ψ необходимо, чтобы

$$\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}. \quad (14.16)$$

В этом случае говорят, что операторы \hat{A} и \hat{B} *коммутируют*, а выражение, стоящее в скобках (14.15), называют *коммутатором*. Таким образом, если все собственные функции операторов \hat{A} и \hat{B} совпадают, то эти операторы коммутируют, и обратное утверждение: если операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют, то совпадают и их собственные функции. Две физические величины A и B одновременно могут иметь определенное значение, когда соответствующие им операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют.

Из (11.8) следует, что оператор координаты равен самой координате $\hat{x}=x$. Используя одномерную запись для оператора импульса (14.10), составим коммутатор операторов координаты и импульса

$$\left[\hat{x},\hat{p}_x\right]\psi=x\left(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)-(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)=i\hbar\psi \quad (14.17)$$

Откуда следует, что операторы не коммутируют и, соответственно, нельзя одновременно определить значение координаты и импульса.

ГЛАВА 4 ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ

§ 15. Атомные спектры и их закономерности

Изолированные атомы в виде разреженного газа или паров металла испускают спектр, состоящий из отдельных спектральных линий. В соответствии с этим спектр испускания атомов называется линейчатым. Линии в спектрах атомов расположены не беспорядочно, а объединяются в группы или, как их называют, серии линий. Отчетливее всего это обнаруживается в спектре простейшего атома — водорода.

Швейцарский физик Бальмер 1885 установил, что длины волн линий водорода в видимой области могут быть точно представлены формулой:

$$\lambda=\lambda_0\frac{n^2}{n^2-4}, \quad (15.1)$$

где λ_0 — константа, n — целое число, принимающее значения 3, 4, 5 и т. д.

При использовании определения волнового числа

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}, \quad (15.2)$$

выражение (15.1) может быть преобразовано к виду

$$\nu = R_y \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) (n = 3, 4, 5, \dots), \quad (15.3)$$

где R_y принято называть *постоянной Ридберга* $R_y = 109737,309 \pm 0,012 \text{ см}^{-1}$.

Выражение (15.3) можно представить в виде, удобном для расчета частот излучения линий серии

$$\omega = R_\omega \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) (n = 3, 4, 5, \dots), \quad (15.4)$$

где значение константы $R_\omega = 2,07 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ представляет собой произведение постоянной Ридберга на $2\pi c$. Выражения (15.3) и (15.4) называются *формулами Бальмера*, а соответствующая серия линий атома водорода в видимой области — *серией Бальмера*. Дальнейшие исследования показали, что в спектре водорода имеется еще несколько серий. В ультрафиолетовой части спектра находится серия Лаймана. Остальные серии лежат в инфракрасной области. Линии этих серий могут быть представлены в виде формул, аналогичных (15.3) и (15.4):

$$\text{Серия Лаймана } \nu = R_y \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) (n = 2, 3, 4, \dots)$$

$$\text{Серия Пашена } \nu = R_y \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) (n = 4, 5, 6, \dots)$$

$$\text{Серия Брэкета } \nu = R_y \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) (n = 5, 6, 7, \dots)$$

$$\text{Серия Пфунда } \nu = R_y \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) (n = 6, 7, 8, \dots)$$

Таким образом, волновые числа всех линий спектра водородного атома можно представить одной формулой, получившей название *обобщенной формулы Бальмера*:

$$\nu = Ry \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (15.5)$$

где $n > m \in \mathbb{Z}/0$

При возрастании n частота линии в каждой серии стремится к предельному значению Ry/m^2 , которое называется *границей серии*. За границей серии спектр не обрывается, а становится сплошным. Это присуще не только всем сериям водорода, но и атомам других элементов. Максимальной длине волны в серии или минимальной частоте соответствует условие $n-m=1$. Соответствующую спектральную линию называют *резонансной линией*. Для частоты резонансной линии имеем

$$\nu_m = Ry \frac{2m+1}{m^2(m+1)^2}. \quad (15.6)$$

Ряд значений $T(n)=Ry/n^2$ принято называть *спектральными термами* или просто *термами*. Тогда частота или волновое число любой линии спектра водорода может быть представлена в виде разности двух термов. $\nu=T(m)-T(n)$.

§ 16. Опыты Резерфорда

Резерфорд, проводя опыты по рассеянию ядер атомов He (α -частиц) тонкой металлической фольгой, обнаружил, что подавляющее число α -частиц рассеивалось на небольшие углы. Вместе с тем, наблюдались также отдельные α -частицы, рассеянные на большие углы ($\vartheta \sim 180^\circ$).

Резерфордом использовалась следующая схема опыта (рис. 18). Внутри полости, сделанной в куске свинца, помещалось радиоактивное вещество P, служившее источником α -частиц. Вследствие сильного торможения в свинце α -частицы могли выходить наружу лишь через узкое отверстие. На пути получавшегося таким способом узкого пучка α -частиц располагалась тонкая металлическая фольга Φ . При прохождении через фольгу α -частицы отклонялись от первоначального направления движения на различные углы ϑ . Рассеянные α -частицы ударялись об экран E, покрытый сернистым цинком, и вызываемые ими сцинтилляции наблюдались в микроскоп M. Микроскоп и экран можно было вращать вокруг оси, проходящей через центр рассеивающей фольги, и устанавливать таким образом под любым углом ϑ . Вся установка помещалась в герметичный кожух, из которого откачивался воздух для устранения рассеяния и торможения α -частиц за счет столкновений с молекулами

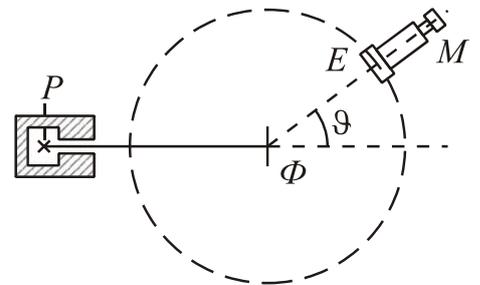


рис. 18

воздуха.

Резерфорд пришел к выводу, что рассеяние α -частиц на большие углы возможно только в том случае, если внутри атома имеется чрезвычайно сильное электрическое поле, которое создается зарядом, связанным с большой массой и сконцентрированным в очень малом объеме. В своих рассуждениях Резерфорд принимал во внимание, что заметного отклонения α -частиц электронами не может быть из-за того, что масса электронов на четыре порядка меньше массы α -частиц. Поэтому Резерфорд предположил наличие у атома ядра. Взаимодействие указанных α -частиц с ядром является кулоновским, а заряд и масса ядра локализованы в очень малой области атома, Резерфорд разработал количественную теорию рассеяния α -частиц и вывел формулу для распределения рассеянных α -частиц в зависимости от угла отклонения. В соответствии с этой формулой, относительное количество частиц, рассеянное в интервал углов $\vartheta \dots \vartheta + d\vartheta$, равно

$$\frac{dN_{\vartheta}}{N} = nd \left(\frac{Ze^2}{2\varepsilon} \right)^2 \frac{2\pi \sin(\vartheta) d\vartheta}{\sin^4(\vartheta/2)}, \quad (16.1)$$

где d – толщина фольги, n - число атомов в единице объема, Ze - заряд ядра, ε - кинетическая энергия α -частицы. Последнее выражение называется *формулой Резерфорда*. Справедливость формулы Резерфорда была подтверждена экспериментально. В качестве налетающих частиц использовали α -частицы (их заряд $q = 2e$) от радиоактивного источника, при этом кинетическая энергия была порядка нескольких МэВ. Найдем расстояние, на которое приблизится α -частица к неподвижному ядру атома золота, двигаясь точно по направлению к его центру. Порядковый номер атома золота $Z = 79$ и кинетическая энергия налетающей α -частицы вдали от ядра $\varepsilon = 5,7$ МэВ. В момент остановки α -частицы ее кинетическая энергия целиком переходит в потенциальную: $K = 2Ze^2/r_{min}$. Отсюда

$$r_{min} = \frac{2Ze^2}{\varepsilon} = \frac{2 \cdot 79 \cdot (4.8 \cdot 10^{-10})^2}{5.7 \cdot 1.6 \cdot 10^{-6}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}. \quad (16.2)$$

Наличие рассеяния на большие углы α -частиц при столь значительных энергиях говорит о чрезвычайной компактности ядра и свидетельствует о справедливости закона Кулона до расстояний по крайней мере 10^{-12} см.

Основываясь на результатах проведенных опытов, Резерфорд предложил в 1911 г. ядерную модель атома. Согласно предположению Резерфорда, атом представляет собой систему зарядов, в центре которой расположено тяжелое положительное ядро с зарядом Ze , имеющее размеры порядка 10^{-12} см, а вокруг ядра расположены Z электронов, распределенных по всему объему, занимаемому атомом. Почти вся масса атома сосредоточена

в ядре. Однако ядерная модель оказалась в противоречии с законами классической механики и электродинамики. Поскольку система неподвижных зарядов не может находиться в устойчивом состоянии, Резерфорду пришлось отказаться от статической модели атома и предположить, что электроны движутся вокруг ядра, описывая замкнутые траектории. Но в этом случае электрон будет двигаться с ускорением, в связи с чем, согласно классической электродинамике, он должен непрерывно излучать электромагнитные волны. Процесс излучения сопровождается потерей энергии, так что электрон должен в конечном итоге за очень короткое время $\tau \sim 10^{-11}$ с упасть на ядро.

§ 17. Постулаты Бора. Модель атома Резерфорда – Бора

Невозможность существования планетарной модели Резерфорда и закономерность атомных спектров, и в частности их дискретность, привели Н.Бора к необходимости сформулировать (1913) два важнейших постулата квантовой физики:

1. Атом может длительное время находиться только в определенных, так называемых стационарных состояниях, которые характеризуются дискретными значениями энергии. В этих состояниях, вопреки классической электродинамике, атом не излучает.

2. При переходе атома из стационарного состояния с большей энергией E_2 в стационарное состояние с меньшей энергией E_1 происходит излучение кванта света (фотона) с энергией:

$$\hbar\omega = E_2 - E_1. \quad (17.1)$$

Такое же соотношение выполняется и в случае поглощения, когда падающий фотон переводит атом с низшего энергетического уровня на более высокий, а сам исчезает. Соотношение (17.1) называют *правилом частот Бора*.

Таким образом, атом переходит из одного стационарного состояния в другое скачками. Что происходит с атомом в процессе перехода — этот вопрос в теории Бора остается открытым. Сопоставим стационарному состоянию гармонический осциллятор с энергией

$$E_n = n\hbar\omega. \quad (17.2)$$

Число n принято называть *главным квантовым числом*. С другой стороны, полная энергия осциллятора, записанная с использованием обобщенной координаты q и обобщенного импульса p ,

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}. \quad (17.3)$$

Подстановка условия квантования (17.2) в уравнение (17.3) дает уравнение, описывающее эллипс в фазовой плоскости (p, q)

$$\frac{q^2}{(2n\hbar/m\omega)} + \frac{p^2}{2m\hbar\omega} = 1. \quad (17.4)$$

Площадь эллипса, вычисленная по значениям больших полуосей

$$S_n = 2\pi\hbar n. \quad (17.5)$$

С другой стороны указанная площадь равна циркуляции импульса

$$S = \oint pdq. \quad (17.6)$$

При вращательном движении в качестве обобщенной координаты используется азимутальный угол φ , а в качестве обобщенного импульса - момент импульса M . Поэтому выполняется следующее соотношение:

$$\oint Md\varphi = 2\pi\hbar n. \quad (17.7)$$

Кулоновское поле является потенциальным и для точечного ядра его можно считать центральным. В указанном поле выполняется закон сохранения момента импульса $M = const$, и циркуляция момента импульса равна $2\pi M$. Следовательно, можно записать условие квантования для момента импульса

$$M_n = m_e v r = n\hbar. \quad (17.8)$$

Уравнение движения электрона в центральном кулоновском поле ядра с зарядом Ze

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}. \quad (17.9)$$

Исключив скорость из выражений (17.8) и (17.9), получим выражение для радиусов допустимых орбит

$$r_n = \frac{\hbar^2}{m_e Ze^2} n^2. \quad (17.10)$$

Радиус первой орбиты для атома водорода (*Боровский радиус*) равен

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.52917 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (17.11)$$

Полная механическая энергия электрона складывается из кинетической T и потенциальной энергий U

$$E = T - U = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (17.12)$$

Из уравнения (17.9) следует, что кинетическая энергия электрона равна

$$T = \frac{Ze^2}{2r}. \quad (17.13)$$

Тогда значение полной энергии

$$E = -\frac{Ze^2}{2r}, \quad (17.14)$$

с использованием значений радиусов орбит (17.10)

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}. \quad (17.15)$$

Для атома водорода частота испущенного света

$$\omega = \frac{m_e e^4}{2\hbar^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (17.16)$$

Соответственно, значение постоянной Ридберга равно

$$R_\omega = \frac{m_e e^4}{2\hbar^3}. \quad (17.17)$$

Максимальное значение энергии соответствует основному состоянию $n=1$. Указанная энергия должна быть затрачена для того, чтобы удалить электрон на бесконечное расстояние. Потеря атомом или молекулой одного или нескольких электронов называется ионизацией, а соответствующая энергия называется *потенциалом ионизации*. Как следует из (17.15), потенциал ионизации водородоподобных атомов

$$I = \frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2} = 13,6Z^2 (\text{эВ}). \quad (17.18)$$

При выводе мы принимали для массы ядра бесконечное значение. Учет конечности массы ядра приводит к тому, что массу электрона следует заменить на приведенную массу системы «электрон-ядро»:

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}, \quad (17.18)$$

где M — масса ядра.

Тогда значение постоянной Ридберга равно

$$R_{\omega M} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^3 (1 + m_e / M)}. \quad (17.19)$$

Как видим, постоянная Ридберга зависит от массы ядра. Смещение спектральных линий вследствие конечного значения массы ядра называют *изотопическим сдвигом*. Наибольшие значения изотопический сдвиг имеет для изотопов легких элементов, например, дейтерия D и протия H . Однако даже в этом случае величина изотопического сдвига весьма незначительна. Так отношение постоянных Ридберга

$$\frac{R_D}{R_H} = \frac{1 + m_e / M_H}{1 + m_e / M_D} = 1,000272. \quad (17.20)$$

Отсюда следует, что для изотопического сдвига частот или длин волн дейтерия относительно водорода получается

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = -\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = m_e \left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_D} \right) = 0,000272. \quad (17.21)$$

Так, бальмеровская линия D_α дейтерия смещена относительно соответствующей линии H_α водорода в коротковолновую сторону спектра всего на $|\Delta \lambda| = 0,179$ нм.

Теория Бора после первых успехов потерпела неудачу попыток построения теории атома гелия. Самой слабой стороной теории Бора была ее внутренняя противоречивость: она не была ни последовательно классической, ни последовательно квантовой теорией. Эта теория принимала существование стационарных состояний атома, что совершенно непонятно с точки зрения классической физики. И вместе с тем, к движению электронов в стационарных состояниях она применяла законы классической механики,

хотя и считала неприменимой классическую электродинамику (поскольку нет излучения). Таким образом, планетарную модель атома нельзя считать правильной. Последовательной теорией в настоящее время считается квантовая теория атома.

§ 18. Опыты Франка-Герца

Существование дискретных энергетических уровней атома подтверждается опытами, осуществленными Франком и Герцем. Идея опытов заключается в следующем. При неупругих столкновениях электрона с атомом происходит передача энергии от электрона атому. Если внутренняя энергия атома изменяется непрерывно, то атому может быть передана любая порция энергии. Если же состояния атома дискретны, то его внутренняя энергия при столкновении с электроном должна изменяться также дискретно — на значения, равные разности внутренней энергии атома в стационарных состояниях. Следовательно, при неупругом столкновении электрон может передать атому лишь определенные порции энергии. Измеряя их, можно определить значения внутренних энергий стационарных состояний атома.

Схема установки Франка и Герца приведена на рис. 19. В трубке, заполненной парами ртути под небольшим давлением (~ 1 мм рт. ст.), имелись три электрода: катод K , сетка C и анод A . Электроны, вылетавшие из катода вследствие термоэлектронной эмиссии, ускорялись разностью потенциалов U , приложенной между катодом и сеткой. Эту разность потенциалов можно было плавно менять с помощью потенциометра Π . Между сеткой и анодом создавалось слабое электрическое поле (разность потенциалов порядка $0,5$ В), тормозившее движение электронов к аноду. Таким образом, если какой-то электрон проходит сквозь сетку с энергией, меньшей $0,5$ эВ, то он не долетит до анода. Только те электроны, энергия которых при прохождении сетки больше $0,5$ эВ, попадут на анод, образуя анодный ток, доступный измерению.

Определялась зависимость силы тока i в цепи анода (измерявшейся гальванометром Γ) от напряжения U . Полученные результаты представлены на рис. 20. Сила тока вначале монотонно возрастает, достигает максимума при $U=4,9$ В, после чего с дальнейшим увеличением U резко

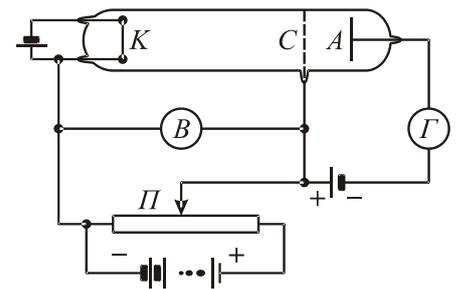


рис. 19

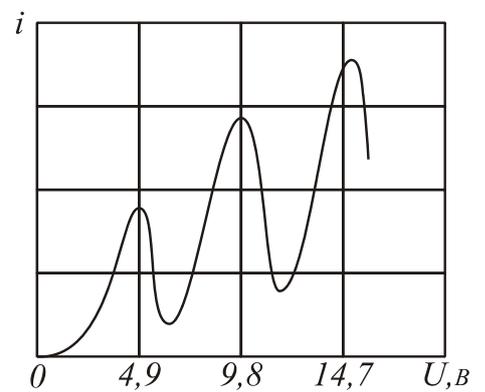


рис.20

падает, достигает минимума и снова начинает расти. Максимумы силы тока повторяются при U , равном 9,8 В, 14,7 В и т. д.

Такой вид кривой объясняется тем, что атомы действительно могут поглощать лишь дискретные порции энергии, равные 4,9 эВ. При энергии электронов, меньшей 4,9 эВ, их столкновения с атомами ртути могут быть только упругими (без изменения внутренней энергии атомов), и электроны достигают сетки с энергией, достаточной для преодоления тормозящей разности потенциалов между сеткой и анодом. Когда же ускоряющее напряжение становится равным 4,9 В, электроны начинают испытывать вблизи сетки неупругие столкновения, отдавая атомам ртути всю энергию, и уже не смогут преодолеть тормозящую разность потенциалов в пространстве за сеткой. Значит, на анод могут попасть только те электроны, которые не испытали неупругого столкновения. Поэтому, начиная с ускоряющего напряжения 4,9 В, анодный ток будет уменьшаться. При дальнейшем росте ускоряющего напряжения достаточное число электронов после неупругого столкновения успевает приобрести энергию, необходимую для преодоления тормозящего поля за сеткой. Начинается новое возрастание силы тока. Когда ускоряющее напряжение увеличится до 9,8 В, электроны после одного неупругого столкновения достигают сетки с энергией 4,9 эВ, достаточной для второго неупругого столкновения.

При втором неупругом столкновении электроны теряют всю свою энергию и не достигают анода. Поэтому анодный ток начинает опять уменьшаться. Аналогично объясняются и последующие максимумы. Из результатов опытов следует, что разница внутренних энергий основного состояния атома ртути и ближайшего возбужденного состояния равна 4,9 эВ, что и доказывает дискретность внутренней энергии атома.

При достаточном разрежении паров ртути и соответствующей величине ускоряющего напряжения электроны за время до столкновения с атомами могут приобретать скорость, достаточную для перевода атома в состояние с энергией E_3 . В этом случае на кривой $i = f(U)$ наблюдаются максимумы при напряжениях, кратных второму потенциалу возбуждения атома (для ртути этот потенциал равен 6,7 В), или при напряжениях, равных сумме первого и второго потенциалов возбуждения и т. д.

Таким образом, в опытах Франка и Герца непосредственно обнаруживается существование у атомов дискретных энергетических уровней.

§ 19. Решение уравнения Шредингера для атома водорода

Для нахождения решения уравнения Шредингера для атома водорода сделаем ряд допущений.

1. Будем считать, что ядро является бесконечно тяжелым, с тем, чтобы начало координат разместить в центре ядра и не учитывать волновую функцию ядра.

2. Потенциал поля вокруг ядра обладает сферической симметрией и является кулоновским потенциалом

$$U = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (19.1)$$

3. Движение электрона в атоме будем считать нерелятивистским.

4. Будем искать решения, соответствующие стационарным состояниям.

Стационарное уравнение Шредингера, соответствующее перечисленным условиям, в сферических координатах имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (19.2)$$

Будем искать решение в виде

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)F(\theta, \varphi). \quad (19.3)$$

Тогда исходное уравнение (19.2) перепишем в виде

$$F \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + R \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) RF = 0, \quad (19.4)$$

или

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = -\frac{1}{F} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (19.5)$$

После разделения переменных уравнения для радиальной и угловой составляющих имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R - \lambda R &= 0, \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} + \lambda F &= 0 \end{aligned} \quad (19.6)$$

Представим далее угловую составляющую в виде

$$F(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (19.7)$$

Тогда второе уравнение (19.6) перепишем

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \lambda \sin^2 \theta = 0. \quad (19.8)$$

Разделим переменные

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2, \quad (19.9)$$

Получим следующие уравнения:

$$\begin{cases} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \\ \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \end{cases} \quad (19.10)$$

Решением второго уравнения является функция

$$\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi} \quad (19.11)$$

при $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ описывающая круговые стоячие волны. Причем из условия ортонормированности следует, что $A = 1/\sqrt{2\pi}$. Число m принято называть *магнитным квантовым числом*.

Для решения первого уравнения (19.10) сделаем замену $\eta = \cos \theta$, тогда получим уравнение Лежандра:

$$\frac{d}{d\eta} \left[(1-\eta^2) \frac{d\Theta}{d\eta} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-\eta^2} \right) \Theta = 0, \quad (19.12)$$

решением которого являются *присоединенные полиномы Лежандра*, если выполняется условие

$$\lambda = l(l+1), \quad (19.13)$$

где $l=0, 1, 2, \dots$. Число l принято называть *азимутальным квантовым числом*.

Полиномы вида

$$P_l(\eta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\eta^l} [(\eta^2 - 1)^l], \quad (19.14)$$

Называются *полиномами Лежандра*, а

$$P_l^m(\eta) = (1 - \eta^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\eta^{|m|}} P_l(\eta), \quad (19.15)$$

присоединенными полиномами Лежандра. Поскольку $(l+1)$ -я производная от полинома l -й степени равна нулю, функция (19.14) отлична от нуля для квантовых чисел m, l , выполняется условие

$$|m| \leq l \quad (19.15)$$

Ортонормированными решениями первого уравнения (19.10) являются:

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta). \quad (19.16)$$

Воспользовавшись условием (19.13), перепишем радиальное уравнение Шредингера, введя значения

$$E \frac{\hbar^2}{m_e e^4} = \varepsilon, \text{ и } r = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \rho, \quad (19.17)$$

получим

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[2\varepsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0, \quad (19.18)$$

решением которого является функция, содержащая полиномы Лягерра

$$R_{nl}(\rho) = e^{-Z\rho/n} \rho^l \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k \rho^k, \quad (19.19)$$

с коэффициентами a_k , удовлетворяющими рекуррентному соотношению

$$a_{k+1} = \frac{2Z}{n} \frac{k+l+1-n}{(k+l+2)(k+l+1)-l(l+1)} a_k. \quad (19.20)$$

Необходимо отметить, что значение азимутального квантового числа l должно удовлетворять условию

$$l \leq n - 1. \quad (19.21)$$

Таким образом, стационарные состояния атома водорода описываются волновыми функциями ψ_{nlm} , соответствующими следующим квантовым числам

n — главное квантовое число, $[1, 2, 3, \dots]$, определяет величину энергии электрона в атоме,

l — азимутальное квантовое число, $[0 \dots n-1]$, определяет величину момента импульса электрона в атоме,

m — магнитное квантовое число, $[-l \dots l]$, определяет величину проекции момента импульса электрона в атоме на выделенное направление.

Собственные значения энергии совпадают со значениями, полученными Бором (16.15)

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}$$

Следовательно, каждому значению E_n (кроме основного E_1) соответствует несколько волновых функций, отличающихся значениями квантовых чисел l и m . Отсутствие зависимости собственных значений энергии от азимутального l и магнитного m квантовых чисел является следствием сферической симметрии задачи. Это означает, что атом водорода может иметь одно и то же значение энергии, находясь в нескольких различных состояниях. Состояния с одинаковой энергией называются *вырожденными*, а число различных состояний с каким-либо значением энергии называется *кратностью вырождения* соответствующего энергетического уровня. Кратность вырождения уровней водорода легко вычислить, исходя из возможных значений для l и m . Каждому из n значений квантового числа l соответствует $2l + 1$ значений квантового числа m . Следовательно, число различных состояний, соответствующих данному n , равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (19.22)$$

Следовательно, каждый уровень энергии водородного атома имеет кратность вырождения n^2 .

Следует заметить, что для свободной системы в силу произвольности выбора выделенного направления, энергия не должна зависеть от значения проекции момента, и поэтому для уровня энергии с заданным значением l

всегда имеет место вырождение кратностью $2l + 1$. Поэтому говорят, что *статистический вес уровня* с заданным значением l равен

$$g_l = 2l + 1 \quad (19.23)$$

§ 20. Магнитные свойства водородоподобного атома

При классическом рассмотрении орбитального движения электрона в атоме можно предположить, что поскольку электрон, кроме массы еще обладает зарядом, то он имеет не только момент количества движения, но и магнитный момент. Согласно электродинамике, замкнутый виток постоянного тока обладает магнитным моментом

$$\vec{\mu} = \frac{I}{c} \vec{S}, \quad (20.1)$$

где \vec{S} — вектор площади, натянутой на контур тока. Этот вектор выражается формулой

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \oint [\vec{r}, d\vec{r}]. \quad (20.2)$$

Направление обхода контура предполагается совпадающим с направлением тока. Таким образом, магнитный момент замкнутого постоянного тока можно представить в виде

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c} \oint I [\vec{r}, d\vec{r}]. \quad (20.3)$$

Ток образуется движущимися зарядами. Каждый заряд вносит вклад в создание полного магнитного момента. Полный магнитный момент тела образуется векторной суперпозицией магнитных моментов отдельных зарядов.

Пусть dq - заряд, проходящий за время dt через поперечное сечение витка с током. Тогда $I = dq/dt$,

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c} \oint I [\vec{r}, d\vec{r}] = \frac{1}{2c} \oint \left[\vec{r}, \frac{d\vec{r}}{dt} \right] dq. \quad (20.4)$$

Выберем, элемент контура так, чтобы за время dt заряд dq перемещался на $d\vec{r}$. Тогда $d\vec{r} = \vec{v}dt$ и

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c} \int [\vec{r}, \vec{v}] dq = \frac{1}{2mc} \int [\vec{r}, \vec{p}] dq, \quad (20.5)$$

где \vec{v} - скорость, \vec{p} - импульс, а m - масса, связанная с движущимся зарядом dq . Формула (20.5) представляет магнитный момент тела как суперпозицию магнитных моментов движущихся зарядов. Для системы точечных зарядов q_i ее можно обобщить,

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c} \sum_i q_i [\vec{r}_i, \vec{v}_i]. \quad (20.6)$$

Для одиночного точечного заряда, движущегося со скоростью \vec{v} ,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2c} [\vec{r}, \vec{v}] = \frac{q}{2mc} [\vec{r}, \vec{p}] = g \vec{L}, \quad (20.7)$$

где

$$g = \frac{q}{2mc}. \quad (20.8)$$

Для электрона $q=-e$, а $g = -\frac{e}{2m_e c}$. Величина g представляет собой отношение магнитного момента \vec{m} электрона к механическому моменту \vec{L} и называется *гиромагнитным отношением* для орбитального движения электрона.

Момент импульса частицы \vec{L} относительно начала координат в классической механике определяется векторным произведением $[\vec{r}, \vec{p}]$. Такое определение в квантовой механике не имеет смысла, поскольку не существует состояния, в котором бы оба вектора \vec{r} и \vec{p} имели определенные значения. В квантовой механике моменту импульса соответствует оператор

$$\hat{l} = \left[\hat{r}, \hat{p} \right] \quad (20.9)$$

Компоненты векторного произведения операторов радиус вектора и импульса (20.9) равны

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{l}_y &= i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right), \\ \hat{l}_z &= i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (20.10)$$

Составим коммутаторы из операторов проекций момента импульса

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hbar \hat{l}_z, \\ [\hat{l}_z, \hat{l}_x] &= i\hbar \hat{l}_y, \\ [\hat{l}_y, \hat{l}_z] &= i\hbar \hat{l}_x. \end{aligned} \quad (20.11)$$

Таким образом, любые две проекции оператора момента не коммутируют между собой. Поэтому не существует состояния, в котором бы все три и даже какие-либо две из трех проекций имели определенные значения. Значит, не существует состояния, в котором бы и сам вектор момента импульса имел определенное значение, т. е. был бы полностью определен как по величине, так и по направлению.

Используя преобразование переменных к сферической системе координат, компоненты оператора момента импульса могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{l}_y &= i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{l}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (20.12)$$

Найдем собственные значения проекции момента импульса на направление оси z . Для решения используем последний оператор (20.12)

$$\hat{l}_z \psi = l_z \psi \quad \text{или} \quad -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = l_z \psi. \quad (20.13)$$

Решением уравнения (20.13) является функция

$$\psi = C(r, \theta) \exp\left(i \frac{l_z}{\hbar} \varphi\right). \quad (20.14)$$

В силу требуемой однозначности эта функция должна возвращаться к своему исходному значению, когда аргумент φ получает приращение 2π . Так как показательная функция периодична с периодом 2π , то это условие выполняется, если

$$l_z = m\hbar \quad (20.15)$$

где $m=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3$

Подстановка (20.15) в (20.14) дает собственные функции для проекции момента импульса

$$\psi_m = Ce^{im\varphi} \quad (20.16)$$

где нормировочный множитель $C=(2\pi)^{-1/2}$. Как видим, полученное решение совпадает с (19.11), а m - соответствует магнитному квантовому числу. Правило (20.15) по своей форме аналогично соответствующему правилу квантования момента импульса в теории Бора. Однако у Бора оно соответствует полному моменту импульса электрона, тогда как в (20.15) речь идет только об одной проекции момента импульса на какое-либо направление, а самого вектора момента импульса как точно определенной величины вообще не существует.

Другой величиной, характеризующей момент импульса, является квадрат углового момента.

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \quad (20.17)$$

Используя выражения для операторов компонент момента импульса, записанных в сферических координатах, путем несложных преобразований получим оператор

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (20.18)$$

и уравнение на собственные функции квадрата момента импульса, совпадающее с уравнением для угловой компоненты решения уравнения Шредингера для водородоподобного атома (19.6) с той лишь разницей, что собственные значения полученного уравнения имеют размерность квадрата момента импульса

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1). \quad (20.19)$$

Проверим, коммутируют ли оператор квадрата углового момента (20.17) с оператором проекции углового момента на выделенную ось. Для этого запишем

$$\hat{l}^2 \hat{l}_z = \left(\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \right) \hat{l}_z = \hat{l}_x \left(\hat{l}_x \hat{l}_z \right) + \hat{l}_y \left(\hat{l}_y \hat{l}_z \right) + \hat{l}_z^3 \quad (20.20)$$

В силу соотношений коммутации (20.11)

$$\hat{l}^2 \hat{l}_z = \hat{l}_x \left(\hat{l}_z \hat{l}_x - i\hbar \hat{l}_y \right) + \hat{l}_y \left(\hat{l}_z \hat{l}_y + i\hbar \hat{l}_x \right) + \hat{l}_z^3, \quad (20.21)$$

Аналогично

$$\hat{l}_z \hat{l}^2 = \left(\hat{l}_x \hat{l}_z + i\hbar \hat{l}_y \right) \hat{l}_x + \left(\hat{l}_y \hat{l}_z - i\hbar \hat{l}_x \right) \hat{l}_y + \hat{l}_z^3 \quad (20.22)$$

Соответственно, после вычитания

$$\hat{l}^2 \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}^2 = 0 \quad (20.23)$$

Аналогично доказывается коммутация операторов \hat{l}_x и \hat{l}_y . Следовательно, существует состояние, в котором одновременно имеют определенные значения квадрат углового момента и одна из его проекций.

Поскольку магнитный момент отличается от момента импульса на постоянный коэффициент g – гиромагнитное отношение (20.8), то оператор магнитного момента равен

$$\hat{\mu} = g \hat{l}. \quad (20.24)$$

Собственные значения для квадрата магнитного момента и его проекции также будут отличаться от квадрата орбитального момента на g , но квантоваться по одинаковым правилам.

$$\begin{aligned} \mu_z &= g\hbar m = \mu_B m, \\ |\vec{\mu}| &= g\hbar \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}. \end{aligned} \quad (20.25)$$

где константа $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9,274 \cdot 10^{-21}$ эрг·Гс⁻¹ носит название *магнетона*

Бора, который можно рассматривать как квант магнитного момента. Соответственно, 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. Волновые функции, описывающие момент импульса, совпадают с таковыми для магнитного момента.

§ 21. Опыты Штерна и Герлаха. Спин электрона

Наличие у атомов магнитного момента и его квантование было доказано прямыми опытами Штерна и Герлаха в 1921 г. (рис. 21). В сосуде с высоким вакуумом создавался с помощью диафрагм B и B' резко ограниченный атомный пучок исследуемого элемента, испаряющегося в печи K . Пучок проходил через сильное магнитное поле между полюсными наконечниками N и S электромагнита. Один из наконечников (N) имел вид призмы с острым ребром, а вдоль другого (S) была выточена канавка. Благодаря такой конструкции полюсных наконечников магнитное поле получалось сильно неоднородным. После прохождения через магнитное поле пучок попадал на фотопластинку P и оставлял на ней след.

Если атомы обладают магнитным моментом, то, согласно электродинамике, на них будет действовать сила, проекция которой на ось z

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}, \quad (21.1)$$

где μ_z — проекция магнитного момента атома на ось z . Из формулы (21.1) следует, что для получения необходимого эффекта нужно обеспечить достаточно большую неоднородность поля. Это и достигалось с помощью указанной формы полюсных наконечников. В отсутствие магнитного поля след пучка на фотопластинке имел вид одной полоски. Если бы проекция магнитного момента могла принимать всевозможные непрерывные значения, то сила также принимала бы всевозможные непрерывные значения. Включение магнитного поля приводило бы только к уширению пучка. В соответствии с правилом квантования орбитального момента, если орбитальное квантовое число атома равно l , то числу возможных значений, которые может принимать квантовое число m — число проекции орбитального момента на выделенную ось — равно $2l+1$. Соответственно, число проекций магнитного момента на выделенную ось должно было бы быть всегда нечетным.

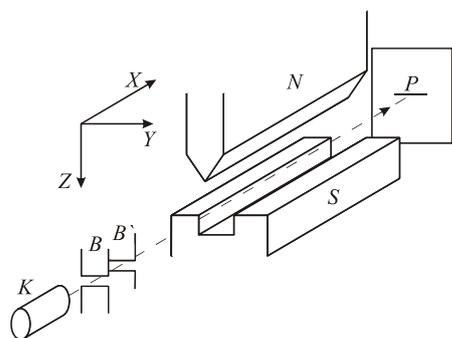


рис. 21

Опыты Штерна и Герлаха доказали квантование проекции магнитного момента атомов. Однако их результаты не всегда соответствовали теории. В первых опытах применялись пучки атомов серебра. В магнитном поле пучок расщеплялся на две составляющие. То же получалось для атомов водорода. Для атомов других химических элементов получалась и более сложная

картина расщепления, однако число расщепленных пучков получалось не только нечетным, что требовалось теорией, но и четным, что противоречило ей.

Например, в опытах Штерна и Герлаха с холодными атомами водорода, которые находились в основном состоянии $n=1$, и, соответственно, имели нулевой орбитальный момент электрона ($l=0$), давали расщепление на два пучка. Наличие ненулевого магнитного момента у атома водорода в этих условиях требовало объяснения.

Можно было бы предположить, что наличие ненулевого магнитного момента атома водорода, находящегося в основном состоянии, связан с движением ядра вокруг общего центра масс. Сделаем оценку магнитного момента, создаваемого ядром за счет движения вокруг центра масс. Радиус круговой траектории ядра вокруг центра масс соотносится с радиусом орбиты электрона (Боровским радиусом), как

$$r_N = \frac{m_e}{M} a. \quad (21.2)$$

Соответственно, момент импульса ядра равен

$$L_N = M \omega r_N^2, \quad (21.3)$$

где ω - частота, соответствующая орбитальному движению. Тогда магнитный момент ядра равен

$$\mu_N = g_n L_N = \frac{e}{2Mc} M \omega r_N^2 = \frac{e\omega}{2c} \left(\frac{m_e}{M} a \right)^2. \quad (21.4)$$

С другой стороны, магнитный момент электрона при круговом движении электрона по орбите с радиусом, равным Боровскому радиусу, можно оценить как

$$\mu_e = \frac{e\omega}{2c} a^2. \quad (21.5)$$

Как видим, орбитальный магнитный момент ядра меньше электронного в число раз, равное квадрату отношения массы ядра к массе электрона. Поэтому Уленбек и Гаудсмит 1925 г. предположили, что расщепление пучка обусловлено не орбитальным, а собственным магнитным моментом электрона, связанным с наличием у электрона собственного углового момента, получившего название спин (spin - верчение, кружение).

Если предположить, что собственный угловой момент электрона квантуется по тем же правилам, что и орбитальный момент, и, соответственно, число возможных проекций на выделенное направление задается уравнением

$$\kappa = 2s + 1, \quad (21.6)$$

то расщепление пучка на две компоненты могло означать, что спиновое квантовое число в случае одного электрона $s=1/2$. Измерения проекции магнитного момента по методу Штерна и Герлаха показали, что для атомов водорода величина проекции равна магнетону Бора. Таким образом, гиромагнитное отношение для спина электрона

$$g_s = \frac{\mu_B}{s\hbar} = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} = 2g_L \quad (21.7)$$

в два раза больше орбитального гиромагнитного отношения.

Последовательная квантовомеханическая теория спина электрона была разработана Паули. Спин — существенно квантовая величина, не имеющая классического аналога. Он ничего общего не имеет с представлением о вращающейся частице, как первоначально предполагали (отсюда и название). Спин характеризует внутреннее свойство электрона подобно массе и заряду. Выяснилось, что спин является свойством одновременно квантовым и релятивистским. В отличие от орбитального момента, спин всегда сохраняется (как внутреннее свойство). Отметим, что спином обладает подавляющее большинство частиц. Например, у протона и нейтрона $s = 1/2$, а у фотона $s = 1$.

§ 22. Сложение угловых и магнитных моментов

Рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем, описываемым волновыми функциями $\Psi_1(r_1)$, $\Psi_2(r_2)$, где r_1, r_2 — обобщенные координаты подсистем. Если в каждой из подсистем на свои волновые функции действуют операторы \hat{A}_1 и \hat{A}_2 , определенные только в координатах своих подсистем, то при условии, что волновая функция системы

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2), \quad (22.1)$$

операторы \hat{A}_1 и \hat{A}_2 коммутируют, действуя на волновую функцию всей системы $\Psi(r_1, r_2)$.

$$\left[\hat{A}_1, \hat{A}_2 \right] \Psi = \left(\hat{A}_1 \hat{A}_2 - \hat{A}_2 \hat{A}_1 \right) \Psi = 0. \quad (22.2)$$

Действительно,

$$\hat{A}_1 \hat{A}_2 \Psi = \hat{A}_1 \hat{A}_2 (\Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2)) = \hat{A}_1 \left(\Psi_1(r_1) \hat{A}_2 \Psi_2(r_2) \right) = \hat{A}_2 \Psi_2(r_2) \hat{A}_1 \Psi_1(r_1). \quad (22.3)$$

Аналогичный (22.3) результат будет получен при действии на волновую функцию системы $\Psi(r_1, r_2)$ составного оператора $\hat{A}_2 \hat{A}_1$.

Позднее мы покажем, что представление волновых функций в виде (22.1) позволяет описывать системы, состоящие из невзаимодействующих подсистем и, в частности, невзаимодействующих частиц.

Сложение угловых моментов. Возьмем в качестве операторов двух подсистем операторы угловых моментов \hat{l}_1 и \hat{l}_2 и рассмотрим правила коммутации для их суммы

$$\hat{l} = \hat{l}_1 + \hat{l}_2 \quad (22.4)$$

Каждый из операторов \hat{l}_1 и \hat{l}_2 удовлетворяет перестановочным соотношениям (20.11). Запишем перестановочные соотношения для оператора суммарного углового момента (22.4), принимая во внимание, что операторы для суммарных проекций равны сумме операторов проекций

$$\hat{l}_\alpha = \hat{l}_{\alpha 1} + \hat{l}_{\alpha 2}, \quad \alpha = x, y, z \quad (22.5)$$

Итак,

$$\begin{aligned} \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x &= \left(\hat{l}_{x1} + \hat{l}_{x2} \right) \left(\hat{l}_{y1} + \hat{l}_{y2} \right) - \left(\hat{l}_{y1} + \hat{l}_{y2} \right) \left(\hat{l}_{x1} + \hat{l}_{x2} \right) = \\ &= \left(\hat{l}_{x1} \hat{l}_{y1} - \hat{l}_{y1} \hat{l}_{x1} \right) + \left(\hat{l}_{x2} \hat{l}_{y2} - \hat{l}_{y2} \hat{l}_{x2} \right) + \left(\hat{l}_{x1} \hat{l}_{y2} - \hat{l}_{y2} \hat{l}_{x1} \right) + \left(\hat{l}_{x2} \hat{l}_{y1} - \hat{l}_{y1} \hat{l}_{x2} \right) = \\ &= i\hbar \left(\hat{l}_{z1} + \hat{l}_{z2} \right) = i\hbar \hat{l}_z \end{aligned} \quad (22.6)$$

Коммутаторы, стоящие в подчеркнутых скобках, равны нулю вследствие соотношения (22.2). Аналогичные результаты получаются для двух других коммутаторов. Таким образом, оператор для суммарного момента (22.4) подчиняется общим перестановочным соотношениям для оператора углового момента (20.11). И, соответственно, оператор квадрата суммы угловых моментов коммутирует с операторами суммы проекций угловых моментов, аналогично (20.23)

Состояние первой подсистемы характеризуется квантовыми числами l_1 и m_1 , второй — числами l_2 и m_2 . Следовательно, совокупность квантовых чисел l_1, m_1, l_2, m_2 характеризует некоторое состояние системы, включающей в себя две невзаимодействующие подсистемы. Определим число линейно независимых состояний системы. При заданном l_1 число m_1 может принимать $g_1=(2l_1+1)$ значений (19.23), соответственно, при заданном l_2 число значений m_2 равно $g_2=(2l_2+1)$. Таким образом, искомое число состояний, отличающихся друг от друга значением хотя бы одного из чисел m_1 и m_2 , равно $N=g_1 g_2$ (рис. 22).

Ввиду справедливости для всей системы правил коммутации, существуют, при заданных l_1 и l_2 , состояния всей системы с определенными значениями квадрата полного углового момента и его проекции на ось z . Для характеристики состояний системы введем вместо чисел m_1 и m_2 квантовые числа J , характеризующее угловой момент системы и M , характеризующее его проекцию на ось z . Поскольку для оператора проекции углового момента используется простая сумма операторов (22.5), то вследствие линейности операторов физических величин (14.6) квантовое число $M=m_1+m_2$. На рис. 22 эти значения проецируются на ось M диагональными прямыми. Как видно из рис. 22, если $l_1>l_2$, максимальное число различных значений J , которое может

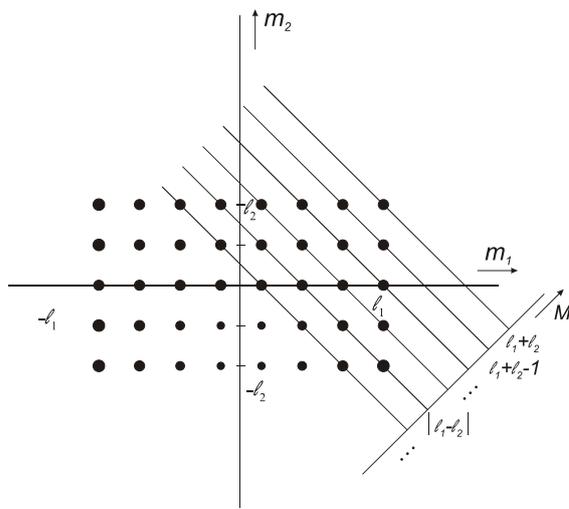


рис. 22

соответствовать одному и тому же значению M , равно $2l_2+1$. Поскольку наибольшее значение $J_{\max}=l_1+l_2$, то наименьшее значение равно $J_{\min}=l_1+l_2-2l_2=l_1-l_2$. Если же $l_1<l_2$, то число возможных значений J равно $2l_1+1$, $J_{\min}=l_2-l_1$. Итак, мы пришли к следующему правилу сложения двух моментов, определяемых квантовыми числами l_1 и l_2 : квантовое число J результирующего момента может иметь $2l_2+1$ (если $l_1>l_2$) или $2l_1+1$ (если $l_1<l_2$) различных значений, равных

$$J_1 + J_2, J_1 + J_2 - 1, \dots, |J_1 - J_2|. \quad (22.7)$$

Соответственно, для проекций суммарного углового момента при фиксированном J мы имеем $2J+1$ различных состояний квантового числа M , лежащих в пределах от $-J$ до J . Полученный результат называется *правилом сложения угловых моментов*. Общее число состояний, отличающихся значениями хотя бы одного из чисел J и M , определяется выражением

$$N = \sum_{J=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (2J+1) = (2l_1+1)(2l_2+1) \quad (22.8)$$

Полученное значение совпадает с числом состояний в (l_1, m_1, l_2, m_2) представлении.

Указанные рассуждения в полной мере пригодны для расчета полного механического момента электрона с учетом спина.

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (22.9)$$

где

$$J \in L+S \dots |L-S|. \quad (22.10)$$

В соответствии с общими правилами, если $L > S$, для атома с одним валентным электроном это выполняется, если $L \neq 0$, то число возможных состояний

$$\kappa = 2S+1 = 2, \quad (22.11)$$

называется *мультиплетностью*.

Ввиду коммутации операторов \hat{l}_1 и \hat{l}_2 , оператор квадрата углового момента будет равен

$$\hat{l}^2 = \left(\hat{l}_1 + \hat{l}_2 \right)^2 = \hat{l}_1^2 + 2 \left(\hat{l}_1 \hat{l}_2 \right) + \hat{l}_2^2. \quad (22.12)$$

Перепишем последнее уравнение в виде

$$\hat{l}_1 \hat{l}_2 = \frac{1}{2} \left[\hat{l}^2 - \hat{l}_1^2 - \hat{l}_2^2 \right]. \quad (22.13)$$

Перейдя к собственным значениям

$$\vec{L}_1 \vec{L}_2 = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)] = \vec{L}^2 - \vec{L}_1^2 - \vec{L}_2^2 \quad (22.14)$$

Откуда следует, что скалярное произведение $\vec{L}_1 \vec{L}_2$ в полученном состоянии сложной системы имеет определенное значение, а уравнение (22.14) представляет собой теорему косинусов, поэтому полученный результат удобно представлять с помощью векторной диаграммы (рис. 23). Такая диаграмма правильно передает длины всех векторов и

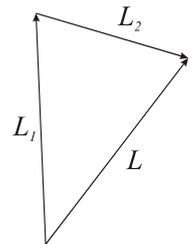


рис. 23

их скалярные произведения. Но она не отражает истинную квантовую природу угловых моментов, поскольку последние, имея определенные длины, не имеют определенных направлений в пространстве. Тот факт, что вектора полного момента и моментов двух подсистем образуют векторную треугольную диаграмму, позволяет сделать вывод о том, что скалярные произведения попарно всех векторов, входящих в диаграмму $\vec{L}\vec{L}_2$ и $\vec{L}\vec{L}_1$, имеют определенные значения. Последнее обстоятельство показывает, что оператор полного момента коммутирует с операторами моментов подсистем.

Сложение магнитных моментов. Поскольку магнитные моменты отличаются от угловых на константу g – гиромагнитное отношение, то найденное правило сложения угловых моментов применимо и к сложению магнитных моментов. Однако это утверждение верно, если речь идет о сложении однородных моментов, например, только орбитальных или только спиновых. Сложение же орбитального и спинового магнитных моментов должно учитывать, что гиромагнитные отношения для них различны, а это приводит к тому, что гиромагнитное отношение для полного момента оказывается функцией квантовых чисел L, S, J .

Вследствие удвоенного магнетизма спина оператор полного магнитного момента запишем как

$$\hat{\mu} = -\mu_B \left(\hat{L} + 2\hat{S} \right) = -\mu_B \left(\hat{J} + \hat{S} \right). \quad (22.15)$$

Представим соотношение между операторами полного магнитного момента $\hat{\mu}$ и полного механического момента \hat{J} с помощью вспомогательного оператора

$$\hat{\mu} = -\mu_B g \hat{J} \quad (22.16)$$

Приравняв соотношения (22.15) и (22.16), имеем

$$g \hat{J} = \hat{J} + \hat{S} \quad (22.17)$$

Умножим (22.17) скалярно на оператор полного углового момента

$$g \hat{J}^2 = \hat{J}^2 + \hat{J}\hat{S} \quad (22.18)$$

Откуда

$$g = 1 + \frac{\hat{J}\hat{S}}{\hat{J}^2} \quad (22.19)$$

Запишем соотношение между оператором полного, спинового и орбитальных моментов в виде

$$\hat{L} = \hat{J} - \hat{S} \quad (22.20)$$

Возведем в квадрат уравнение (22.20).

$$\hat{L}^2 = \hat{J}^2 - 2\hat{J}\hat{S} + \hat{S}^2 \quad (22.21)$$

Это можно сделать вследствие коммутативности всех операторов, входящих в уравнение. Откуда скалярное произведение равно

$$\hat{J}\hat{S} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2) \quad (22.22)$$

Подстановка скалярного произведения операторов полного и спинового моментов в уравнение (22.19) дает

$$g = 1 + \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2}{2\hat{J}^2} \quad (22.23)$$

Перейдя к собственным значениям операторов, имеем

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (22.24)$$

Окончательно имеем выражение для значения полного магнитного момента одноэлектронного атома

$$\mu = -\mu_B g \sqrt{J(J+1)}$$

Коэффициент g называется *множителем Ланде* или *фактором Ланде*.

§ 23. Спин-орбитальное взаимодействие, тонкая структура спектральных линий

Спиновый магнитный момент электрона приводит к дополнительному взаимодействию с магнитным полем, создаваемым орбитальным магнитным моментом. Потенциальная энергия магнитного момента $\vec{\mu}$ в магнитном поле \vec{H} :

$$U = -(\vec{\mu}\vec{H}) \quad (23.1)$$

Положим, что в системе отсчёта, связанной с электроном, ядро с зарядом Ze движется по орбите радиусом r со скоростью v . Вследствие закона Био-Савара, если заряд Ze движется со скоростью v , то индукция создаваемого этим зарядом магнитного поля в точке, положение которой относительно заряда определяется радиусом-вектором r , равна

$$\vec{H} = \frac{Ze}{c} \frac{[\vec{v}\vec{r}]}{r^3} \quad (23.2)$$

Тогда дополнительная потенциальная энергия электрона

$$U = -\frac{Ze}{c} \frac{(\vec{\mu}[\vec{v}\vec{r}])}{r^3} \quad (23.3)$$

Формула (23.6) получена для неинерциальной системы, связанной с ускоренно двигающимся электроном. В 1926 г. Томас и Френкель показали, что при переходе к системе отсчета, связанной с ядром, в выражении (23.3) появляется дополнительный множитель $1/2$. Векторное произведение в формуле (23.3) только множителем m_e отличается от орбитального механического момента электрона:

$$U = -\frac{1}{2} \frac{Ze}{m_e c} \frac{(\vec{\mu}\vec{L})}{r^3} \quad (23.3)$$

Выразим магнитный момент электрона через спин и магнетон Бора

$$\vec{\mu} = \frac{2\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (23.4)$$

Тогда

$$U = -\frac{\mu_B Ze}{\hbar m_e c} \frac{(\vec{S}\vec{L})}{r^3} = -\frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \frac{(\vec{S}\vec{L})}{r^3} \quad (23.5)$$

Выразив скалярное произведение спинового и орбитальных моментов, используя правило треугольника, получим

$$U = -\frac{1}{4} \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2 r^3} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \quad (23.6)$$

Значение добавки энергии можно найти, заменив в уравнении (23.6) выражения для квадратов моментов соответствующими квантово-механическими, и функциональную зависимость от радиуса - ее средним значением

$$\Delta E = \frac{1}{4} \frac{Ze^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad (23.7)$$

Среднее значение $\langle 1/r^3 \rangle$ равно

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{m_e^3 e^6 Z^3}{\hbar^6 n^3 L(L+1/2)(L+1)} \quad (23.8)$$

Окончательно

$$\Delta E = \frac{1}{4} \frac{m_e Z^4 e^8}{\hbar^4 c^2} \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{n^3 L(L+1/2)(L+1)} \quad (23.9)$$

Эта формула справедлива для состояний с $L \neq 0$.

Сверхтонкая структура. Подобно электрону, ядро обладает собственным магнитным моментом. Магнитные моменты ядер принято выражать в ядерных магнетонах, то есть в единицах

$$\frac{e\hbar}{2m_p c} = \left(\frac{m_e}{m_p} \right) \mu_0. \quad (23.10)$$

Напомним, что здесь m_p — масса протона, а μ_0 — магнетон Бора. В этих единицах магнитный момент протона равен

$$\mu_p = g_l l + g_s s; \quad g_l = 1, \quad g_s = 5.58. \quad (23.11)$$

Магнитный момент ядра также задаётся через гиромангнитное отношение

$$\mu = gI, \quad (23.12)$$

где I — собственный момент, или спин ядра.

Взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра приводит к тому, что сохраняющейся величиной является полный момент атома, то есть сумма

$$F = I + j, \quad (23.13)$$

а не каждое слагаемое в отдельности. В результате уровень с моментом j расщепляется на ряд компонент, каждая из которых соответствует определённому значению полного момента атома. Это расщепление носит название *сверхтонкого*. Оно значительно меньше спин–орбитального взаимодействия, пропорционально отношению масс электрона и ядра. Так, сверхтонкое расщепление основного состояния атома водорода соответствует частоте перехода $\nu = 1420$ Мгц, или длине волны $\lambda = 21$ см. Это излучение было предсказано ван де Хюлстом в 1945 году. А в 1951 году оно было открыто в эксперименте Юэна – Перселла.

§ 24. Лэмбовский сдвиг

В основе теории лэмбовского сдвига лежит понятие физического вакуума — низшего энергетического состояния квантованных полей, характеризующегося отсутствием каких–либо реальных частиц. Частицы как бы пребывают в виртуальном состоянии. Нулевые колебания вакуума проявляются только при взаимодействии с реальными частицами. Например, спонтанное излучение можно интерпретировать как превращение виртуального фотона в реальный квант света при переходе возбуждённого атома в основное состояние. И наоборот, поглощение излучения означает переход фотона в виртуальное состояние. Существует также электрон–позитронный вакуум, откуда возникают реальные частицы при рождении электрон–позитронных пар. Обратный процесс - аннигиляция электрона и позитрона - соответствует их переходу в виртуальное состояние. Теоретическое обоснование лэмбовского сдвига в 1949 г. дал Бёте. Мы остановимся на упрощённом рассмотрении эффекта, ограничившись вкладом нулевых колебаний электромагнитного поля.

Электромагнитному вакууму соответствует нулевая энергия осцилляторов $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$. В основном состоянии при $n = 0$ имеют место вакуумные, или нулевые флуктуации. Флуктуации электромагнитного вакуума имеют хаотический характер, поэтому средняя напряжённость их электрического поля равна нулю. Но средний квадрат амплитуды напряженности поля отличен от нуля, и именно с этим обстоятельством связан лэмбовский сдвиг.

Флуктуации вакуума вызывают «дрожания» электрона, которые описываются вектором ξ . Эти дополнительные перемещения значительно меньше расстояния до ядра:

$$\xi \ll r. \quad (24.1)$$

Так как электрон находится в поле ядра, то его дополнительные перемещения вызывают изменения кулоновского потенциала φ . В силу (24.1) изменение потенциала относительно невелико, и мы можем применить разложение в ряд Тейлора по малому параметру ξ . Введём обозначения x_1, x_2, x_3 для координат x, y, z радиус-вектора r . Аналогичным образом обозначим компоненты ξ_1, ξ_2, ξ_3 смещения ξ . Тогда

$$\varphi(\mathbf{r}+\xi) - \varphi(\mathbf{r}) = \xi_i \partial\varphi/\partial x_i + 1/2 \xi_i \xi_j \partial^2\varphi/\partial x_i \partial x_j + \dots \quad (24.2)$$

Здесь по повторяющимся индексам выполняется суммирование. Усредним изменение потенциала по угловым переменным, учитывая хаотичный характер «дрожания» электрона. Хаотичность означает, что в среднем электрон не меняет своего положения

$$\langle \xi_i \rangle = 0, \quad (24.3)$$

смещения по разным направлениям статистически независимы,

$$\langle \xi_i \xi_j \rangle = \langle \xi_i \rangle \cdot \langle \xi_j \rangle = 0 \quad (24.4)$$

и их средние значения одинаковы:

$$\langle \xi_x^2 \rangle = \langle \xi_y^2 \rangle = \langle \xi_z^2 \rangle. \quad (24.5)$$

Три формулы (24.3, 24.4, 24.5) имеют компактную форму записи:

$$\langle \xi_i \xi_j \rangle = 1/3 \langle \xi^2 \rangle \delta_{ij}, \quad (24.6)$$

где

$$\langle \xi^2 \rangle = \langle \xi_x^2 \rangle + \langle \xi_y^2 \rangle + \langle \xi_z^2 \rangle. \quad (24.7)$$

Тогда (24.2) перепишем:

$$\langle \varphi(\mathbf{r} + \xi) - \varphi(\mathbf{r}) \rangle = 1/6 \langle \xi^2 \rangle \cdot \sum_{i=1,2,3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i^2}. \quad (24.8)$$

Сумма в правой части является оператором Лапласа. Поэтому с помощью уравнения Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho \quad (24.9)$$

её можно выразить через плотность ρ зарядов, создающих поле с потенциалом φ . В данном случае поле создаётся ядром. Поэтому весь заряд,

определяющий электростатический потенциал, сосредоточен в начале координат:

$$\rho = Ze\delta(\mathbf{r}). \quad (24.10)$$

Энергия электрона в поле с потенциалом φ равна

$$U = -e\varphi. \quad (24.11)$$

Среднее значение изменения энергии электрона:

$$\Delta\langle U \rangle = \langle U(\mathbf{r} + \xi) - U(\mathbf{r}) \rangle = \frac{2\pi}{3} \langle \xi^2 \rangle \delta(\mathbf{r}) Ze^2. \quad (24.12)$$

Величину $\langle \xi^2 \rangle$ найдём из уравнения движения электрона в поле нулевых колебаний.

$$m_e \ddot{\xi} = e\mathcal{E}. \quad (24.13)$$

Здесь \mathcal{E} — напряжённость электрического поля электромагнитного вакуума. Перепишем последнее уравнение для Фурье–компонент смещения и поля:

$$\xi = \sum_{\omega_k} \xi_k e^{-i\omega_k t}, \quad \mathcal{E} = \sum_{\omega_k} \mathcal{E}_k e^{-i\omega_k t}, \quad (24.14)$$

где ω_k — частоты мод колебаний. Для Фурье–компонент уравнение (24.13) превращается в алгебраическое с простым решением:

$$\xi_k = -\frac{e\mathcal{E}_k}{m_e \omega_k^2}, \quad \langle \xi_k^2 \rangle = \frac{e^2}{m_e^2 \omega_k^4} \langle \mathcal{E}_k^2 \rangle. \quad (24.15)$$

Теперь найдём Фурье–компоненты поля волны. Посредством ΔN_k обозначим число колебаний в узком интервале волновых чисел от k до $k + \Delta k$. Оно совпадает с числом колебаний ΔN_ω в интервале частот от ω до $\omega + \Delta\omega$, если частота и волновое число связаны известным дисперсионным уравнением $\omega = kc$.

$$\Delta N_k = \Delta N_\omega = \frac{\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} V = \frac{k^2 \Delta k}{\pi^2} V. \quad (24.16)$$

Внутри диапазона волновых чисел Δk сосредоточена энергия

колебаний поля, равная

$$E_k = \frac{1}{2} \hbar \omega_k \Delta N_k \quad (24.17)$$

С другой стороны, эта же энергия определяется Фурье–компонентой напряжённости поля:

$$E_k = \frac{\langle \mathcal{E}_k^2 \rangle}{4\pi} V. \quad (24.18)$$

Приравняв друг другу левые части (24.17) и (24.18), получим:

$$\langle \mathcal{E}_k^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \hbar \omega_k k^2 \Delta k, \quad (24.19)$$

откуда, согласно (24.15), следует выражение для среднего значения квадрата смещения:

$$\langle \xi_k^2 \rangle = \frac{e^2 \hbar}{m_e^2 \omega_k^3} k^2 \Delta k = \frac{2}{\pi} \frac{e^2 \hbar}{m_e^2 c^3} \frac{\Delta \omega_k}{\omega_k}. \quad (24.20)$$

Просуммируем (24.20) по модам колебаний:

$$\langle \xi^2 \rangle = \sum_{\omega_k} \langle \xi_k^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \frac{e^2 \hbar}{m_e^2 c^3} \sum_{\omega_k} \frac{\Delta \omega_k}{\omega_k}. \quad (24.21)$$

Заменим суммирование интегрированием и вычислим определённый интеграл с нижним пределом ω_1 и верхним ω_2 :

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \frac{e^2 \hbar}{m_e^2 c^3} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{e^2 \hbar}{m_e^2 c^3} \ln \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right). \quad (24.22)$$

Полученный интеграл имеет логарифмическую расходимость на нижнем и верхнем пределах. Нижний предел ω_1 выберем из условия резонанса электрона и волны:

$$\hbar \omega_1 = 2 \cdot Z^2 R_y. \quad (24.23)$$

Действительно, рассматриваемая модель предполагает, что можно пренебречь скоростью движения электрона в кулоновском поле ядра по сравнению со скоростью его «вибрации» в поле нулевых колебаний. Это предположение не выполняется для колебаний, частота которых меньше

частоты обращения электрона по орбите $\sim Z^2 Ry/\hbar$. Выбор множителя «2» в правой части (24.23) обсудим ниже.

Вибрация релятивистского электрона значительно ослаблена вследствие значительного увеличения его массы. Поэтому верхнюю границу частоты ω_2 можно выразить через энергию покоя электрона:

$$\hbar\omega_2 = m_e c^2 = Ry/\alpha^2. \quad (24.24)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры (c — скорость света) Подставив (24.23, 24.24) в (24.22), получим:

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{e^2 \hbar}{m_e^2 c^3} \ln\left(\frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right) = \frac{2}{\pi} \alpha^3 a_0^2 \ln\left(\frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right). \quad (24.25)$$

В результате выбора множителя «2» в формуле (24.23) аргумент логарифма в (24.22) совпал с результатом точного расчёта, выполненного Бёте по рецептам квантовой электродинамики. Отметим, что ошибка в два–три раза при вычислении отношения ω_2/ω_1 не меняет существенно величины логарифма. Конечно, это справедливо только до тех пор, пока это отношение достаточно велико. Например, в случае атома водорода ($Z=1$) оно превосходит 10^4 . Поэтому увеличение аргумента в два раза приводит к изменению логарифма всего на 6%.

С точностью до множителя $\sqrt{\frac{2}{\pi} \ln\left(\frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right)}$ численное значение $\langle \xi^2 \rangle^{1/2}$ — размера области, занятой «дрожющим» электроном, есть среднее геометрическое классического радиуса электрона и его комптоновской длины волны:

$$\sqrt{\langle \xi^2 \rangle} \sim \sqrt{r_e \lambda_c}. \quad (24.26)$$

Подставив (24.25) в (24.12), получим поправку к потенциальной энергии электрона:

$$\Delta \langle U \rangle = \frac{4}{3} \alpha^3 a_0^2 Z e^2 \delta(\mathbf{r}) \ln\left(\frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right). \quad (24.27)$$

Поправка энергетического уровня ΔE_{nl}^L получается путём усреднения (24.19) по состояниям электрона.

$$\Delta E_{nl}^L = \langle \Delta U_{nl} \rangle = \int \Delta U \cdot |\psi_{nl}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \frac{4}{3} \alpha^3 a_0^2 Z e^2 \ln\left(\frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right) \cdot \int |\psi_{nl}(\mathbf{r})|^2 \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (24.28)$$

Используя свойство δ -функции:

$$\int f(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = f(0), \quad (24.29)$$

после интегрирования (24.28) получим:

$$\Delta E_{nl}^L = \frac{4}{3} \alpha^3 a_0^2 Z e^2 \ln\left(\frac{2}{Z^2 \alpha^2}\right) \cdot |\psi_{nl}(0)|^2. \quad (24.30)$$

Волновая функция электрона, находящегося в кулоновском поле, в начале координат отлична от нуля только для s -состояний. Окончательно получим:

$$\Delta E_{n0}^L = \frac{8}{3\pi} \frac{\alpha^3 Z^4}{n^3} \ln\left(\frac{1}{Z^2 \alpha^2}\right) \text{Ry}. \quad (24.31)$$

Приведём для справки более точное выражение, которое получается в квантовой электродинамике:

$$\Delta E_{n0}^L = \frac{8}{3\pi} \frac{\alpha^3 Z^4}{n^3} \text{Ry} \left[\ln\left(\frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right) + \frac{19}{30} - B_n \right]. \quad (24.32)$$

Коэффициенты B_n приведены в таблице.

n	1	2	3	4	∞
B_n	2.984	2.812	2.768	2.750	2.721

Современный уровень развития квантовой электродинамики позволяет с большой точностью рассчитать сдвиги уровней. Так, теоретическое значение частоты перехода $2^2s_{1/2} \rightarrow 2^2p_{1/2}$

$$\Delta\nu_{\text{теор.}} = 1057.87(2) \text{ МГц}$$

лишь в шестом знаке отличается от результата измерения:

$$\Delta\nu_{\text{эксп.}} = 1057.86(2) \text{ МГц.}$$

ГЛАВА 5 АТОМ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

§ 25. Эффект Зеемана

Если поместить вещество, которое излучает или поглощает свет, во внешнее магнитное поле, то возникают важные оптические явления: изменяются спектры испускания и поглощения вещества, поляризационные характеристики света, скорость его распространения и т. д. В спектрах испускания и поглощения появляется расщепление спектральных линий на несколько компонент, которое получило название эффекта Зеемана. В зависимости от числа расщепленных линий различают *простой (нормальный)* и *сложный (аномальный) эффекты Зеемана*. Картина расщепления спектральных линий при наблюдении вдоль направления внешнего магнитного поля называется продольным эффектом Зеемана, а для направления, перпендикулярного полю, — поперечным.

При отсутствии внешнего магнитного поля электроны в атомах участвуют в орбитальном движении по замкнутым орбитам вокруг ядра и одновременно совершают вращение вокруг собственной оси (спин электрона). Таким образом, электроны в атомах обладают орбитальным механическим моментом \vec{L} и собственным спиновым моментом \vec{S} . Соответственно электронам в атоме присущи магнитные моменты орбитального и спинового моментов движения. Наличие спина электрона в атомах приводит к так называемой тонкой (мультиплетной) структуре их спектральных линий, а у атомов, помещенных в магнитное поле, — к сложному эффекту Зеемана. Спины отдельных электронов в атоме могут быть ориентированы либо параллельно, либо антипараллельно друг к другу. Если все спиновые моменты скомпенсированы, то суммарный спиновый момент \vec{S} электронной оболочки атома равен нулю. Наблюдаемое при этом расщепление спектральных линий во внешнем магнитном поле называется простым эффектом Зеемана.

Электронная теория Лоренца. В случае простого эффекта Зеемана число компонент расщепления, смещение частот спектральных линий и характер поляризации излучения достаточно полно объясняются с помощью классической электронной теории Лоренца. В теории излучение монохроматического света рассматривается как результат движения электрона по простому гармоническому закону, т. е. под действием квазиупругой силы, а изменение излучения под действием магнитного поля — как следствие изменения характера движения электрона из-за появления добавочной силы магнитного воздействия на движущийся электрон.

Рассмотрение простого эффекта Зеемана в классической электродинамике основывается на разложении орбитального движения электрона на два линейных гармонических колебания по двум взаимно

перпендикулярным направлениям, т. е. со сдвигам фаз на $\pi/2$, частотой ν_0 и амплитудой E_0 (рис. 24), из которых первое \vec{E}_l совершается вдоль налагаемого внешнего магнитного поля \vec{H} , а другое \vec{E}_t — перпендикулярно полю \vec{H} . В свою очередь, компоненту \vec{E}_t можно рассматривать как результат двух равномерных и противоположно направленных круговых движений с одинаковым радиусом $r = E_0/2$ и частотой ν_0 в плоскости, перпендикулярной направлению индукции магнитного поля \vec{H} .

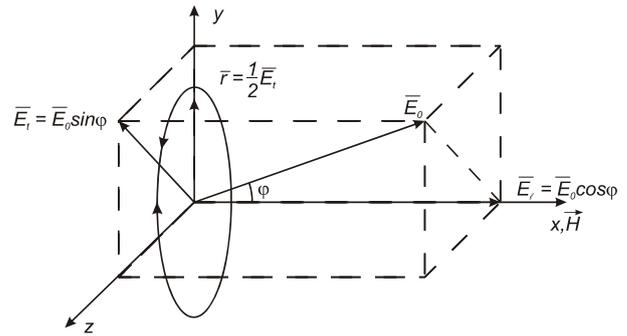


рис. 24

При наложении внешнего магнитного поля на движущийся электрон действует добавочная сила Лоренца, равная

$$\vec{F}_L = -e[\vec{v}\vec{B}], \quad (25.1)$$

где e — заряд электрона, v — скорость его движения; $\vec{B} = \mu_0\vec{H}$ — магнитная индукция. Действие магнитного поля на продольную компоненту \vec{E}_l отсутствует, поэтому гармоническое колебание вдоль поля остается неизменным и сохраняет первоначальную частоту ν_0 . Действие же магнитного поля \vec{H} на круговое движение в плоскости, перпендикулярной \vec{H} , будет приводить при постоянном радиусе орбиты к изменению скорости вращения электрона.

Условие механической устойчивости атома в отсутствие внешнего магнитного поля примет вид

$$m_e\omega_0^2 r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (25.2)$$

где ω_0 — круговая частота электрона в отсутствие магнитного поля. При наложении магнитного поля центростремительная сила для круговых движений изменится вследствие добавления силы Лоренца, и условия механической устойчивости атома, соответственно, для правого и левого круга примут вид

$$\begin{aligned} m_e\omega_{\text{п}}^2 r &= m_e\omega_0^2 r + ev_{\text{п}}B, \\ m_e\omega_{\text{л}}^2 r &= m_e\omega_0^2 r - ev_{\text{л}}B, \end{aligned} \quad (25.3)$$

где $\omega_{\text{п}}$ и $\omega_{\text{л}}$ — круговые частоты электрона для правого и левого

круговых движений при наложении магнитного поля.

Линейные скорости движения электрона, соответственно, $v_{\parallel} = \omega_{\parallel} r$ и $v_{\perp} = \omega_{\perp} r$, поэтому уравнения (3) запишем как

$$\begin{aligned}\omega_{\parallel}^2 - \frac{eB}{m_e} \omega_{\parallel} - \omega_0^2 &= 0, \\ \omega_{\perp}^2 + \frac{eB}{m_e} \omega_{\perp} - \omega_0^2 &= 0.\end{aligned}\tag{25.4}$$

Их решения имеют вид

$$\begin{aligned}\omega_{\parallel} &= \frac{eB}{2m_e} \pm \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{eB}{2m_e \omega_0}\right)^2}, \\ \omega_{\perp} &= -\frac{eB}{2m_e} \pm \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{eB}{2m_e \omega_0}\right)^2}.\end{aligned}\tag{25.5}$$

Величина $e/2m_e = 8,8 \cdot 10^6$ (в системе СИ), $eB/2m_e = 8,8 \cdot 10^6 \cdot B \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при полях напряженности $H \sim 10^5 \text{ Э}$. Между тем ω_0 для спектральных линий, лежащих в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, имеет порядок величины 10^{15} с^{-1} . Следовательно, выполняется условие $eB/m_e \sim \omega_0$. Пренебрегая под радикалом членом $(eB/2m_e \omega_0)^2$ по сравнению с 1, из четырех решений для линейных частот излучения ν_{\parallel} и ν_{\perp} имеем

$$\begin{aligned}\nu_{\parallel} &= \nu_0 + \frac{1}{4\pi} \left(\frac{e}{m_e}\right) B, \\ \nu_{\perp} &= \nu_0 - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{e}{m_e}\right) B.\end{aligned}\tag{25.6}$$

Из электродинамики известно, что движущийся по орбите электрон в атоме можно рассматривать как диполь - гармонический осциллятор. Такой диполь, осциллирующий с определенной частотой, представляет собой источник монохроматического излучения той же частоты. Если в отсутствие магнитного поля спектральный аппарат независимо от направления наблюдения в спектрах испускания или поглощения обнаруживает несмещенную неполяризованную спектральную линию частоты ν_0 , то при наложении магнитного поля движение становится сложным. Соответственно, будет сложным и спектр излучения электрона: его можно представить как совокупность трех монохроматических волн различной частоты: $(\nu_0 - \Delta\nu)$, ν_0 , $(\nu_0 + \Delta\nu)$ в различных состояниях поляризации. Внешнее магнитное поле изменяет характер поляризации излучения.

В магнитном поле \vec{H} при наблюдении в направлении, перпендикулярном полю (поперечный эффект Зеемана), в спектрах излучения и поглощения спектральный аппарат обнаруживает триплет - три

линейно поляризованные спектральные линии: несмещенную спектральную линию первоначальной частоты ν_0 с электрическим вектором \vec{E}_l , направленным вдоль магнитного поля \vec{H} , и две смещенные спектральные линии с частотами $(\nu_0 - \Delta\nu)$, $(\nu_0 + \Delta\nu)$ и электрическим вектором \vec{E}_t , перпендикулярным магнитному полю \vec{H} . Расстояние между компонентами

$$\Delta\nu_L = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{e}{m_e} \right) \frac{H}{\varepsilon_0 c^2} . \quad (25.7)$$

При наблюдении вдоль магнитного поля (продольный эффект Зеемана) в спектрах испускания и поглощения спектральный аппарат обнаруживает дублет - две симметрично смещенные спектральные линии с частотами $(\nu_0 - \Delta\nu)$, $(\nu_0 + \Delta\nu)$ и с расстоянием между компонентами

$$2\Delta\nu_L = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e}{m_e} \right) \frac{H}{\varepsilon_0 c^2} . \quad (25.8)$$

Обе линии оказываются поляризованными по кругу, причем спектральная линия с частотой $(\nu_0 - \Delta\nu)$, смещенная в красную сторону (красная компонента), поляризована по левому кругу, а линия с частотой $(\nu_0 + \Delta\nu)$, смещенная в фиолетовую сторону (фиолетовая компонента), — по правому кругу. При продольном наблюдении несмещенная спектральная линия отсутствует, так как из законов электродинамики следует, что осциллирующий диполь в направлении своей оси, совпадающем в данном случае с направлением внешнего магнитного поля \vec{H} , света не излучает.

В шкале длин волн величина расщепления спектральных линий в магнитном поле выражается формулой

$$\Delta\lambda = \pm \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{e}{m_e} \right) \lambda^2 B = \pm \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 c^3} \left(\frac{e}{m_e} \right) \lambda^2 B . \quad (25.9)$$

Компонента магнитного расщепления с направлением колебаний электрического вектора \vec{E} вдоль направления силовых линий магнитного поля \vec{H} называется π (параллельно)-компонентой, а компоненты с направлением колебаний \vec{E} , перпендикулярным магнитному полю \vec{H} , — σ (перпендикулярно)-компонентами. По интенсивности π -компонента в 2 раза сильнее, чем каждая из σ -компонент.

Объясняемый электронной теорией Лоренца простой эффект Зеемана наблюдается лишь для одиночных, или «синглетных», спектральных линий.

Сложный эффект Зеемана. Магнитное расщепление большинства отдельных спектральных линий мультиплетов (дублетов, триплетов и т.д.) в

слабых магнитных полях имеет сложный характер. Наблюдаемый эффект в этом случае называется сложным (аномальным) эффектом Зеемана. При этом в сильных магнитных полях сложное расщепление упрощается и отмечается простое расщепление Зеемана (так называемый *эффект Пашена-Бака*). Сложный эффект подчиняется следующим двум эмпирическим законам.

Закон Рунге утверждает, что для сложного эффекта Зеемана расстояния между компонентами магнитного расщепления являются рациональными дробями от нормального лоренцевского расщепления $\Delta\nu_L$, отнесенного к тому же магнитному полю:

$$\Delta\nu = \frac{q}{r} \frac{eH}{4\pi\epsilon_0 m_e} = \frac{q}{r} \Delta\nu_L, \quad (25.10)$$

где q и r — небольшие числа — *коэффициенты Рунге*. Для данного типа расщепления для всех компонент может быть подобран общий рунговский знаменатель r . Отступления от закона Рунге всегда связаны с узостью мультиплетной структуры по сравнению с величиной магнитного расщепления спектральных линий, либо с отступлением от нормальной LS -связи между орбитальным и спиновым моментами атома.

Закон Престона утверждает, что спектральные линии, имеющие один и тот же сериальный символ, дают одинаковый тип магнитного расщепления независимо от значения главного квантового числа n . Согласно закону Престона, например, все составляющие главных и вторых побочных серий дублетов, обозначенные символом ${}^2S_{1/2} {}^2P_{1/2}$, имеют один и тот же тип расщепления независимо от значения главных квантовых чисел и от того, у какого элемента они встречаются. То же относится ко второй составляющей этих дублетов ${}^2S_{1/2} {}^2P_{3/2}$, составляющих триплет ${}^3S_1 {}^3P_0$, ${}^3S_1 {}^3P_1$, ${}^3S_1 {}^3P_2$ и т. д. Отступления от закона Престона снова связаны с узостью мультиплетной структуры (по сравнению с величиной магнитного расщепления), либо с отступлением от LS -связи между моментами \vec{L} и \vec{S} . Законы Рунге и Престона имеют место в слабых магнитных полях для мультиплетов, для которых выполняются нормальная LS -связь.

Сложный эффект Зеемана в квантовой теории объясняется существованием спина электрона. Причиной зеемановского расщепления уровней энергии является то, что магнитные моменты могут ориентироваться различным способом по отношению к внешнему магнитному полю \vec{H} .

Дополнительная энергия в магнитном поле любой атомной системы, обладающей магнитным моментом, зависит от ориентации рассматриваемого момента по отношению к выделенному направлению, к внешнему магнитному полю, а именно от величины проекции этого магнитного момента на направление внешнего магнитного поля. Проекция μ_z магнитного момента $\vec{\mu}_J$ пропорциональна проекции J_z механического момента \vec{J} и

квантуется вместе с ней согласно формуле

$$\mu_z = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} = g_J \mu_B M_J, \quad (25.11)$$

где M_J — магнитное квантовое число, $\mu_B = eh/4\pi m_e$ — магнетон Бора. В результате этого каждому значению проекции момента количества движения соответствует определенное значение проекции магнитного момента и свое значение дополнительной энергии атома в магнитном поле. В соответствии с $(2J+1)$, возможными значениями магнитного квантового числа $M_J: J, J-1, \dots, 0, \dots, -J$ проекции J_z механического момента \vec{J} кратность вырождения $g = (2J+1)$ определяет число подуровней атома в магнитном поле.

Дополнительная энергия атома, согласно известной формуле для энергии магнита в магнитном поле:

$$\Delta E = -(\vec{\mu} \cdot \vec{H}) = -\mu H \cos(\vec{\mu}, \vec{H}) = -\mu_z H, \quad (25.12)$$

где $\mu_z = \mu \cos(\vec{\mu}, \vec{H})$ — проекция магнитного момента $\vec{\mu}_J$ на направление поля, принятое за направление оси и являющегося в рассматриваемом случае выделенным направлением.

Проекция μ_z магнитного момента $\vec{\mu}_J$ на направление поля \vec{H} принимает значение, определяемое формулой (25.11), поэтому для добавочной энергии при слабом внешнем магнитном поле

$$\Delta E = -g_J \mu_B M_J, \quad (25.13)$$

где g_J — множитель (g-фактор) Ланде, или фактор спектроскопического расщепления электронной оболочки атома.

Линейная формула (25.13), определяющая линейную зависимость ΔE от B для зеемановского расщепления, справедлива лишь для отдельного уровня энергии E_i , далеко отстоящего от других уровней E_k , что означает: что расстояние до соседних уровней много больше величины $\Delta v_L = \mu_B H \sim (E_k - E_i) = \Delta v_i$. Поле, удовлетворяющее этому условию, называется слабым. Таким образом, под слабым магнитным полем подразумевается поле, вызывающее магнитное расщепление Δv_L , узкое по сравнению с шириной Δv_i между компонентами естественного расщепления спектральных линий. В отличие от этого поле, для которого выполняется условие $\Delta v_L = \mu_B H \sim (E_k - E_i) = \Delta v_i$, называется сильным. Очевидно, понятие сильного и слабого поля — относительные, поскольку зависят от величины расстояния между соседними уровнями при отсутствии магнитного поля.

Следует подчеркнуть, что величина магнитного расщепления при

данной напряженности внешнего магнитного поля зависит от квантовых чисел J , L и S и не зависит от главного квантового числа n . В этом и сказывается влияние спина электрона.

Картина зеемановского расщепления заданной спектральной линии определяется расщеплением комбинирующих уровней и правилами отбора для магнитного квантового числа. Для дипольного излучения эти правила принимают вид

$$\Delta M_J = M_1 - M_2 = 0, \pm 1, \quad (25.15)$$

где M_1 и M_2 — магнитные квантовые числа комбинирующих уровней. Отсюда видно, что при переходе проекция J_z механического момента \vec{J} либо остается неизменной ($\Delta M_J = 0$), либо меняется на $\Delta M_J = \pm 1$.

В соответствии с правилами отбора (25.15), при переходах между подуровнями двух комбинируемых уровней получаются два типа составляющих: при $\Delta M_J = 0$ возникают π -составляющие, а при $\Delta M_J = \pm 1$ — σ -составляющие. Группа π -составляющих ($\Delta M_J = 0$) соответствует переходу $M_J \rightarrow M_J$ ($M_1 = M_2$). Группа левых σ -составляющих соответствует переходу $M_J - 1 \rightarrow M_J$ ($\Delta M_J = -1$). Правая группа σ -составляющих отвечает переходу $M_J + 1 \rightarrow M_J$ ($\Delta M_J = +1$).

Группа π -составляющих и две группы σ -составляющих ($\Delta M_J = -1$ и $\Delta M_J = +1$) отличаются поляризацией. Оказывается, что π -составляющие, соответствующие переходам без изменения магнитного квантового числа M_J (параллельные составляющие), поляризованы линейно, т.е. соответствуют линейным колебаниям излучающего диполя, параллельным направлению внешнего магнитного поля; σ -составляющие, соответствующие переходам с изменением магнитного квантового числа $\Delta M_J = \pm 1$ (перпендикулярные составляющие), поляризованы по кругу, т.е. соответствуют круговым колебаниям излучающего диполя в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля \vec{H} . При этом для $\Delta M_J = +1$ направление вращения связано с направлением магнитного поля как для правого винта, а для $\Delta M_J = -1$ — как для левого винта. При наблюдении вдоль направления внешнего магнитного поля π -составляющие отсутствуют, и наблюдаются только σ -составляющие двух типов, поляризованные по кругу в противоположных направлениях (продольный эффект Зеемана). При наблюдении перпендикулярно направлению внешнего магнитного поля π - и σ -составляющие поляризованы линейно, но во взаимно перпендикулярных плоскостях (поперечный эффект Зеемана). Для π -составляющих направление колебаний электрического вектора электромагнитной волны совпадает с направлением внешнего магнитного поля \vec{H} , для σ -составляющих оно

перпендикулярно этому направлению.

Расположение составляющих в картине расщепления зависит от соотношения между множителями g_J комбинирующих уровней. Чем меньше разница между этими множителями, тем теснее расположены составляющие каждой группы.

Согласно формуле (25.13) и правилам отбора (25.15) получаем величины расщепления для следующих переходов:

$$\begin{aligned}\Delta E_{M,M} &= (g_1 - g_2)\mu_B H M_J \text{ — для } M_1 = M_2 = M_J \text{ } (\Delta M_J = 0), \\ \Delta E_{M+1,M} &= [(g_1 - g_2)M_J + g_1]\mu_B H \text{ — для } M_J + 1 \rightarrow M_J \text{ } (\Delta M_J = +1), \\ \Delta E_{M-1,M} &= [(g_1 - g_2)M_J - g_1]\mu_B H \text{ — для } M_J - 1 \rightarrow M_J \text{ } (\Delta M_J = -1).\end{aligned}$$

π -составляющие расположены симметрично относительно первоначального положения нерасщепленной линии, σ -составляющие каждой группы — симметрично относительно смещенных положений $\pm g_J \mu_B B$. Расстояния между соседними составляющими внутри каждой группы одинаковы и равны $(g_1 - g_2)\mu_B B$, т.е. действительно меньше, чем разность $(g_1 - g_2)$.

В общем случае величины расщепления определяются по правилам частот следующих образом:

$$h\nu = E_1 - E_2 = E_0^1 - E_0^2 + (\Delta E_1 - \Delta E_2) = h\nu_0 + \mu_B H (M_{J_1} g_1 - M_{J_2} g_2), \quad (25.16)$$

отсюда, для величины расщепления спектральных линий имеем

$$\Delta\nu = \frac{eH}{4\pi m_e \epsilon_0 c^2} (M_{J_1} g_1 - M_{J_2} g_2), \quad (25.17)$$

где магнитное квантовое число M_J удовлетворяет правилам отбора (25.15).

В длинах волн и волновых числах, соответственно, имеем

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \frac{e\lambda^2 H}{4\pi m_e \epsilon_0 c^3} (M_{J_1} g_1 - M_{J_2} g_2), \\ \Delta\tilde{\nu} &= \frac{eH}{4\pi m_e \epsilon_0 c^3} (M_{J_1} g_1 - M_{J_2} g_2).\end{aligned} \quad (25.18)$$

Все квантовые числа принимают целые и полуцелые значения, поэтому $q/r = (M_{J_2} g_1 - M_{J_2} g_2)$ есть рациональная дробь (правило Рунге). Аналогично обосновывается и правило Престона: величины M_J и g_J определяются теми же квантовыми числами J, L, S , которые характеризуют спектральные термы

и не зависят от главного квантового числа n .

Формула (25.17) позволяет по экспериментально измеренным значениям $\Delta\nu$ и H спектроскопическим методом определить удельный заряд электрона. Зеемановское расщепление спектральных линий в магнитном поле используется для измерения напряженности магнитного поля бесконтактным спектроскопическим методом по измеренным значениям $\Delta\nu$ и e/m_e в исследованиях по высокотемпературной плазме и в астрофизике. Спектроскопический метод измерения напряженности магнитного поля целесообразен тогда, когда хорошо известные зондовые измерения величины магнитного поля малоэффективны и ограничены из-за сильных взаимодействий высокотемпературной плазмы с окружающей средой. Следует отметить, что классическая электронная теория хорошо объясняет простой эффект Зеемана, но не дает объяснения сложного эффекта Зеемана.

Наряду с числом компонент и их расположением для сложного эффекта Зеемана также является характерным определенное распределение относительных интенсивностей π - и σ -составляющих с различными M_J при заданных значениях квантовых чисел J комбинирующих уровней. Это распределение не зависит от типа связи. Относительные интенсивности подчиняются следующим закономерностям.

Интенсивности симметрично расположенных в картине расщепления составляющих M_J одинаковы: при замене M_J на $-M_J$ формулы строки $M_J \rightarrow M_J$ переходят сами в себя (π -составляющие), формулы строки $(M_J + 1) \rightarrow M_J$ переходят в формулы строки $(M_J - 1) \rightarrow M_J$, и наоборот (σ -составляющие). Поэтому картина расщепления симметрична не только в отношении расположения составляющих, но и в отношении распределения интенсивностей.

При продольном наблюдении интенсивность σ -составляющих вдвое больше, чем при поперечном наблюдении. Это связано с тем, что при продольном наблюдении получается круговая поляризация и нужно учитывать поперечные колебания вдоль обеих осей x и y , а при поперечном наблюдении отмечается линейная поляризация, соответствующая колебанию вдоль оси, перпендикулярной направлению наблюдения, и нужно учитывать лишь это колебание.

Полная интенсивность всех π -составляющих равна полной интенсивности всех σ -составляющих. Абсолютная интенсивность σ -составляющих при наблюдении поперек поля вдвое меньше интенсивности σ -составляющих при наблюдении вдоль поля; π -составляющая при наблюдении вдоль поля отсутствует.

§ 26. Эффект Штарка

Расщепление спектральных линий в электрическом поле было открыто Штарком в 1913 г. До сих пор оно изучено слабее, чем эффект Зеемана ввиду экспериментальных трудностей, встречающихся при попытках создать интенсивное электрическое поле в пространстве, заполненном светящимся газом. До появления квантовой теории Бора эффект Штарка вообще оставался необъясненным. Классическая электронная теория приводит к выводу, что спектральные линии могут во внешнем электрическом поле лишь смещаться, но не расщепляться.

С точки зрения теории Бора, орбита электрона испытывает под влиянием внешнего поля возмущение. Теория в первую очередь распространяется на водород и водородоподобные ионы. Атом, состоящий из ядра и одного электрона, вращающегося вокруг него по эллиптической орбите, в среднем по времени аналогичен диполю. Если внешнее поле напряженности E направлено по оси Oz , то потенциальная энергия электрона в этом поле получит приращение

$$\Delta W = eEz, \quad (26.1)$$

а в среднем по времени

$$\langle \Delta W \rangle = eE \langle z \rangle. \quad (26.2)$$

По теории возмущений это среднее по времени значение дает изменение полной энергии атома под влиянием внешнего электрического поля. Для эллиптической орбиты, не лежащей в плоскости, перпендикулярной к направлению поля E , величина $\langle z \rangle$ отлична от нуля и равна

$$\langle z \rangle = \frac{3}{2} a \varepsilon \cos \varphi, \quad (26.3)$$

где a - большая полуось орбиты с данным главным квантовым числом n , ε - ее эксцентриситет, φ - угол между направлением большой оси и направлением поля. Величина $\langle z \rangle$ определяет расстояние «электрического центра тяжести» A системы от ядра; A лежит на большой оси орбиты (рис. 25). Возмущение орбиты носит такой характер, что в первом приближении большая полуось a остается неизменной, и лишь центр тяжести A производит в плоскости, перпендикулярной к направлению поля, гармоническое эллиптическое колебание с частотой

$$\omega_E = \frac{3}{2} \frac{eE}{n\hbar} a. \quad (26.4)$$

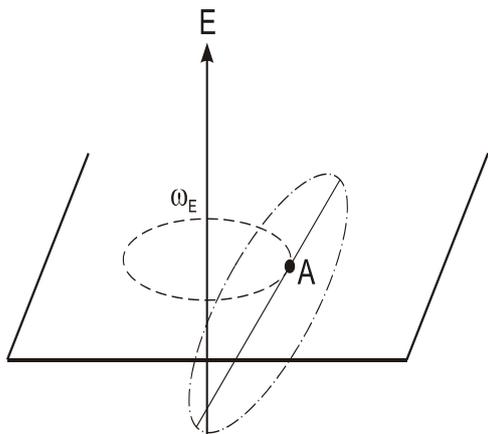


рис. 25

По Бору, если добавочное возмущение носит чисто периодический характер, то энергия возмущения является целым кратным от $\hbar\omega$, где ω - частота этого возмущения. Таким образом, в данном случае имеем:

$$\langle \Delta W \rangle = k\omega\hbar,$$

где k —некоторое новое квантовое число. Сравнивая это выражение с формулами (26.1), (26.2) и (26.3), имеем

$$\langle \Delta W \rangle = eE \frac{3}{2} a \varepsilon \cos \varphi = \frac{3}{2} eEk \frac{a}{n}, \quad (26.5)$$

или, подставляя сюда вместо a значение радиуса орбиты по модели Бора (17.10), имеем

$$\langle \Delta W \rangle = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m_e e Z} Enk \quad (26.6)$$

Как видно, в рассматриваемом приближении $\langle \Delta W \rangle \propto E$, т. е. эффект Штарка носит линейный характер. Заметим, что

$$\varepsilon \cos \varphi = \frac{k}{n} \quad (26.7)$$

Таким образом, выражение $\varepsilon \cos \varphi$ сохраняет во время движения постоянное значение. Так как $|\varepsilon \cos \varphi| \leq 1$, то $|k| \leq n$. При $\varepsilon=1$ с точки зрения модели мы имеем орбиту в виде прямой, проходящей через ядро; эта орбита должна быть отброшена из числа возможных, откуда окончательно $|k| < n$.

В электрическом поле частота колебаний элементарного источника света (электрона) зависит от того, совершаются ли колебания вдоль поля E или перпендикулярно к нему. Во всех случаях в наблюдаемом свете ввиду его поперечности возможны только колебания, перпендикулярные к линии наблюдения. Если линия наблюдения сама перпендикулярна к полю E , то

колебания, удовлетворяющие этому условию, могут происходить как по полю \mathbf{E} , так и перпендикулярно к нему. Они, вообще говоря, происходят с различными частотами, а потому в наблюдаемом спектре все линии окажутся поляризованными линейно: часть линий будет поляризована вдоль поля \mathbf{E} (π -компоненты), а остальная часть - перпендикулярно к нему (σ -компоненты).

Если же линия наблюдения направлена вдоль поля \mathbf{E} , то все колебания, сопровождающиеся излучением света, направлены только перпендикулярно к \mathbf{E} . Поэтому в наблюдаемом спектре могут появиться только σ -компоненты. Все они будут неполяризованы, поскольку сила, действующая со стороны электрического поля \mathbf{E} на колеблющийся электрон, не зависит от величины и направления скорости движения последнего. В этом существенное отличие электрического поля от магнитного. Сила, действующая на электрон со стороны магнитного поля, пропорциональна его скорости и меняет свое направление на противоположное с изменением на противоположное направления скорости. Поэтому-то она и изменяет угловые скорости круговых вращений электрона, на которые можно разложить его колебательное движение. Это изменение зависит от направления вращения электрона, с чем и связан продольный эффект Зеемана. В случае электрического поля подобного изменения нет, а потому компоненты штарковского расщепления при продольном наблюдении оказываются неполяризованными. При наблюдении же под углом к полю \mathbf{E} эти компоненты окажутся поляризованными частично.

Явление Штарка выглядит по-разному в зависимости от того, имеется у атома (в отсутствие электрического поля \mathbf{E}) дипольный электрический момент \mathbf{p} или не имеется. В первом случае при наложении электрического поля \mathbf{E} , если ограничиться *линейными* по полю членами, атом получает дополнительную энергию $(-\mathbf{pE})$, пропорциональную первой степени электрического поля. Смещение и расщепление спектральных линий получатся также пропорциональными первой степени электрического поля. Такой эффект и был обнаружен Штарком. Во втором случае, у атома нет собственного электрического момента. В электрическом поле возбуждается лишь индуцированный дипольный момент $\mathbf{p} = \beta\mathbf{E}$, где β — поляризуемость атома, которая может быть вычислена методами квантовой механики. При увеличении электрического поля от 0 до \mathbf{E} дипольный момент атома также увеличивается от 0 до \mathbf{p} . При этом над атомом совершается работа $(\mathbf{pE})/2 = \beta E^2/2$, которая идет на приращение потенциальной энергии атома в электрическом поле. Смещение и расщепление спектральных линий окажутся пропорциональными E^2 . Эффект Штарка в этом случае называется *квадратичным*. Квадратичный эффект много меньше линейного эффекта.

Атом с собственным дипольным моментом в электрическом поле получает и добавочный дипольный момент. В первом приближении этот добавочный момент можно считать пропорциональным полю. Тогда

получится наложение линейного и квадратичного эффектов Штарка. Картина расщепления уровней окажется несимметричной: все подуровни будут смещены в сторону более низких энергий, и тем сильнее, чем выше они расположены. Сами линии окажутся смещенными в красную сторону спектра. Это смещение невелико. Например, для одной из штарковских компонент линии H_{α} оно составляет примерно 1 см^{-1} , тогда как расстояние между крайними штарковскими компонентами этой линии составляет 200 см^{-1} .

В полях, не превышающих 10^5 В/см , квадратичным эффектом Штарка в водороде можно полностью пренебречь. Причина, по которой в водороде, его изотопах (дейтерий и тритий) и водородоподобных ионах эффект Штарка линейный, состоит в том, что в этих случаях электрическое поле ядра, в котором движется электрон, кулоново. В кулоновом же поле энергетические уровни электрона вырождены по l . Все состояния одноэлектронного атома с одним и тем же значением главного квантового числа n , отличающиеся значением l , в этом случае обладают одной и той же энергией. При этом состояния, уже в отсутствие внешнего электрического поля обладают собственными дипольными электрическими моментами. При наложении внешнего электрического поля вырождение (частично) снимается, и энергетические уровни, соответствующие различным состояниям, испытывают разные смещения. Но все эти смещения и связанное с ними расщепление спектральных линий пропорциональны полю E , почему эффект Штарка и получается линейным.

В случае более сложных атомов и ионов с одним валентным электроном атом может рассматриваться также как одноэлектронная система. Однако в этом случае поле ядра, в котором движется электрон, искажено внутренними электронными оболочками, а потому уже не является кулоновым. В таком поле вырождения по l нет. Более подробное исследование показывает, что в каждом из состояний, характеризуемых квантовыми числами n и l , средний собственный электрический момент атома равен нулю. Поэтому при наложении поля расщепление уровней начинается с членов, квадратичных по полю E .

ГЛАВА 6 МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

§ 27. Неразличимость одинаковых микрочастиц

В отличие от макроскопических тел, однотипные частицы микромира (электроны, протоны, нейтроны, все так называемые элементарные частицы, атомы и пр.) обладают совершенно одинаковыми свойствами: у них

одинаковы масса, электрический заряд, спин и пр. В связи с этим возникает вопрос, как отличить одну частицу от другой такой же частицы.

Возьмем в качестве примера систему, состоящую из двух электронов (рис. 26). В некоторый момент времени (принимаемый за начальный) отметим положение обоих электронов, снабдив один из них номером 1, а другой номером 2. С классической точки зрения, электрон движется по определенной траектории, так что принципиально возможно проследить за движением каждого из рассматриваемых электронов. Обнаружив электрон в какой-то последующий момент времени, можно в принципе сказать, будет ли это электрон 1 или электрон 2. Поменяв местами и скоростями оба электрона, мы получим новое состояние системы. Во всех отношениях оно обладает теми же свойствами, что и исходное состояние, но отличается от него нумерацией электронов. С изложенной точки зрения, одинаковые частицы принципиально различимы или индивидуализированы.

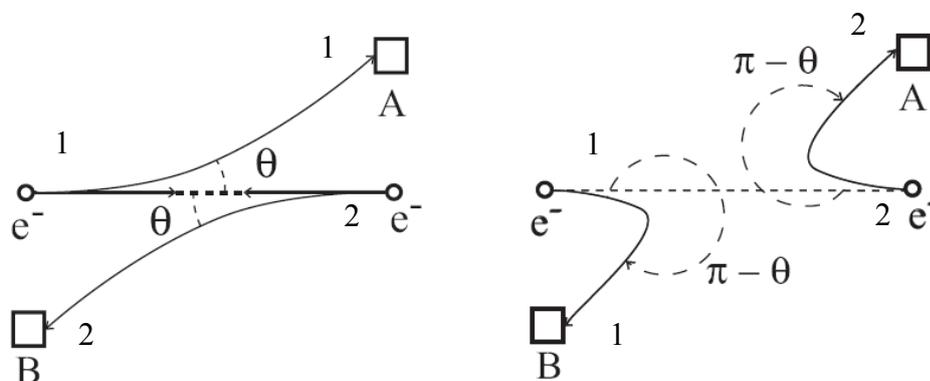


рис. 26

Совсем иначе обстоит дело с точки зрения квантовой механики, отвергающей классическое представление о движении частицы по траектории. Состояние системы частиц описывается в квантовой механике волновой функцией, которой дается вероятностное истолкование. В нашем примере она является функцией времени и координат обоих электронов. Обнаружив в какой-то момент времени один из электронов, принципиально невозможно решить, будет ли это электрон 1 или электрон 2. Одинаковые частицы принципиально неразличимы или обезличены. Можно говорить о состоянии системы одинаковых частиц только в целом, а не о состоянии каждой частицы в отдельности. Это положение можно формулировать в виде *принципа тождественности* одинаковых частиц: *в системе одинаковых частиц реализуются только такие состояния, которые не меняются при перестановке местами двух любых частиц.*

Состояние системы частиц в квантовой механике характеризуется волновой функцией. Какие же волновые функции допустимы, т. е. удовлетворяют принципу тождественности одинаковых частиц? Пусть имеется система из N одинаковых частиц. Обозначим совокупность

координат и проекций спина i -й частицы как ξ_i . Тогда волновая функция системы будет иметь вид

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N, t) \quad (27.1)$$

Переставим i -ю и k -ю частицы. В силу принципа неразличимости частиц состояние системы от этого не может измениться и, следовательно, волновая функция может измениться лишь на несущественный фазовый множитель:

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N, t) = e^{i\alpha} \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N, t) \quad (27.2)$$

Если произвести перестановку еще раз, волновая функция вновь умножится на фазовый множитель, и вместе с тем, она должна принять первоначальный вид

$$\begin{aligned} \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N, t) &= \\ &= e^{i\alpha} \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N, t) = \\ &= e^{2i\alpha} \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N, t) \end{aligned} \quad (27.3)$$

откуда следует, что $e^{2i\alpha} = 1$ или $e^{i\alpha} = \pm 1$

Соответственно, допустимыми волновыми функциями системы тождественных частиц являются функции, которые при перестановке либо остаются неизменными, либо меняют знак на обратный. Волновые функции первого типа называются *симметричными*, а второго *антисимметричными*.

Введем оператор перестановки или обменный оператор \hat{P}_{ik} , определяемый соотношением

$$\hat{P}_{ik} \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N, t) = \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N, t) \quad (27.4)$$

Поскольку $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N, t) = \pm \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N, t)$

$$\hat{P}_{ik} \psi = \pm \psi \quad (27.5)$$

Следовательно, собственные значения оператора перестановок равны ± 1 .

Запишем гамильтониан системы частиц

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\xi_i, t) \right] + U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) \quad (27.6)$$

где $U(\xi_i, t)$ - потенциал, отвечающий взаимодействию i -й с внешним полем, $U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ - энергия взаимодействия частиц друг с другом. Очевидно, что гамильтониан системы одинаковых частиц не должен измениться при перестановке двух частиц. Тогда

$$\hat{P}_{ik}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(\hat{P}_{ik}\psi), \quad (27.7)$$

откуда вытекает, что оператор перестановок коммутирует с гамильтонианом:

$$\hat{H}\hat{P}_{ik} - \hat{P}_{ik}\hat{H}(\psi) = 0 \quad (27.8)$$

Если оператор некоторой величины не зависит явно от времени, и коммутирует с гамильтонианом, то эта величина оказывается сохраняющейся, следовательно, свойства симметрии волновой функции системы частиц сохраняются во времени, а характер симметрии определяется природой частиц.

Частицы, состояние которых описывается симметричными волновыми функциями, называются *бозе-частицами* или *бозонами*. Частицы же, описываемые антисимметричными волновыми функциями, называются *ферми-частицами* или *фермионами*. Такие названия приняты потому, что системы, состоящие из бозонов, подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, а состоящие из фермионов - статистике Ферми-Дирака. К бозонам относятся фотоны, мезоны, вообще, все частицы с нулевым или целым спином. К фермионам относятся лептоны, барионы, нейтрино, т.е. все элементарные частицы с полуцелым спином. Связь между спином и статистикой, установленная сначала эмпирически для фотонов и электронов, была в 1940 г. распространена теоретически Паули на все элементарные частицы и античастицы. Паули установил эту связь, исходя из самых общих принципов квантовой теории - релятивистской инвариантности, неотрицательности полной энергии, причинности и т. п. Указанная связь между спином и статистикой справедлива и для сложных частиц, построенных из элементарных, т. е. для атомных ядер, атомов и молекул, если только рассматриваются явления при достаточно низких энергиях, в которых каждая из сложных частиц ведет себя как целое.

Запишем гамильтониан системы одинаковых невзаимодействующих частиц

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\xi_i) \right] \quad (27.9)$$

Запишем уравнение на собственные значения энергии

$$\widehat{H}\psi = E\psi \quad (27.10)$$

Поскольку в гамильтониане системы отсутствуют смешанные производные, то уравнение (27.10) допускает решение с разделяющимися переменными

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2)\dots\psi_N(\xi_N) \quad (27.11)$$

Подстановка (27.11) в (27.10) дает

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\xi_i) \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (i=1, 2, \dots, N), \quad (27.12)$$

$$\sum_{i=1}^N E_i = E. \quad (27.13)$$

В силу тождественности частиц функция $U(\xi_i)$ и уравнение (27.12) имеют одинаковый вид для всех частиц. Функции $\psi_i(\xi_i)$ являются различными собственными функциями оператора

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\xi). \quad (27.14)$$

следовательно, индекс i указывает, в каком из стационарных состояний оператора (27.14) находится i -я частица. Каждое стационарное состояние характеризуется набором квантовых чисел m_i соответственно, решением уравнения (27.10) является

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \psi_{m_1}(\xi_1)\psi_{m_2}(\xi_2)\dots\psi_{m_N}(\xi_N) \quad (27.15)$$

Однако функция (27.11) в общем случае не будет ни симметричной, ни антисимметричной. Найдем функцию, являющуюся суперпозицией (27.11), характер симметрии которой соответствует характеру симметрии образующих систему частиц. Рассмотрим для начала систему из двух частиц.

Решениями уравнения (27.10), отвечающим энергии $E = E_1 + E_2$, будут две функции

$$\Psi_1(\xi_1, \xi_2) = \psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) \quad \text{и} \quad \Psi_2(\xi_1, \xi_2) = \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2), \quad (27.16)$$

где ψ_1 – собственная функция оператора (27.14), отвечающая энергии частицы, равной E_1 ; ψ_2 – аналогичная функция, отвечающая энергии E_2 . Построим из функций (27.16) симметричную Ψ_s и антисимметричную Ψ_a функции

$$\begin{aligned} \Psi_s &= c_1 [\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) + \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2)], \\ \Psi_a &= c_2 [\psi_1(\xi_1)\psi_2(\xi_2) - \psi_2(\xi_1)\psi_1(\xi_2)]. \end{aligned} \quad (27.17)$$

Коэффициенты c_1 и c_2 определяются из условий нормировки

$$\int |\psi_s|^2 dV_1 dV_2 = 1, \quad \int |\psi_a|^2 dV_1 dV_2 = 1. \quad (27.18)$$

откуда $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$.

Обобщением на случай N невзаимодействующих бозонов является следующая симметричная суперпозиция функций

$$\Psi_s = \sum \hat{P} \Psi \quad (27.19)$$

где сумма распространяется на все возможные перестановки. К числу таких перестановок относится и тождественная перестановка, не меняющая координаты всех частиц. Таким образом, сумма (27.17) содержит $N!$ слагаемых.

В случае фермионов реализуется антисимметричная комбинация, которая может быть представлена в виде определителя

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \psi_1(\xi_3) & \dots & \psi_1(\xi_N) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \psi_2(\xi_3) & \dots & \psi_2(\xi_N) \\ \psi_3(\xi_1) & \psi_3(\xi_2) & \psi_3(\xi_3) & \dots & \psi_3(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\xi_1) & \psi_N(\xi_2) & \psi_N(\xi_3) & \dots & \psi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (27.20)$$

При этом волновые функции фермионов ведут себя существенно иначе, чем волновые функции бозонов. В системе одинаковых фермионов не может быть двух частиц, находящихся в одном и том же состоянии, поскольку

определитель (27.20) имел бы два одинаковых столбца, а такой определитель обращается в нуль. Это положение называется *принципом или запретом Паули*, который высказал его для электронов в атоме еще до создания квантовой механики. В первоначальной формулировке принцип Паули утверждал, что в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми четверками квантовых чисел. В смысле ясности и точности принцип Паули уступает *принципу антисимметрии волновых функций*. Последний принцип справедлив и при наличии взаимодействия частиц, тогда как в принципе Паули речь идет о состояниях отдельных частиц, о которых, строго говоря, можно говорить лишь в отсутствие взаимодействия. Тем не менее, принцип Паули, даже в первоначальной формулировке самого Паули, оказался очень плодотворным, например, для обоснования периодической системы Менделеева, а также некоторых закономерностей в спектрах. Принцип антисимметрии волновых функций фермионов иногда называют *обобщенным принципом Паули*. Что касается бозонов, то на их состояния принцип симметрии волновых функций не накладывает никаких ограничений, аналогичных запрету Паули. В одном и том же состоянии может находиться любое число одинаковых бозонов.

§ 28. Заполнение электронных оболочек.

Периодический закон Д. И. Менделеева

Каждый электрон в атоме движется в первом приближении в центрально-симметричном кулоновском поле. Состояние электрона в этом случае определяется четырьмя квантовыми числами:

главным	$(n= 1, 2, 3, \dots),$
азимутальным	$(l = 0, 1, 2, \dots, n- 1),$
магнитным,	$(m=-l, \dots, l),$
спиновым	$(s=-1/2, 1/2).$

Согласно принципу Паули в квантовой системе, каковой является атом, не может быть двух электронов, обладающих одинаковой совокупностью четырех квантовых чисел: n, l, m, s . Соответственно, в состояниях с данным значением n могут находиться в атоме не более $2n^2$ электронов:

$n = 1$	могут иметь 2 электрона,
$n = 2$	могут иметь 8 электронов,
$n = 3$	могут иметь 18 электронов,
$n = 4$	могут иметь 32 электрона,
$n = 5$	могут иметь 50 электронов и т. д.

Совокупность электронов, имеющих одинаковые n и l , образует *оболочку*. Совокупность оболочек с одинаковым n образует *группу или слой*. В соответствии со значением n слоям дают обозначения, заимствованные из спектроскопии рентгеновских лучей:

n	1	2	3	4	5	6	7	...
слой	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	...

Оболочкам, имеющим различные значения l , также дают символичные обозначения, заимствованные из спектроскопии щелочных металлов и соответствующие первым буквам названий спектральных серий с различными значениями l в возбужденном состоянии.

l	оболочка	серия
0	s	sharp
1	p	principal
2	d	diffuse
3	f	fundamental

Поскольку для водородоподобного атома энергия электрона определяется только главным квантовым числом, то можно было бы ожидать исходя из принципа минимума энергии системы, что с увеличением порядкового номера элемента заполнение оболочек должно идти последовательно с увеличением номера n слоя. Тогда порядковые номера элементов с полностью заполненными слоями распределялись бы следующим образом:

n	1	2	3	4	5
Z	2	10	28	60	110

По мере увеличения порядкового номера элемента слои и оболочки, заполняются в следующем порядке. Слой $n=1$ состоит всего из одной s -оболочки ($l=0$). В водороде на этой оболочке (т. е. в состоянии $1s$) находится лишь один электрон. В атоме гелия к нему присоединяется второй электрон в том же состоянии $1s$. Средняя энергия связи одного электрона в атоме гелия приблизительно в два раза больше, чем средняя энергия связи электрона в атоме водорода. Это объясняется тем, что заряд ядра гелия вдвое больше заряда ядра водорода, и по этой причине электрон в нормальном состоянии гелия находится на меньшем расстоянии от ядра, чем в атоме водорода. Наличие же второго электрона уменьшает энергию связи первого. Два элемента - водород и гелий - образуют первый период периодической системы.

Присоединим теперь к атому третий электрон, увеличив одновременно на единицу заряд ядра. Третий электрон не может находиться в слое K ($n=1$), так как этот слой уже целиком заполнен. Он начинает заполнять s -оболочку слоя L ($n=2$), попадая в состояние $2s$. Получается щелочной металл ${}_3\text{Li}$. Четвертый электрон также попадает в состояние $2s$ - получается элемент бериллий ${}_4\text{Be}$. Пятый электрон уже не может быть присоединен к оболочке $2s$, так как она заполнена целиком. Поэтому, начиная с бора ${}_5\text{B}$,

инициируется заполнение $2p$ -оболочки. В результате последовательно получают элементы ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$. Построение оболочки $2p$ заканчивается благородным газом ${}_{10}\text{Ne}$. Так образуется второй (короткий) период периодической системы, состоящий из восьми элементов.

Затем, начиная с щелочного элемента ${}_{11}\text{Na}$, идет заполнение слоя M ($n=3$). Заполнение s - и p -оболочек заканчивается благородным газом ${}_{18}\text{Ar}$. Получается третий (опять короткий) период периодической системы, состоящий также из восьми элементов. С этого места появляются нарушения «идеального» порядка заполнения слоев и оболочек. А именно, сначала заполняется $4s$ -оболочка и только после этого начинается заполнение пропущенной $3d$ -оболочки, да и то при ее заполнении встречаются различные нерегулярности. В целом, заполнение слоев и оболочек идет следующим образом.

$1s^2$	2 электрона,
$2s^2 2p^6$	8 электронов,
$3s^2 3p^6$	8 электронов,
$4s^2 3d^{10} 4p^6$	18 электронов,
$5s^2 4d^{10} 5p^6$	18 электронов,
$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	32 электрона,
$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$	32 электрона.

Нарушение «идеального» порядка объясняется тем, что в сложных атомах энергия электрона во втором приближении зависит не только от n , но и от l , следовательно, потенциал поля имеет отличие от кулоновского.

Периодическая повторяемость свойств химических элементов, открытая Д. И. Менделеевым в 1869 г. и отраженная в его периодической системе, была объяснена Бором в 1922 г. на основе созданной им теории строения атома. Оказалось, что не атомная масса (атомный вес по старой терминологии), а заряд ядра лежит в основе систематики химических элементов. Если за единицу принять элементарный заряд e , то заряд ядра будет выражаться целым числом, которое принято обозначать через Z . Число Z и определяет номер химического элемента в периодической системе. В этой связи его называют также порядковым номером элемента. Заряд ядра численно равен числу электронов в электронной оболочке, окружающей ядро нейтрального атома. Свойства же элемента зависят, прежде всего, от числа электронов в электронной оболочке и от ее строения. Что касается химических свойств элемента, то они определяются наружными электронами электронной оболочки. Существенное усовершенствование объяснение периодической системы получило в 1925 г. после открытия принципа Паули. Этот принцип определил максимальное число электронов в электронной оболочке атома, которые могут находиться в определенном квантовом состоянии. После этого стало понятным распределение химических

элементов по группам и периодам периодической системы, эмпирически угаданное Менделеевым и пополненное затем другими химиками.

Периодичность свойств элементов проявляется не только в химических свойствах, но и в целом ряде физических характеристик. Например, в величине атомного объема и радиуса атома (рис. 1), энергии ионизации, температуре плавления, коэффициенте линейного расширения и сжимаемости. Периодическая повторяемость свойств химических элементов является внешним проявлением внутренней структуры электронных оболочек атомов. К выяснению указанной структуры и сводится построение теории периодической системы элементов. В существующей ныне теории периодической системы характеризуются состояния отдельных электронов электронной оболочки атома, а не ее состояние в целом. Это, конечно, недостаток теории. Состояние электронной оболочки должно было бы характеризоваться волновой функцией всех координат ее электронов, причем при наличии взаимодействия между электронами эти координаты не разделяются, т. е. волновая функция не представляется в виде произведения волновых функций отдельных электронов. Это и значит, что точный смысл имеет состояние всей электронной оболочки атома, а не отдельных электронов, из которых она состоит. Но точное нахождение волновой функции системы многих взаимодействующих частиц еще более недоступно методам современной математики, чем решение знаменитой задачи многих (в частности, трех) тел в классической механике. Поэтому-то и приходится вводить приближенное представление о состояниях отдельных электронов. Это предполагает, например, что электроны в каждой оболочке атома характеризуются орбитальными квантовыми числами, и, соответственно, сохранение численного значения орбитального момента количества движения для каждого электрона. Но закон сохранения момента количества движения справедлив для частицы, движущейся в центрально-симметричном силовом поле, и не имеет места в других случаях. Поле же, в котором движется электрон в атоме, создается ядром и остальными электронами. Оно не обладает сферической симметрией. Даже в случае одного наружного электрона, когда все внутренние оболочки заполнены, сферическая симметрия получается в результате квантовомеханического усреднения. В уравнение же Шредингера, определяющее движение электронов, входит не усредненная потенциальная энергия, а потенциальная энергия, понимаемая классически как функция координат всех (точечных) электронов.

§ 29. Рентгеновские характеристические спектры

При поглощении атомом порции энергии, достаточной для вырывания (или возбуждения) одного из внутренних электронов, испускается *характеристическое рентгеновское излучение*. Соответствующая порция энергии может быть сообщена атому за счет удара достаточно быстрым

электроном или поглощения рентгеновского фотона. В то время как тормозное рентгеновское излучение не зависит от материала антикатада и определяется лишь энергией бомбардирующих антикатод электронов, характеристическое излучение определяется природой вещества, из которого изготовлен антикатод. До тех пор, пока энергия электрона недостаточна для возбуждения характеристического излучения, возникает только тормозное излучение. При достаточной энергии бомбардирующих электронов на фоне сплошного тормозного спектра появляются резкие линии характеристического спектра, причем интенсивность этих линий во много раз превосходит интенсивность фона. Рентгеновские спектры отличаются заметной простотой. Они состоят из нескольких серий, обозначаемых буквами K, L, M, N и O. Каждая серия насчитывает небольшое число линий, обозначаемых в порядке убывания длины волны индексами: $\alpha, \beta, \gamma, \dots$

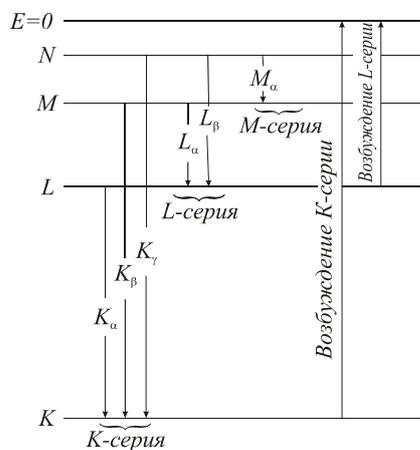


рис. 27

Спектры разных элементов имеют сходный характер. При увеличении атомного номера Z весь рентгеновский спектр лишь смещается в коротковолновую часть, не меняя своей структуры. Это можно объяснить тем, что рентгеновские спектры возникают при переходах электронов во внутренних частях атомов, имеющих сходное строение для всех атомов. А также это подтверждает наличие в атоме энергетических слоев, о которых шла речь в предыдущем параграфе. Схема переходов для рентгеновских характеристических спектров показана на рис. 27.

Мозли установил простой закон, связывающий частоты спектральных линий с атомным номером испускающего их элемента: *корень квадратный из частоты является линейной функцией атомного номера Z .*

$$\sqrt{\omega} = C(Z - \sigma) \quad (29.1)$$

Константа σ сохраняет свое значение в пределах одной и той же серии для всех элементов, но меняется при переходе от одной серии к другой. По измерениям Мозли, $\sigma = 1$ для K-серии и $\sigma = 7,5$ для L-серии. Константа C имеет значение, одинаковое для всех элементов. Последующие более точные измерения обнаружили некоторые отступления от простой линейной зависимости. Эти отступления для K- и L-серий не являются сколько-нибудь значительными, а становятся заметными лишь для M-, N- и O-серий.

Зависимость, установленная Мозли, позволяет по измеренной длине

волны рентгеновских линий точно установить атомный номер данного элемента; она сыграла большую роль при размещении элементов в периодической системе.

Мозли дал простое теоретическое объяснение найденного им закона. Он установил, что для линии K_α константа C имеет значение, равное $\sqrt{3/4} Ry$, где Ry — постоянная Ридберга. Следовательно, для этой линии зависимость (29.1) можно записать в виде

$$\omega = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (29.2)$$

Линия такой же частоты получается при переходе электрона, находящегося в поле заряда $(Z-1)e$, с уровня $n = 2$ на уровень $n=1$. Для других линий формуле (29.2) можно придать вид:

$$\omega = R(Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (29.3)$$

где σ в пределах одной и той же серии постоянна.

Строгое доказательство и установление точности закона Мозли дать невозможно, так как этот вопрос сводится к проблеме многих тел. Можно дать лишь грубую интерпретацию закона Мозли, сведя проблему многих тел к одноэлектронной задаче. Это приводит к вполне удовлетворительным результатам, в особенности для K - и L -серий, а главное — устанавливает физический смысл постоянных, входящих в формулу (29.3). Пусть в слое K , состоящем из двух электронов, образовалась вакансия, т. е. один электрон за счет столкновения с возбуждающей частицей из этого слоя был удален за пределы атома. Логично предположить, что эта вакансия заполняется электроном из слоя L , в результате чего произойдет излучение K_α -линии. На этот электрон все внешние электроны не действуют, так как они как бы образуют внешнюю оболочку со сферически распределенным зарядом в ней. Электрическое поле, действующее на рассматриваемый электрон, создается зарядом ядра и другим электроном, оставшимся в K -слое. Обе эти частицы можно заменить одной - ядром с «эффективным» зарядом $(Z-1)e$: другой электрон K -слоя как бы экранирует поле ядра атома. Такое же рассуждение, хотя и менее четкое, применимо и в том случае, когда образовалась дырка в слое L , заполняемая в дальнейшем одним из электронов слоя M с излучением L_α -линии. В этом случае по-прежнему надо интересоваться поведением такого электрона, пока он не заполнит дырку в слое L . Теперь экранирование производится сначала двумя электронами слоя K и семью электронами слоя L . При этом, однако, необходимо учитывать, что уровень L состоит из трех

подуровней, и фактическое значение константы σ не должно превышать число электронов на внутренних оболочках. Таким образом, константа σ приобретает смысл константы экранирования. Теоретический расчет константы экранирования вновь требует решения задачи многих тел, поэтому точные значения следует определять экспериментально.

Формула (29.3) является не вполне точной. Она основана на допущении, что постоянная экранирования для обоих термов, входящих в выражение (29.3), имеет одинаковое значение. На самом же деле экранирование, например, для K -терма будет слабее, чем для L -терма, потому что электрон, находящийся в L -оболочке, экранируют оба электрона K -оболочки и, кроме того, частичное участие в экранировании принимают остальные электроны L -оболочки, в то время как для электрона L -оболочки экранирование осуществляется только одним вторым K -электроном. С учетом сделанных замечаний, уточненная формула имеет вид:

$$\omega = R \left[\frac{(Z - \sigma_1)^2}{n_1^2} - \frac{(Z - \sigma_2)^2}{n_2^2} \right] \quad (29.4)$$

§ 30. Учет взаимодействия электронов в многоэлектронных атомах

Точное аналитическое решение задачи о движении электрона в поле ядра получено только для атома водорода. Здесь имеется аналогия с решением задачи о движении небесных тел. Решение задачи о движении двух тел было получено еще Ньютоном. А вот общее решение задачи о движении трех тел не найдено до сих пор. Еще на начальных этапах развития небесной механики было установлено, что задача движения трех тел не может быть решена аналитически. Аналогичная проблема существует и при квантовомеханическом описании атома с несколькими (в простейшем случае с двумя взаимодействующими электронами - модель атома гелия). Именно по этой причине полуклассическая теория атома по Бору не могла быть доведена до аналитического решения. При решении подобных задач очень часто принимают некоторые допущения, упрощающие решение. В частности, Лагранжем была аналитически решена задача движения трех тел в одной плоскости. При построении квантовомеханических моделей также делаются определенные предположения о характере решения, упрощающие его поиск.

Рассмотрим гелий и подобные ему атомы в приближении бесконечно тяжелого ядра. Эта модель поможет перейти к описанию электронных состояний многоэлектронных атомов.

Гамильтониан атома гелия запишем в виде

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}}_{\hat{H}_1} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}}_{\hat{H}_2} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{H}_3}, \quad (30.1)$$

где Ze — заряд ядра; m , e — масса и заряд электрона, r_1 и r_2 — расстояния от ядра до электронов 1 и 2, соответственно; r_{12} — расстояние между электронами.

Уравнение Шредингера имеет вид

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (30.2)$$

Путем решения уравнения (30.2) можно найти многоэлектронную волновую функцию и уровни энергии атома.

Основное допущение — представление многоэлектронной волновой функции в виде произведения одноэлектронных функций, называемых орбиталями. Предположим, что гамильтониан взаимодействия между электронами удовлетворяет неравенству: $\hat{H}_3 \ll \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. В этом случае полный гамильтониан \hat{H} разделяется на независимые операторы для каждого электрона, и полная волновая функция записывается в виде произведения независимых волновых функций каждого из электронов:

$$\psi(1,2) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_1(2), \quad (30.3)$$

где $\Phi_i(j)$ — i -я пространственная орбиталь j -го электрона.

Вариационная энергия гелия вычисляется как среднее значение гамильтониана (30.1)

$$W_0 = \frac{\int_1 \int_2 \psi^*(1,2) \hat{H} \psi(1,2) dV_1 dV_2}{\int_1 \int_2 \psi^*(1,2) \psi(1,2) dV_1 dV_2} \geq E_0, \quad (30.4)$$

она всегда больше или равна «истинной» энергии E_0 , за которую можно принять ее экспериментальное значение. Интегрирование производится по координатам первого и второго электронов с элементами объема dV_1 и dV_2 , соответственно. После подстановки (30.3) в (30.4) получим

$$W_0 = \frac{\int_1 \int_2 \Phi_1^*(1) \Phi_1^*(2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Phi_1(1) \Phi_1(2) dV_1 dV_2}{\int_1 \Phi_1^*(1) \Phi_1(1) dV_1 \int_2 \Phi_1^*(2) \Phi_1(2) dV_2}, \quad (30.5)$$

$$\int_1 dV_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1, \quad (30.6)$$

аналогично для dV_2 .

В качестве функций $\Phi_1(1)$ и $\Phi_1(2)$ выберем волновые функции основного $1s$ -состояния водородоподобного атома

$$\Phi_1(j) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr_j}{a_0}\right), \quad (30.7)$$

где $a_0 = \hbar^2/me^2$ — боровский радиус атома с бесконечно тяжелым ядром; j — номер электрона.

Подставляя (30.7) в (30.5) и учитывая, что для каждого из двух электронов справедливо равенство

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j}\right)\Phi_1(j) = E_j\Phi_1(j), \quad E_j = -\frac{Z^2e^2}{2a_0}, \quad j=1, 2, \quad (30.8)$$

получим

$$\begin{aligned} W_0 &= E_1(1) + E_1(2) + \int_1 \int_2 \Phi_1^*(1)\Phi_1^*(2) \left(\frac{e^2}{r_{12}}\right) \Phi_1(1)\Phi_1(2) dV_1 dV_2 = \\ &= 2E_1 + \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int_1 \int_2 \exp\left[-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)\right] \frac{e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2. \end{aligned} \quad (30.9)$$

После вычисления интеграла в выражении (30.9) вариационная энергия запишется как

$$W_0 = -\frac{Z^2e^2}{a_0} + \frac{5Ze^2}{8a_0} = \frac{e^2}{a_0} \left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right) = 27,2116 \cdot \left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right) \text{ эВ}. \quad (30.10)$$

Величина $e^2/a_0 = 27,2116$ эВ, называемая «хартри», принята за атомную единицу (а.е.) энергии. Для гелия (He) $Z = 2$, а $W_0 = -(e^2/a_0) \cdot 2,75 = -74,832$ эВ.

Экспериментальный результат ($E_{\text{экср}} = -79,014$ эВ) показывает, что достигнуто лишь грубое попадание в цель: расхождение в 4,2 эВ слишком велико и лежит далеко за пределами спектроскопической точности.

Попытаемся улучшить результат. Введем Z в качестве варьируемого параметра в пробной функции (30.7) и учтем эффект экранирования поля ядра одним из электронов.

Заменим Z в выражении (30.7) вариационным параметром ζ , а в

гамильтониане Z оставим прежним. Тогда, добавляя в (30.5) качественный нуль $\pm[(-\zeta e^2/r_1) - (\zeta e^2/r_2)]$, получим новое выражение для вариационной энергии:

$$W_0 = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^6 \int_1 \int_2 \exp \left[- \left(\frac{\zeta}{a_0} \right) (r_1 + r_2) \right] \overbrace{\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\zeta e^2}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\zeta e^2}{r_2} \right) \right]}^{\text{I}} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\text{II}} - \underbrace{(Z - \zeta) \left(\frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right)}_{\text{III}} \exp \left[- \left(\frac{\zeta}{a_0} \right) (r_1 + r_2) \right] dV_1 dV_2, \quad (30.11)$$

в котором интегралы, включающие слагаемые I, II и III, дают следующие вклады:

$$\text{I: } -2 \frac{\zeta^2 e^2}{2a_0}; \quad \text{II: } \frac{5}{8} \frac{\zeta e^2}{a_0}; \quad \text{III: } 2(\zeta - Z) \zeta \frac{e^2}{a_0}.$$

В итоге получаем энергию

$$W_0 = -\frac{\zeta^2 e^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{\zeta e^2}{a_0} + 2(\zeta - Z) \zeta \frac{e^2}{a_0} = \frac{e^2}{a_0} \left[\zeta^2 + \zeta \left(\frac{5}{8} - 2Z \right) \right]. \quad (30.12)$$

Минимизация (30.12) по ζ дает $\zeta = Z - 5/16$. Для He $\zeta = 2 - 5/16 = 1,6875$ и $W_0 = -77,490$ эВ.

Учет эффекта экранирования поля ядра одним из двух электронов приводит к ощутимому сокращению разрыва между теоретическим и экспериментальным значениями вариационной энергии до 1,5 эВ.

Можно улучшить этот результат введением дополнительных варьируемых параметров. В частности, в выражении для нормированных радиальных волновых функций

$$R_{nl}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right), \quad (30.13)$$

где полиномы Лагерра определяются как

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} L_{n+l}(x), \quad L_{n+l}(x) = \exp(x) \frac{d^{n+l}}{dx^{n+l}} \left[x^{n+l} \exp(-x) \right], \quad (30.14)$$

параметр n можно сделать варьируемым, если воспользоваться безузловыми радиальными функциями с $l = n - 1$. Согласно этой идее, определим орбитали слэтеровского типа (ОСТ) как произведение безузловых функций $R_{n,n-1}(r)$ на сферические функции:

$$S_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (30.15)$$

В формуле (30.15) значения r выражены в боровских радиусах $a_0 = 0,052918$ нм.

Упомянутый выше термин «орбиталь» характеризует состояние электрона в атоме, описываемое полной волновой функцией, угловая часть которой отображает пространственное распределение плотности вероятности нахождения электрона на орбитали.

Коэффициент в орбитальной экспоненте

$$\zeta = \frac{Z - S}{n} \quad (30.16)$$

включает: S — параметр экранирования, Z — атомный номер, n — варьируемый параметр, не обязательно целочисленный. Если в (30.16) $\zeta = Z/n$, то радиальные функции $R_{nl}(r)$ сводятся к безузловой функции водородоподобного атома. Отметим, что орбитали слэтеровского типа не образуют ортогонального набора.

Использование ζ и n в качестве варьируемых параметров в выражении (30.13) приводит к результату:

$$\zeta = 1,6116; \quad n = 0,955;$$

$$W_0 = -2,8542 \cdot (e^2/a_0) = -77,667 \text{ эВ},$$

из которого видно, что эффективные порядковый номер ζ и главное квантовое число n атома гелия уменьшились из-за эффекта экранирования (параметр экранирования S равен 0,461), а вариационная энергия лишь немного приблизилась к своему экспериментальному значению. В сравнении с предыдущим шагом разрыв составил 1,347 эВ.

Дальнейшее улучшение результата стало возможным благодаря применению метода Хартри-Фока.

§ 31. Метод самосогласованного поля Хартри-Фока

Метод самосогласованного поля (ССП) впервые был разработан Д. Хартри и далее усовершенствован В.А. Фоком. Концепция метода заключается в следующем. Сначала делают выбор пробных волновых функций, описывающих состояния каждого электрона в атоме. Считается, что движение каждого из электронов в многоэлектронном атоме происходит в поле, создаваемом ядром и всеми остальными неподвижными электронами. Для этой конфигурации находят решение уравнения Шредингера и новый набор волновых функций, состоящий из модифицированной функции первого электрона и прежних функций всех остальных электронов. Затем аналогичная задача решается для каждого из остальных электронов, в результате получается обновленный комплект волновых функций для всех электронов. Этот набор функций сравнивается с исходным, и вычислительные циклы повторяются до тех пор, пока отличие между результатами двух соседних итераций станет несущественным. Таким образом, каждый расчетный цикл в методе Хартри-Фока — это решение задачи для атома водорода, но с неким «эффективным» потенциалом.

При описании многоэлектронной волновой функции (МЭФ) в виде произведения одноэлектронных орбиталей для атомов, имеющих более двух электронов, необходимо учесть неразличимость электронов, которая следует из принципа неопределенности. В этом и состояло усовершенствование метода Фоком.

Многочастичная функция (МФ) зависит от координат всех частиц

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n)$$

и подчиняется условию ортонормированности

$$\int_1 \int_2 \dots \int_n \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) dV_1 dV_2 \dots dV_n = 0; 1. \quad (31.1)$$

Оператор перестановки \hat{P}_{ij} i -й и j -й частиц преобразует МФ, взаимно обменивая частицы

$$\hat{P}_{ij} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n). \quad (31.2)$$

Применение условия (31.1) к ψ и $\hat{P}_{ij} \psi$ дает волновые функции, различающиеся лишь фазовым множителем $\exp(i\alpha)$, т.е.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = \exp(i\alpha) \cdot \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n). \quad (31.3)$$

Повторное применение \hat{P}_{ij} приводит к восстановлению исходной конфигурации частиц. Следовательно, имеется два состояния многочастичной системы, для которых волновая функция является либо симметричной $\exp(i\alpha) = +1$, либо антисимметричной $\exp(i\alpha) = -1$ относительно перестановки любой пары частиц. Тожественные частицы с целыми значениями спинового механического момента описываются симметричными МФ, а с полуцелыми — антисимметричными. Таким образом, многоэлектронная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки любой пары электронов.

Антисимметризованное произведение одноэлектронных орбиталей как аппроксимация МЭФ записывается в виде определителя

$$\psi(1,2,3,\dots,n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_2(3) & \dots & \psi_2(n) \\ \psi_3(1) & \psi_3(2) & \psi_3(3) & \dots & \psi_3(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \psi_n(3) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}. \quad (31.4)$$

Здесь $\psi_i(j)$ — i -я одноэлектронная орбиталь j -го электрона. Перестановка двух столбцов (двух электронов) в определителе меняет знак волновой функции. Волновая функция (31.4) равна нулю, если определитель содержит две одинаковых строки (отражение принципа Паули).

Если многоэлектронный гамильтониан не содержит спиновых операторов, то одноэлектронную орбиталь $\psi_i(j)$ в (31.4) можно записать в виде произведения пространственного и спинового множителей: $\Phi_i(j)\alpha(i)$ или $\Phi_i(j)\beta(i)$. Для замкнутых оболочек из спаренных электронов МЭФ преобразуется к виду:

$$\psi(1,2,3,\dots,n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_1(3)\alpha(3) & \dots & \Phi_1(n)\alpha(n) \\ \Phi_1(1)\beta(1) & \Phi_1(2)\beta(2) & \Phi_1(3)\beta(3) & \dots & \Phi_1(n)\beta(n) \\ \Phi_2(1)\alpha(1) & \Phi_2(2)\alpha(2) & \Phi_2(3)\alpha(3) & \dots & \Phi_2(n)\alpha(n) \\ \Phi_2(1)\beta(1) & \Phi_2(2)\beta(2) & \Phi_2(3)\beta(3) & \dots & \Phi_2(n)\beta(n) \\ \Phi_3(1)\beta(1) & \Phi_3(2)\alpha(2) & \Phi_3(3)\alpha(3) & \dots & \Phi_3(n)\alpha(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_{n/2}(1)\beta(1) & \Phi_{n/2}(2)\beta(2) & \Phi_{n/2}(3)\beta(3) & \dots & \Phi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix}. \quad (31.5)$$

Здесь $\Phi_i(j)$ обозначает i -ю пространственную орбиталь j -го электрона, а $\alpha(i)$ и $\beta(i)$ представляют собой его спиновые функции. В двухэлектронной системе атома пространственная и спиновая части функции разделяются. В

случае трех и более электронов разделения функции нет.

Полный гамильтониан для многоэлектронного атома с бесконечно тяжелым ядром записывается следующим образом:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i \hat{H}^0(i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (31.6)$$

где $\hat{H}^0(i)$ — гамильтониан остова или одноэлектронный водородоподобный оператор для i -го электрона.

Подставим определитель (31.5) в выражение вариационной энергии и учтем ортонормированность спиновых функций, т.е.

$$\begin{aligned} \int_a \alpha^*(a) \alpha(a) dV_a &= \int_a \beta^*(a) \beta(a) dV_a = 1, \\ \int_a \alpha^*(a) \beta(a) dV_a &= 0, \end{aligned}$$

где буквы a или b (см. далее) соответствуют различным электронам.

Получим

$$\begin{aligned} W_0 &= \int_1 \int_2 \dots \int_n \psi^*(1, 2, \dots, n) \hat{H} \psi(1, 2, \dots, n) dV_1 dV_2 \dots dV_n = \\ &= \sum_{i=1}^{n/2} \left[2\hat{H}_{ii}^0 + \sum_{j=1}^{n/2} (2\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) \right]. \end{aligned} \quad (31.7)$$

Каждая пространственная орбиталь заполнена двумя электронами.

В формуле для вариационной энергии (31.7) содержится несколько интегралов. Их значение раскрывается ниже.

Интеграл остова

$$\hat{H}_{ii}^0 = \int_a \Phi_i^*(a) \hat{H}^0(a) \Phi_i(a) dV_a = \int_a \Phi_i^*(a) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_a^2 - \frac{Ze^2}{r_a} \right) \Phi_i(a) dV_a. \quad (31.8)$$

Кулоновский интеграл

$$\begin{aligned} \langle ij | ij \rangle &= \int_a \int_b \Phi_i^*(a) \Phi_j^*(b) \left(\frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_i(a) \Phi_j(b) dV_a dV_b = \\ &= \int_a \Phi_i^*(a) \left[\int_b \Phi_j^*(b) \left(\frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_j(b) dV_b \right] \Phi_i(a) dV_a = \int_a \Phi_i^*(a) J_j(a) \Phi_i(a) dV_a, \end{aligned} \quad (31.9)$$

где $J_j(a)$ — кулоновский оператор.

Обменный интеграл

$$\begin{aligned}\langle ij | ji \rangle &= \int_a \int_b \Phi_i^*(a) \Phi_j^*(b) \left(\frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_j(a) \Phi_i(b) dV_a dV_b = \\ &= \int_a \Phi_i^*(a) \left[\int_b \Phi_j^*(b) \left(\frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_i(b) dV_b \right] \Phi_j(a) dV_a = \int_a \Phi_i^*(a) K_j(a) \Phi_j(a) dV_a,\end{aligned}\quad (31.10)$$

где $K_j(a)$ — обменный оператор, имеющий смысл тогда, когда он действует на одну из функций $\Phi_i(a)$. Оператор $K_j(a)$ обменивает электроны a и b на i -й и j -й орбиталях.

Следующий шаг в расчете — минимизация энергии (31.7) по функциям при условии ортонормированности орбиталей, которая реализуется с помощью множителей Лагранжа ε_{ji} , имеющих размерность энергии. Применим вариационный подход к выражению для W' , записанному в виде

$$W' = W_0 - 2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} S_{ij} = 2 \sum_i \hat{H}_{ii}^0 + \sum_{i,j} (2 \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) - 2 \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} S_{ij}, \quad (31.11)$$

где интеграл перекрывания волновых функций равен

$$S_{ij} = \int \Phi_i^*(a) \Phi_j(a) dV_a. \quad (31.12)$$

Поиск наилучших функций, оставляющих энергию постоянной относительно изменений первого порядка в функциях при условии их ортонормированности, производится путем минимизации:

$$\delta W' = 0 = 2 \sum_{i,j} \delta \hat{H}_{ii}^0 + \sum_{i,j} (2 \delta \langle ij | ij \rangle - \delta \langle ij | ji \rangle - 2 \varepsilon_{ji} \delta S_{ij}). \quad (31.13)$$

Вариация интеграла остова при учете эрмитовости оператора $\hat{H}^0(a)$ имеет вид:

$$\begin{aligned}\delta \hat{H}_{ii}^0 &= \delta \int_a \Phi_i^*(a) \hat{H}^0 \Phi_i(a) dV_a = \int_a \delta \Phi_i^*(a) \hat{H}^0 \Phi_i(a) dV_a + \\ &+ \int_a \Phi_i^*(a) \hat{H}^0 \delta \Phi_i(a) dV_a = 2 \int_a \delta \Phi_i^*(a) \hat{H}^0 \Phi_i(a) dV_a.\end{aligned}\quad (31.14)$$

Вариация кулоновского интеграла записывается как

$$\begin{aligned}\delta\langle ij | ij \rangle &= 2 \int_a \int_b \delta\Phi_i^*(a) \Phi_j^*(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \Phi_i(a) \Phi_j(b) dV_a dV_b + \\ &+ 2 \int_a \int_b \Phi_i^*(a) \delta\Phi_j^*(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \Phi_i(a) \Phi_j(b) dV_a dV_b = \\ &= 2 \int_a \delta\Phi_i^*(a) J_j(a) \Phi_i(a) dV_a + 2 \int_b \delta\Phi_j^*(b) J_i(b) \Phi_j(b) dV_b.\end{aligned}\quad (31.15)$$

Вариация обменного интеграла представляется выражением:

$$\delta\langle ij | ji \rangle = 2 \int_a \delta\Phi_i^*(a) K_j(a) \Phi_i(a) dV_a + 2 \int_b \delta\Phi_j^*(b) K_i(b) \Phi_j(b) dV_b. \quad (31.16)$$

Наконец, вариация интеграла перекрытия равна

$$\delta S_{ij} = \delta \int_a \Phi_i^*(a) \Phi_j(a) dV_a = \int_a \delta\Phi_i^*(a) \Phi_j(a) dV_a + \int_a \Phi_i^*(a) \delta\Phi_j(a) dV_a. \quad (31.17)$$

Подставим выражения (31.17), (31.16), (31.15) и (31.14) в (31.13). В результате получим

$$\begin{aligned}0 &= \sum_i \left[4 \int \delta\Phi_i^* \hat{H}^0 \Phi_i dV + \sum_j \left(4 \int \delta\Phi_i^* J_j \Phi_i dV + 4 \int \delta\Phi_j^* J_i \Phi_j dV - \right. \right. \\ &\left. \left. - 2 \int \delta\Phi_i^* K_j \Phi_i dV - 2 \int \delta\Phi_j^* K_i \Phi_j dV - 2 \varepsilon_{ji} \int \delta\Phi_i^* \Phi_j dV - 2 \varepsilon_{ji} \int \delta\Phi_j^* \Phi_i dV \right) \right].\end{aligned}\quad (31.18)$$

Индексы электронов опущены. Порядок суммирования по i и j внутри суммы \sum_i произволен. После очевидного преобразования выражения (31.18) имеем

$$0 = \sum_i \int \delta\Phi_i^* \left[\hat{H}^0 \Phi_i + \sum_j (2J_j \Phi_i - K_j \Phi_i - \varepsilon_{ji} \Phi_j) \right] dV. \quad (31.19)$$

Поскольку вариация $\delta\Phi_i^*$ произвольна, то выражение в квадратных скобках равно нулю. Тогда

$$\left[\hat{H}^0 + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \Phi_i = \sum_j \Phi_j \varepsilon_{ji}, \quad (31.20)$$

$$\hat{F} \Phi_i = \sum_j \Phi_j \varepsilon_{ji}.$$

(31.20) — уравнение Хартри-Фока (ХФ), \hat{F} — оператор ХФ. В первых расчетах Хартри содержались простые, неантисимметризованные волновые функции, поэтому в уравнении (31.20) не было обменного оператора.

В рассматриваемой задаче с n электронами имеется $n/2$ пространственных орбиталей Φ_i , и элементы ε_{ji} образуют симметричную квадратную матрицу $(n/2) \times (n/2)$. Уравнение (31.20) можно записать в матричном виде

$$\hat{F} \Phi = \Phi \varepsilon, \quad (31.21)$$

$$\int \Phi^\dagger \hat{F} \Phi dV = \mathbf{F}^\Phi = \varepsilon,$$

где ε — не обязательно диагональная матрица. Поскольку оператор \hat{F} содержит базис Φ , уравнение (31.20) является связанным интегродифференциальным уравнением. Величины ε и Φ из уравнения (31.20) или (31.21) находят численными методами. Чтобы определить орбитальные энергии ХФ E_i , надо перейти с помощью унитарного преобразования \mathbf{u} от базиса Φ к базису, в котором матрица ε диагональна:

$$\mathbf{u}^\dagger \mathbf{F}^\Phi \mathbf{u} = \mathbf{u}^\dagger \varepsilon \mathbf{u} = \mathbf{E}, \quad (31.22)$$

$$\Psi = \Phi \mathbf{u},$$

причем Ψ содержит окончательные орбитали ХФ. Если в уравнении (31.20) заменить ε_{ji} на $\varepsilon_{ji} \delta_{ij}$ и решить интегродифференциальные уравнения, то результирующий базис Φ будет тождествен базису Ψ в (31.22). Процедура решения сводится к выбору набора Φ для вычисления оператора \hat{F} , и с помощью (31.20) определяется новый набор Φ , который используется для нахождения нового вида оператора \hat{F} , и далее получается новое решение. Процесс повторяется до тех пор, пока функции, используемые для вычисления \hat{F} , не будут существенно отличаться от функции предыдущей итерации (предельный случай самосогласованного поля).

Орбитальная энергия ХФ для i -й орбитали получается из уравнения (31.20) для окончательного набора Φ при $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij} \delta_{ij}$ с помощью формулы

$$\varepsilon_i = H_{ii}^0 + \sum_j (2\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle). \quad (31.23)$$

Сравнивая i -ю орбитальную энергию (31.23) с полной энергией (31.7) в схеме ХФ, получим

$$W_0 = \sum_{i=1}^{n/2} (\varepsilon_i + H_{ii}^0) = \sum_{i=1}^n \left[H_{ii}^0 + \sum_i \left(\langle ij | ij \rangle - \frac{1}{2} \langle ij | ji \rangle \right) \right]. \quad (31.24)$$

При решении уравнения (31.20) для атомных орбиталей Φ_i и собственных значений ε_i можно учесть, что наличие центра симметрии в атоме приводит к разделению угловых и радиальных переменных. В качестве угловой части Φ_i используются сферические функции, а радиальные определяются численно.

§ 32. Спектры атомов щелочных металлов

Следующими по сложности после спектров водорода и водородоподобных ионов являются спектры щелочных металлов. В атомах щелочных металлов внешний (валентный) электрон связан с ядром значительно слабее, чем остальные (внутренние) электроны, которые образуют с ядром компактный комплекс, называемый атомным остатком. Излучение и поглощение света атомами щелочных металлов связаны с переходами только внешнего электрона, электроны же атомного остатка в переходах не участвуют. Таким образом, атомы щелочных металлов по строению электронной оболочки приближаются к одноэлектронным системам, у которых роль ядра играет атомный остаток.

Поле, создаваемое атомным остатком, является сферически симметричным. На больших расстояниях r от атомного остатка потенциальная энергия оптического электрона равна

$$U(r) = -\frac{Z_a e^2}{r}, \quad (32.1)$$

где $Z_a e$ — заряд атомного остатка, для нейтральных атомов $Z_a = 1$. При приближении к атомному остатку оптический электрон вызывает его поляризацию, вследствие чего на электрон со стороны атомного остатка начинают действовать дополнительные силы притяжения дипольного типа. С учетом поляризационных сил потенциальная энергия оптического электрона принимает вид

$$U(r) = -\frac{Z_a e^2}{r} - \frac{\alpha e^2}{2r^4}, \quad (32.2)$$

где α — коэффициент поляризуемости атомного остатка. Формула (32.2)

справедлива при достаточном удалении электрона от атомного остатка, т.е. в области $r > r_a$ (r_a — эффективный радиус атомного остатка). Внутри атомного остатка ($r < r_a$) силы притяжения, действующие на оптический электрон, значительно возрастают, так как часть электронов, располагающихся во внешних (по отношению к оптическому электрону) слоях перестает экранировать заряд ядра. В непосредственной близости от ядра

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + const, \quad (32.3)$$

где Ze — заряд ядра.

Состояние оптического электрона в атомах щелочных металлов характеризуется теми же квантовыми числами, как и в атоме водорода. Однако, в отличие от атома водорода, энергия уровня у щелочных металлов определяется не только главным квантовым числом n , но зависит также от орбитального числа l . Вырождение уровней по l , имевшее место в атоме водорода, здесь снимается, так как потенциал атомного остатка не является кулоновским.

По аналогии с атомом водорода, энергию электрона в атомах щелочных элементов выражают в виде

$$E_{nl} = -\frac{RZ_a^2}{n^{*2}} = -\frac{RZ_a^2}{(n + \Delta)^2}. \quad (32.4)$$

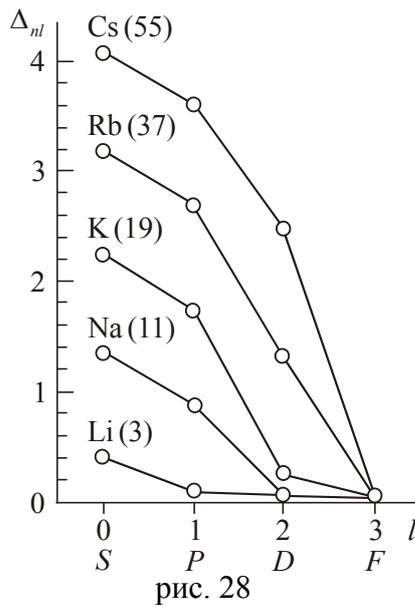
Здесь n^* — эффективное квантовое число: $n^* = n + \Delta$, где n — истинное главное квантовое число (целое), а Δ — дробная поправка Ридберга, называемая квантовым дефектом. Квантовый дефект выражает отличие уровней энергии щелочных элементов от уровней одноэлектронной системы с зарядом ядра, равным Ze . Атомный остаток сильнее притягивает оптический электрон, чем точечный заряд той же величины. Поэтому в щелочных элементах уровни энергии располагаются глубже, чем уровни с тем же n в водородоподобном атоме. Это означает, что $n^* < n$ и $\Delta < 0$, т.е. квантовые дефекты уровней всегда отрицательны. Величина Δ сильно зависит от значения квантового числа l уровня. Максимальные по абсолютной величине квантовые дефекты имеют s -уровни ($l=0$), так как s -электроны наиболее глубоко проникают внутрь атомного остатка. Электроны p ($l=1$) являются менее проникающими, поэтому абсолютные величины квантовых дефектов p -уровней меньше, чем для s -уровней. Электроны в состоянии d ($l=2$) в большинстве случаев можно рассматривать как непроникающие внутрь атомного остатка. Их квантовые дефекты обусловлены поляризацией атомного остатка и малы по величине (за исключением Rb и Cs). Для f -электронов ($l=3$) и электронов с более

высокими орбитальными моментами квантовые дефекты близки к нулю, и уровни энергии практически совпадают с водородными.

В случае непроникающих электронов, для которых квантовый дефект обусловлен поляризационным воздействием, теория дает формулу

$$\Delta_{nl} = -\frac{3\beta Z_a^2 [1 - l(l+1)/3n^2]}{4a_0^3 (l-1/2)l(l+1/2)(l+1)(l+3/2)} \quad (32.5)$$

где a_0 — боровский радиус ($a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,053$ нм). Из формулы (32.5) видна



сильная зависимость квантового дефекта от l . (для $l=0$ формула непригодна, так как s -электроны заведомо являются проникающими). Зависимость Δ от главного квантового числа n , наоборот, является слабой. С удовлетворительным приближением можно считать, что в пределах серии уровней с данным l квантовый дефект постоянен. Рис. 28 характеризует зависимость квантового дефекта от Z и l для атомов щелочных металлов.

Уровни энергии щелочных металлов имеют мультиплетность $\kappa=2$ и поэтому называются дублетными. Все они, за исключением 2S -уровней, являются двойными вследствие того, что энергия состояний $j=l+1/2$

и $j=l-1/2$ несколько различна. Причины указанного мультиплетного расщепления уровней будут рассмотрены ниже.

Переходы между уровнями с испусканием или поглощением световых квантов могут совершаться только в том случае, если при этом орбитальное квантовое число l изменяется на $+1$ или -1 :

$$\Delta l = \pm 1. \quad (32.6.a)$$

Переходы, для которых указанное правило отбора не выполняется, являются «запрещенными». Это означает, что возможны переходы между сериями уровней S и P , P и D , D и F и т. д.

Оптические переходы между уровнями тонкой структуры подчиняются правилу отбора

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (32.6.b)$$

Запрещены переходы с уровня $j'=0$ на уровень $j''=0$.

Третьим правилом отбора для дипольных переходов является отбор по спиновому орбитальному моменту:

$$\Delta s = 0. \quad (32.6.в)$$

Акт поглощения или испускания света может произойти, только если выполняются все три условия (32.6.а, 32.6.б, 32.6.в).

Совокупность переходов на основной уровень атома 2^2S с уровней n^2P символически обозначается как $2^2S - n^2P$, $n = 2, 3, 4, \dots$. Серия линий, соответствующая этим переходам, называется главной серией. Частоты линий главной серии выражаются формулой

$$\nu_{2^2S-n^2P} = \frac{R}{(2 + \Delta_s)^2} - \frac{R}{(n + \Delta_p)^2}, \quad (32.7)$$

где Δ_s и Δ_p — квантовые дефекты для S - и P -термов. Головная линия этой серии называется резонансной линией атома. Линии главной серии у щелочных металлов наиболее яркие. Предел главной серии соответствует энергии ионизации атома.

Кроме главной, например, у атома лития имеются следующие основные серии:

$2^2P - n^2D$, $n = 3, 4, 5, \dots$ Первая побочная, или диффузная серия

$2^2P - n^2S$, $n = 3, 4, 5, \dots$ Вторая побочная, или резкая серия;

$3^2D - n^2F$, $n = 4, 5, 6, \dots$ Фундаментальная серия, или серия Бергмана

У других щелочных металлов имеются те же самые серии с тем лишь отличием, что главное квантовое число уровней увеличивается у Na на 1, у K на 2, у Rb на 3 и у Cs на 4.

Причиной отмеченного выше мультиплетного расщепления термов щелочных элементов является взаимодействие спинового магнитного момента с магнитным полем, обусловленным орбитальным движением электрона. Орбитальный магнитный момент $\bar{\mu}_l$, связанный с орбитальным движением электрона в атоме, равен

$$\bar{\mu}_l = -\frac{e}{2mc} \bar{l} \quad (32.8)$$

Спиновый магнитный момент, называемый собственным вращением электрона, пропорционален спиновому механическому моменту \bar{s} :

$$\bar{\mu}_s = -\frac{e}{2mc} \bar{s} \quad (32.9)$$

Из (32.8) и (32.9) с учетом правил квантования можно получить величины проекций обоих моментов на выбранное направление, которые всегда принимают значения, кратные магнетону Бора $\mu_B = e\hbar/2mc = 9,274 \cdot 10^{-21}$ эрг · Гс⁻¹.

Взаимодействие магнитных моментов $\vec{\mu}_s$ и $\vec{\mu}_l$ приводит к тому, что механические моменты \vec{s} и \vec{l} электрона не сохраняют свое положение в пространстве, а совершают прецессию вокруг вектора полного момента $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. В этих условиях квантовые числа m_l и m_s теряют смысл. Поэтому, если необходимо учитывать магнитное взаимодействие, состояние электрона в атоме следует характеризовать четверкой квантовых чисел n, l, j, m_j .

Энергия спин-орбитального магнитного взаимодействия ΔE_M пропорциональна скалярному произведению $\vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_l$, которое, в свою очередь, пропорционально $\vec{l} \cdot \vec{s}$. Используя соотношение

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{(j^2 - l^2 - s^2)}{2} \quad (32.10)$$

и заменяя величины квадратов моментов их квантовомеханическими собственными значениями, получим

$$\Delta E_M = \xi_{nl} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]/2. \quad (32.11)$$

Постоянная ξ_{nl} носит название фактора дублетного расщепления термина nl .

У щелочных элементов магнитное взаимодействие электронов намного меньше электростатического. Поэтому оно приводит к тонкой структуре энергетических термов. Терм с данными n и l расщепляется на два уровня (кроме S -термов); причем уровень тонкой структуры с большим j лежит выше. Расстояние между уровнями тонкой структуры равно

$$\delta E = \Delta E_M(j=l+1/2) - \Delta E_M(j=l-1/2) = \xi_{nl}(l+1/2). \quad (32.12)$$

В атомах щелочных элементов величина дублетного расщепления термов хорошо описывается формулой Ланде:

$$\delta E = R\alpha^2 Z_a^2 Z_i^2 / n^{*3} l(l+1), \quad (32.13)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры (c — скорость света), Z_{ie} — эффективный заряд, действующий на электрон внутри атомного

остатка. Формула (32.13) показывает, что в пределах серии термов дублетное расщепление быстро убывает с ростом главного квантового числа. Расщепление максимально для термов 2P -серии, существенно меньше для термов 2D , еще меньше для термов 2F и т.д.

В ряду щелочных элементов дублетное расщепление быстро возрастает от лития к цезию, что связано с увеличением Z_i .

Линии главной серии щелочных элементов представляют собой дублеты. Их ширина убывает от головной линии к более высоким членам серии. Линии резкой (второй побочной) серии также являются двойными. Их структура обусловлена расщеплением нижнего терма 2P . Более сложную картину расщепления обнаруживают линии диффузной (первой побочной) серии, для которой как нижний, так и верхние термы испытывают расщепление. Согласно правилу отбора (32.6.б), линии диффузной серии содержат три компонента мультиплетной структуры. Вследствие того, что расщепление терма 2D значительно меньше, чем терма 2P , компонента (а) на рис. 29 оказывается близкой к более сильной компоненте (б), и спектральным прибором часто не разрешается.

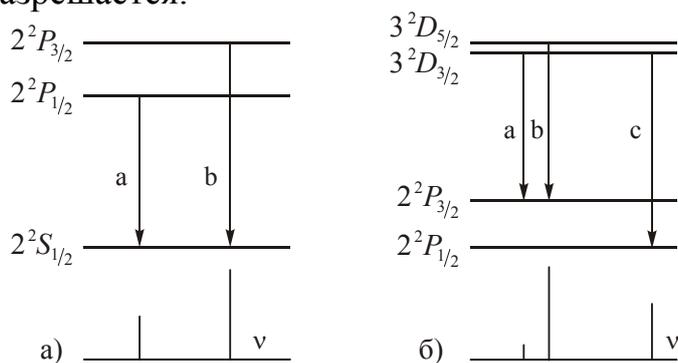


рис. 29. Схема мультиплетного расщепления уровней и линий атома лития:
 а) — резонансная линия $\lambda=670,784$ нм;
 б) — головная линия диффузной серии $\lambda=610,364$ нм

Относительные интенсивности компонент тонкой структуры подчиняются правилу сумм интенсивностей, согласно которому сумма интенсивностей переходов, имеющих общий уровень J , пропорциональна статистическому весу этого уровня $2J+1$ (статистический вес уровня равен числу вырожденных состояний, принадлежащих этому уровню, которое определяется числом возможных значений M_j). В наиболее простом случае, когда только один из термов испытывает расщепление, интенсивности компонент пропорциональны статистическим весам мультиплетных уровней, как это показано на рис. 29, а отношение интенсивностей компонент - $I_a : I_b = 1 : 2$.

ГЛАВА 7 МОЛЕКУЛЫ И КРИСТАЛЛЫ

Силы, удерживающие атомы в молекуле, вызваны взаимодействием внешних электронов. Электроны внутренних оболочек при объединении атомов в молекулу остаются в прежних состояниях. Это подтверждается тем, что рентгеновские спектры тяжелых элементов заметно не зависят от того, в состав какого химического соединения входит данный элемент. Различают два вида связи. Один из них осуществляется в тех молекулах, в которых часть электронов движется около обоих ядер. Такая связь называется *гомеополярной (или ковалентной, или атомной)*. Она образуется парами электронов с противоположно направленными спинами. Среди молекул этого типа следует различать молекулы с одинаковыми ядрами (H_2 , N_2 , O_2) и молекулы с разными ядрами (например, CN). В молекулах первого рода электроны распределены симметрично. В молекулах второго рода имеется некоторая асимметрия в распределении электронов, благодаря чему молекулы приобретают электрический дипольный момент. Второй тип связи имеет место, когда электроны в молекуле можно разделить на две группы, каждая из которых все время находится около одного из ядер. Электроны распределяются так, что около одного из ядер образуется избыток электронов, а около другого — их недостаток. Таким образом, молекула как бы состоит из двух ионов противоположных знаков, притягивающихся друг к другу. Связь этого типа называется *гетерополярной (или ионной)*. Примером молекул с гетерополярной связью могут служить $NaCl$, KBr , HCl и т. д. Простейший пример гомеополярной связи мы имеем в молекуле водорода. Вскоре после создания квантовой механики Гайтлер и Лондон (1927) предприняли успешную попытку квантовомеханического расчета основного состояния молекулы H_2 . Им удалось решить уравнение Шредингера для системы, состоящей из двух протонов (ядер атома водорода) и двух электронов.

§ 33. Энергия молекул и молекулярные спектры

Характерной особенностью оптических спектров молекул, в отличие от атомных, является более сложная структура, обусловленная наличием электронной и ядерной подсистем.

На спектры, наряду с движением электронов, оказывают влияние периодические изменения относительного расположения более тяжелых, в сравнении с электронами, ядер. Это движение ядер приводит к возникновению колебательной структуры. Изменение ориентации свободной молекулы в пространстве как целого (вращение) дополняет спектры вращательной структурой.

В видимой и ультрафиолетовой областях ($0,2 - 0,7 \text{ мкм}$) вместо

линейчатых спектров, характерных для атомов, в свободных молекулах наблюдаются полосатые спектры, состоящие из отдельных полос различной ширины, которые при достаточной дисперсии могут быть зарегистрированы как отдельные линии. Это электронные спектры. В близкой инфракрасной области (1–100 мкм) молекулы обладают характерными колебательными спектрами, состоящими также из отдельных полос и линий. В далекой инфракрасной и микроволновой областях (≥ 100 мкм) возникают вращательные спектры, состоящие из отдельных узких линий.

Вращательная и колебательная структура в спектрах поглощения и испускания свободных молекул проявляется в области электронных переходов, что вызвано одновременным изменением энергии электронного, колебательного и вращательного состояний.

Энергия молекулы может быть представлена в виде

$$E = E_e + E_v + E_r + E_{ev} + E_{er} + E_{vr}, \quad (33.1)$$

где E_e, E_v, E_r — энергия электронного, колебательного и вращательного движений молекулы, соответственно, E_{ev}, E_{er} — энергии взаимодействия электронного движения с колебательным и вращательным, E_{vr} — энергия взаимодействия колебательного и вращательного движений. Приближенное рассмотрение спектров молекул возможно без учета E_{ev}, E_{er}, E_{vr} .

Соотношения для энергий различных молекулярных движений определяют положение электронных, колебательных и вращательных спектров. Введем обозначения термов

$$T_e = \frac{E_e}{hc}, \quad G_v = \frac{E_v}{hc}, \quad F_r = \frac{E_r}{hc}. \quad (33.2)$$

При переходе молекулы из одного состояния в другое могут изменяться либо все три части полной энергии E_e, E_v, E_r , либо одна из них в зависимости от энергии возбуждения. Частота электронно-колебательно-вращательного перехода, выраженная в см^{-1} , определится из условия

$$\tilde{\nu} = (T'_e - T''_e) + (G'_v - G''_v) + (F'_r - F''_r). \quad (33.3)$$

Далее рассмотрим квантование колебательной и вращательной энергии на примере двухатомной молекулы.

§ 34. Квантование колебательных состояний двухатомной молекулы

Квантово-механическое описание колебательных состояний двухатомной молекулы в адиабатическом приближении дается уравнением

Шредингера, имеющим следующий вид:

$$(\hat{T}_v + E_e - E_{ee})\psi_v = E_v\psi_v. \quad (34.1)$$

Здесь \hat{T}_v — оператор кинетической энергии колебаний ядер, E_e — энергия электронного состояния молекулы при заданной конфигурации ядер, E_{ee} — значение электронной энергии в минимуме при равновесной конфигурации ядер, E_v — полная энергия молекулы, ψ_v — волновая функция возможных колебательных состояний молекулы.

Запишем оператор кинетической энергии, используя колебательную координату q и приведенную массу μ

$$\hat{T}_v = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dq^2}. \quad (34.2)$$

Разность энергий $E_e - E_{ee}$ также является некоторой функцией q , и в гармоническом приближении

$$E_e - E_{ee} = U(q) = \frac{1}{2}k_e q^2. \quad (34.3)$$

Физический смысл функции $U(q)$ соответствует (34.3), т. е. потенциальной энергии колеблющейся молекулы.

После подстановки (34.2) и (34.3) в (34.1) и деления всех слагаемых на коэффициент при $d^2\psi_v/dq^2$ уравнение Шредингера будет иметь вид

$$\frac{d^2\psi_v}{dq^2} + \left(\frac{8\pi^2\mu E_v}{\hbar^2} - \frac{4\pi^2\mu k_e}{\hbar^2} q^2 \right) \psi_v = 0. \quad (34.4)$$

Решение этого уравнения дает разрешенные значения энергии

$$E_v = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (34.5)$$

Уровни энергии различных возможных колебательных состояний, соответствующих значениям $v = 0, 1, 2, \dots$, образуют совокупность бесконечного числа равноотстоящих друг от друга уровней с $E_v \rightarrow \infty$ при $v \rightarrow \infty$.

В реальных молекулах потенциальная энергия не может принимать сколь угодно большие значения, и гармоническое приближение правильно описывает ход реальной функции $U(q)$ лишь вблизи положения равновесия.

Более точное описание колебаний возможно с использованием в качестве $U(q)$ функции Морзе

$$U(q) = D_e (1 - e^{-\beta q})^2. \quad (34.6)$$

В выражении (34.6) $U(q)$ содержит три эмпирические постоянные: D_e - энергию диссоциации, $q = r - r_e$, где r_e - равновесное межъядерное расстояние и $\beta = \sqrt{k_e/2D_e}$, не имеющую простого физического смысла. β совместно с D_e определяет вторую производную от E по r при $r = r_e$

$$k_e = \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right)_{r=r_e} = 2D_e \beta^2. \quad (34.7)$$

График функции Морзе представлен на рис. 30, где равновесное значение электронной энергии принято равным нулю: $E_{ee} = 0$.

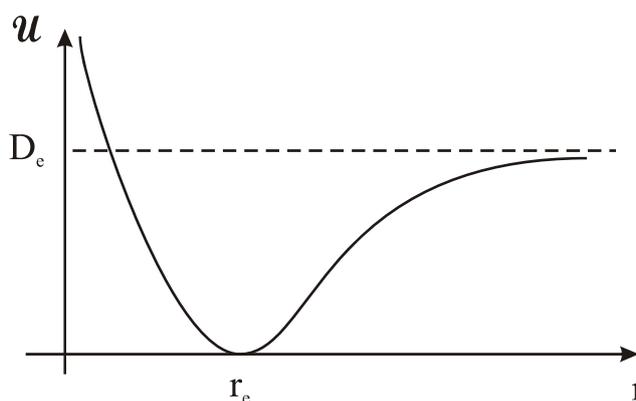


рис. 30.

Уравнение Шредингера для колебательных состояний двухатомной молекулы при использовании функции Морзе будет иметь вид

$$\frac{d^2 \psi_\nu}{dq^2} + \frac{8\pi^2 \mu E_\nu}{h^2} [E_\nu - D_e (1 - e^{-\beta q})^2] \psi_\nu = 0. \quad (34.8)$$

Выражение колебательной энергии, следующее из этого уравнения, будет таким:

$$E_\nu = \frac{h\beta}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} (\nu + 1) - \frac{h^2 \beta^2}{8\pi^2 \mu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (34.9)$$

Обычно формулу (34.9) записывают в виде

$$E_\nu = hc \left[\tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (34.10)$$

где

$$\tilde{\nu}_e = \sqrt{2D_e/\mu} \cdot \beta/2\pi c; \quad \tilde{\nu}_e x_e = \beta^2 h/8\pi^2 c \mu. \quad (34.11)$$

Величина $\beta^2 h/8\pi^2 c \mu$ обозначается по традиции $\tilde{\nu}_e x_e$, она рассматривается как одна константа, и называется коэффициентом ангармоничности.

В отличие от гармонического приближения, модель ангармонического осциллятора дает такие результаты:

1. Энергия $E(\nu)$ зависит от квантового числа ν нелинейно.
2. Разность энергий соседних колебательных уровней не постоянна, т.е. колебательный квант уменьшается с ростом ν

$$\Delta E = E(\nu+1) - E(\nu) = hc [\tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e (\nu+1)]. \quad (34.12)$$

Это означает, что уровни энергии по мере возбуждения молекулы сближаются.

3. Существует конечное число дискретных колебательных уровней двухатомной молекулы. Наиболее высокий из уровней непосредственно предшествует диссоциации, и ν_{\max} удовлетворяет условию

$$E(\nu_{\max}) - E(\nu_{\max} - 1) = 0. \quad (34.13)$$

Из (34.12) и (34.13) находим

$$\nu_{\max} = \tilde{\nu}_e / 2\tilde{\nu}_e x_e. \quad (34.14)$$

Определим D_e через колебательные постоянные $\tilde{\nu}_e$ и $\tilde{\nu}_e x_e$:

$$D_e = E_{\max} = hc \left[\tilde{\nu}_e \left(\nu_{\max} + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(\nu_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (34.15)$$

Поскольку $\nu_{\max} \gg 1$, то приближенно можно записать

$$\nu_{\max} \approx \nu_{\max} + \frac{1}{2} = \frac{\tilde{\nu}_e}{2\tilde{\nu}_e x_e}. \quad (34.16)$$

Подставляя (34.16) в (34.15), получим

$$D_e \approx hc\tilde{\nu}_e^2/4\tilde{\nu}_e x_e . \quad (34.14)$$

Величина D_e несколько больше реальной энергии диссоциации D_0 , так как для разрушения молекулы необходим переход из состояния $\nu=0$ в состояние с ν_{\max} . Поэтому

$$D_0 = D_e - E_0 = hc \left(\frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e x_e} - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} + \frac{\tilde{\nu}_e x_e}{4} \right). \quad (34.15)$$

Так как $\tilde{\nu}_e \gg \tilde{\nu}_e x_e$, то

$$\frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e x_e} - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} + \frac{\tilde{\nu}_e x_e}{4} \approx \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e x_e}, \quad (34.16)$$

и при описании двухатомной молекулы как ангармонического осциллятора можно считать, что

$$D_e \cong D_0 \cong hc \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e x_e}. \quad (34.17)$$

Волновые числа электронно-колебательных переходов можно вычислить двучленной формулой для энергии ангармонически колеблющейся молекулы (34.10) и выражением (33.3):

$$\tilde{\nu}_{e\nu} = \tilde{\nu}_{ee} + \tilde{\nu}'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \tilde{\nu}''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 - \dots \quad (34.18)$$

Если отсчитывать энергию от нулевого колебательного уровня ($\nu=0$), то формулу, аналогичную (34.18), можно записать в виде

$$\tilde{\nu}_{e\nu} = \tilde{\nu}_{00} + (\tilde{\nu}'_0 \nu' - \tilde{\nu}'_0 x'_0 \nu'^2 + \dots) - (\tilde{\nu}''_0 \nu'' - \tilde{\nu}''_0 x''_0 \nu'' + \dots), \quad (34.19)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{00} &= \tilde{\nu}_e + \left(\frac{1}{2} \tilde{\nu}'_e - \frac{1}{4} \tilde{\nu}'_e x'_e + \frac{1}{8} \tilde{\nu}'_e y'_e + \dots \right) - \left(\frac{1}{2} \tilde{\nu}''_e - \frac{1}{4} \tilde{\nu}''_e x''_e + \frac{1}{8} \tilde{\nu}''_e y''_e + \dots \right), \\ \tilde{\nu}'_0 &= \tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_e x_e + \frac{3}{4} \tilde{\nu}_e y_e, \\ \tilde{\nu}'_0 x_0 &= \tilde{\nu}_e x_e - \frac{3}{2} \tilde{\nu}_e y_e + \dots; \quad \tilde{\nu}''_0 y_0 = \tilde{\nu}_e y_e + \dots \end{aligned} \quad (34.20)$$

Здесь $\tilde{\nu}_e y_e$ или $\tilde{\nu}_0 y_0$ — постоянная ангармонизма в кубическом члене разложения.

При электронно-колебательных переходах каждый колебательный уровень основного электронного состояния может комбинировать с каждым колебательным уровнем возбужденного электронного состояния. В результате формируется большая совокупность полос, систематизация которых основана на двух подходах. Если значения колебательных констант молекулы $\tilde{\nu}_e''$, $\tilde{\nu}_e''x_e''$ и $\tilde{\nu}_e'$, $\tilde{\nu}_e'x_e'$ не очень близки по своим значениям, то структура спектра представляется так называемыми прогрессиями (или сериями) двух типов.

а. При $\nu = const$ образуется ν' -прогрессия или продольная серия Деландра. Положение полос в этих последовательностях переходов определяется формулой

$$\tilde{\nu} = [\tilde{\nu}_{ee} - G''(\nu'')] + \left[\tilde{\nu}_e' \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e'x_e' \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (34.21)$$

где $\tilde{\nu}_e'$ и $\tilde{\nu}_e'x_e'$ — равновесные значения колебательных постоянных возбужденного электронного состояния.

б. При $\nu' = const$ образуются ν'' -прогрессии или поперечные серии Деландра, полосы которых располагаются в соответствии с формулой

$$\tilde{\nu} = [\tilde{\nu}_{ee} + G'(\nu')] - \left[\tilde{\nu}_e'' \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_e''x_e'' \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (34.22)$$

На схемах рис. 31 а, б показаны переходы в продольной и поперечной сериях.

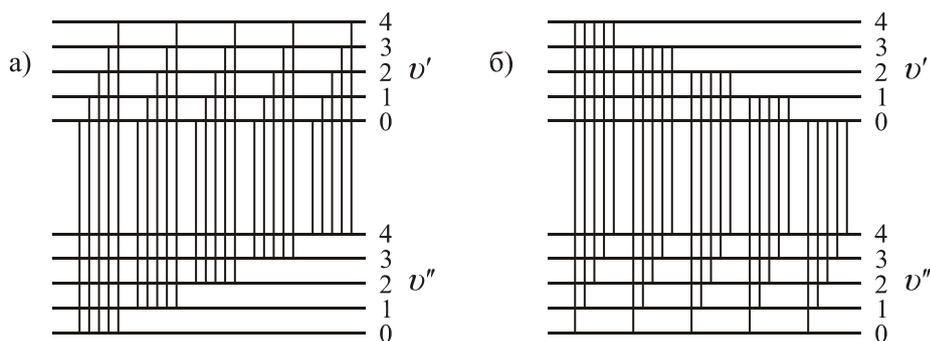


рис. 31.

Из рис. 31 видно, что в продольных сериях последовательность полос уходит в низкочастотную область, а в поперечных сериях — в высокочастотную область от начальных полос серии $\nu'' = const \leftrightarrow \nu' = 0$ и $\nu' = const \leftrightarrow \nu'' = 0$, соответственно. Так как $\tilde{\nu}_e \gg \tilde{\nu}_e x_e$, то прогрессии будут

выглядеть как серии полос, расстояния между которыми изменяются медленно, а величины этих расстояний соответствуют интервалам между колебательными уровнями в основном или возбужденном состояниях.

В полной совокупности обеих серий содержатся полосы с одинаковыми частотами. Поэтому наблюдение полос той или иной серии или прогрессии в реальном спектре в большей степени связано с условиями эксперимента, формирующими населенности уровней, которые выступают стартовыми в какой-либо серии переходов. Если исследуется спектр поглощения при нормальных термодинамических условиях, то в этом спектре наблюдаются ν' -прогрессии (продольные серии) с $\nu'' = 0$ для молекул с большими колебательными частотами (молекулы с легкими ядрами). При увеличении приведенной массы ядер, а также температуры газа, становится возможной регистрация полос ν' -прогрессии с $\nu'' = 0$.

Возбуждая спектр флуоресценции в электрическом разряде, можно получить целый ряд ν'' -прогрессий или эквивалентных им ν' -прогрессий. При селективном возбуждении молекул при помощи лазерного излучения становится реальным возбуждение одной из ν'' -прогрессий. Следует помнить, что реально регистрируемое число полос в каждой из прогрессий зависит от величины населенности стартового уровня и фактора Франка-Кондона для каждого перехода.

Если частоты колебаний $\tilde{\nu}_e$ молекулы в основном и в возбужденном электронных состояниях не сильно различаются, то спектр принимает характерный вид: переходы с $\Delta\nu = const$ располагаются близко друг к другу. Получающиеся группы полос с $\Delta\nu = const$ называются секвенциями. Схема образования секвенций показана на рис. 32.

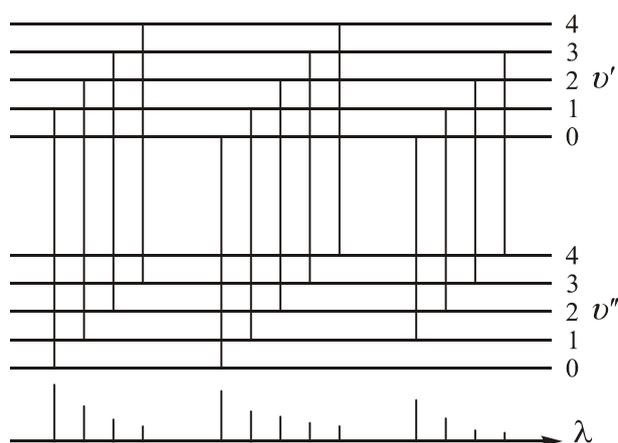


рис. 32.

Формулу для частот секвенций получим, если выражение (34.19) положим $\nu' = \nu'' + \Delta\nu$. Искомая формула будет иметь вид

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + \tilde{\nu}'_0 \Delta\nu - \tilde{\nu}'_0 x'_0 (\Delta\nu)^2 + (\tilde{\nu}'_0 - \tilde{\nu}''_0 - 2\tilde{\nu}'_0 x'_0 \Delta\nu) \nu'' - (\tilde{\nu}'_0 x'_0 - \tilde{\nu}''_0 x''_0) \nu''^2. \quad (34.23)$$

Из формулы (34.23) ясно, что при $\tilde{\nu}''=\tilde{\nu}'$ формируются группы близких полос с $\Delta\nu=0, +1, +2, \dots$

Завершим колебательный анализ определением силовых постоянных. Зная, что

$$\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}, \quad (34.24)$$

где μ — приведенная масса молекулы, находим

$$k_e = 4\pi^2 c^2 \mu \tilde{\nu}_e^2, \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (34.25)$$

§ 35. Квантование вращательных состояний двухатомной молекулы

Рассмотрим упрощенную модель молекулы как жесткого ротатора, т.е. когда две точечные массы m_1 и m_2 закреплены на постоянном расстоянии r , момент инерции $J = \mu r^2$, μ — приведенная масса.

В системе координат с началом в центре масс и с осью z , проходящей через ядра, кинетическая энергия вращения выражается формулой

$$T_r = J(\omega_x^2 + \omega_y^2)/2. \quad (35.1)$$

Запишем ω_x^2 и ω_y^2 через сферические угловые координаты, и тогда T_r будет функцией углов θ и φ :

$$T_r = \frac{J}{2}(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta). \quad (35.2)$$

При использовании потенциальной функции Морзе для нежесткого ротатора решение уравнения Шредингера для колебательно-вращательных состояний дает выражение для B_v

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (35.3)$$

где

$$\alpha_e = \frac{3h^2 \beta \sqrt{\mu D_e}}{16\sqrt{2}\pi^3 c \mu r_e^2 D_e} \left(\frac{1}{\beta r_e} - \frac{1}{\beta^2 r_e^2} \right). \quad (35.4)$$

Возможные значения энергий колебательно-вращательных состояний

двухатомной молекулы в таком приближении будут:

$$E(\nu, J) = hc \left[\tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + hc \left[B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 \right]. \quad (35.5)$$

Здесь для сокращения записи введено обозначение

$$D_v = D'_e - \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (35.6)$$

где

$$D'_e = \frac{h^3}{64\pi^4 c \mu^2 r_e'^6 \beta^2 D_e}, \quad (35.7)$$

$$\gamma_e = \frac{5\sqrt{2}h^4 \sqrt{\mu D_e}}{1024\pi^5}. \quad (35.8)$$

Детальный анализ вращательной структуры электронно-колебательных переходов позволяет определить:

1. Положение «нулевых линий», необходимых для точного вычисления колебательных констант. «Нулевой линией» называется линия запрещенного вращательного перехода в каждом электронно-колебательном переходе.

2. Значения вращательных констант и равновесные расстояния между ядрами (r_e'' r_e') в основном и возбужденном электронно-колебательных состояниях.

3. Величину констант расщепления в случае снятия спинного или орбитального вырождения.

4. Вращательную температуру.

5. Закономерности возмущений во вращательных спектрах.

Вращательная структура спектра электронно-колебательного перехода определяется типом электронного перехода. Так, для электродипольных переходов в общем случае можно наблюдать *P*-, *Q*-, *R*-ветви в соответствии с правилами отбора для вращательного квантового числа *J* момента количества движения ядер:

$$\Delta J = +1 \text{ — } R\text{-ветвь}, \quad (35.9)$$

$$\Delta J = 0 \text{ — } Q\text{-ветвь}, \quad (35.10)$$

$$\Delta J = -1 \text{ — } P\text{-ветвь}. \quad (35.11)$$

Если взять за основу формулу для вращательного терма $F(J)$ без учета центробежного растяжения

$$F(J) = B_v J(J+1), \quad (35.12)$$

то волновые числа линий вращательных ветвей будут описываться формулами

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{ev} + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2, \quad (35.13)$$

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{ev} - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2, \quad (35.14)$$

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_{ev} + (B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2. \quad (35.15)$$

Квантовое число J принимает значения $J = 0, 1, 2, 3, \dots$, а вращательная энергия отсчитывается от нулевых линий $\tilde{\nu}_{ev}$ электронно-колебательных переходов. Вращательные постоянные $B_{v'}$ и $B_{v''}$ относятся к возбужденному и основному электронным состояниям, соответственно. Следует помнить, что при учете взаимодействия электронного и вращательного движений в формулах для электронно-колебательных вращательных энергий вращательное квантовое число в чистом виде не фигурирует. Роль квантовой переменной, зависящей от вращательного квантового числа J , играет либо квантовое число J полного момента, либо квантовое число N полного момента без спина. В каждом конкретном случае описания электронно-колебательно-вращательных спектров необходимо учитывать эти различия.

Анализ формул (35.13) – (35.15), показывает, что зависимость $\tilde{\nu}_{R,P,Q}$ от J , представлена квадратичными и линейными членами. Их конкуренция при больших значениях J и разных знаках приводит к повороту P - или R -ветвей и образованию кантов — сгущению вращательных линий с резким краем в месте поворота. Очевидны случаи:

- а. $B_{v'} - B_{v''} < 0$; образуется кант R -ветви;
- б. $B_{v'} - B_{v''} > 0$; образуется кант P -ветви.

В Q -ветви при этом изменяется лишь направление роста абсолютной величины $|\tilde{\nu}_Q(J)|$. Нумерация линий в R - и P -ветвях различна: положение первой линии в R -ветви определяется значением $J=0$, а в P -ветви — $J=1$. График зависимости называется диаграммой Фортра. Схемы образования структуры вращательных ветвей и диаграммы Фортра представлены на рис. 33. Здесь же показан вид вращательных спектров с учетом распределения интенсивности линий.

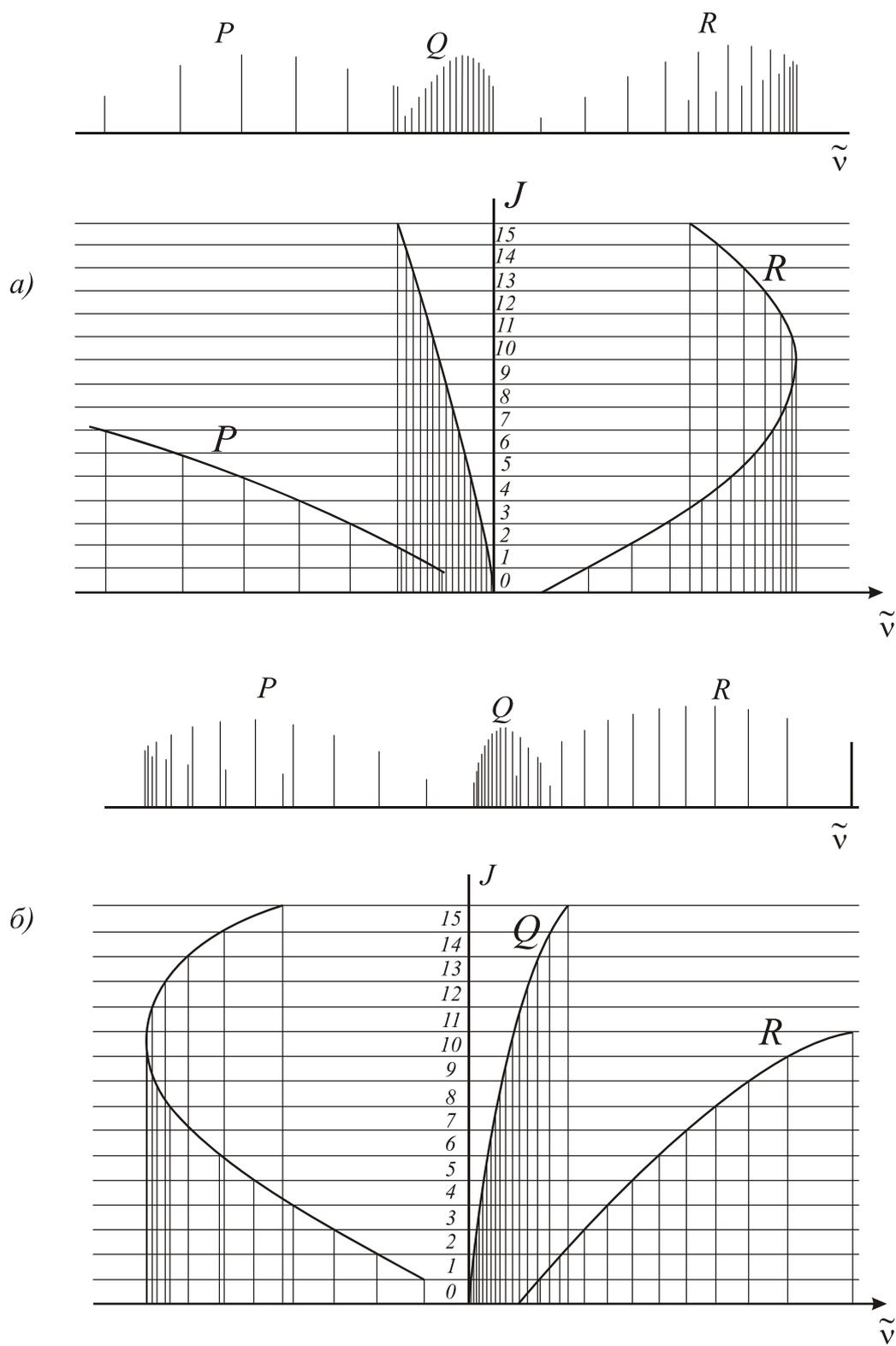


рис. 33. Диаграмма Фортра и схематический вид вращательных спектров :
 а. $B'_v - B''_v < 0$; б) $B'_v - B''_v > 0$

Применяя формулы (35.12) – (35.15), можно определить «нулевые» линии и вращательные константы в различных электронно-колебательных состояниях. Для этого воспользуемся методом комбинационных разностей. Пусть электронно-колебательная полоса переходов состоит из P -, Q - и R -ветвей, с установленной нумерацией линий. Тогда рассматривая совместно переходы в P - и Q -ветвях и выделяя среди них те, которые имеют общий верхний уровень, можно записать

$$\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J). \quad (35.16)$$

Из (35.16) видно, что разность между волновыми числами переходов с общего верхнего уровня в P - и Q -ветвях равна разности вращательных термов нижнего электронно-колебательного состояния, расположенных через один уровень. Аналогично для переходов на общий нижний уровень будет справедливо соотношение

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = \Delta_2 F'(J). \quad (35.17)$$

Нетрудно вычислить общее для (35.16) и (35.17) выражение разности термов (35.12)

$$F(J+1) - F(J-1) = B_v(J+1)(J+2) - B_v(J-1)J = 4B_v \left(J + \frac{1}{2} \right) \quad (35.18)$$

и записать соотношение для определения вращательных постоянных в основном и возбужденном электронных состояниях

$$\Delta_2 F''(J) = 4B_v'' \left(J + \frac{1}{2} \right), \quad (35.19)$$

$$\Delta_2 F'(J) = 4B_v' \left(J + \frac{1}{2} \right), \quad (35.20)$$

Вращательные постоянные находят либо графически (из значения тангенса угла наклона линейных зависимостей (35.19) и (35.20)), либо путем усреднения величин $\Delta_2 F(J)/4(J+1/2)$ для последовательности J . Критерием правильности выполненного анализа структуры вращательного спектра будет совпадение комбинационных разностей $\Delta_2 F(J)$, найденных для двух или нескольких электронно-колебательных переходов с общим верхним или нижним колебательно-вращательным состоянием.

Вращательные постоянные B_v' и B_v'' относятся к колебательному состоянию с квантовым числом ν . Переход к равновесным значениям

$B_e = h/8\pi^2 e \mu r_e^2$ можно выполнить, используя формулу (35.3).

Константу α_e можно вычислить на основании экспериментальных данных определения B_0 для нескольких электронно-колебательно-вращательных переходов.

§ 36. Комбинационное рассеяние света

Классическая теория КРС. При прохождении света через вещество наблюдается рассеяние его на неоднородностях среды, причем рассеяние становится существенным, если неоднородности по своим размерам сравнимы с длиной волны падающего света. Одним из видов неоднородностей в чистом веществе могут быть флуктуации плотности, возникающие вследствие теплового движения молекул. Рассеяние на флуктуациях плотности называется молекулярным или релеевским. Частота излучения в этом случае не меняется, а рассеянный свет является когерентным.

В спектре рассеянного света существуют и дополнительные линии, частоты которых отличны от частоты падающего света. Появление таких линий обусловлено *комбинационным или рамановским рассеянием света* (в 1928 году эффект наблюдали Ландсберг и Мандельштам в кристалле, а Раман - в жидкости). Смещенные линии называются линиями комбинационного рассеяния света (КРС). Важнейшая их особенность заключается в том, что число линий, частоты и интенсивности характеризуют энергетическую и пространственную структуру молекул или кристаллов рассеивающего вещества и силы взаимодействия в них. Рассмотрим электрическое поле падающей световой волны.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu_0 t, \quad (36.1)$$

В атоме или молекуле под действием поля индуцируется электрический дипольный момент \vec{P} .

В первом приближении для высокосимметричных молекул

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (36.2)$$

где α - поляризуемость, зависящая от строения и свойств молекулы (в простейшем случае – скаляр, а в общем случае - тензор второго ранга). Индуцированный дипольный момент периодически изменяется с частотой ν_0 по закону

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu_0 t. \quad (36.3)$$

Вынужденные колебания молекулярного диполя служат причиной релеевского рассеяния света. Из электродинамики известно, что осциллирующий диполь с частотой ν_0 служит источником монохроматического излучения той же частоты, а интенсивность рассеянного света определяется выражением

$$J_{\nu_i} = \frac{2}{3C^3} \left| \frac{d^2 \vec{P}}{dt^2} \right|^2 = \frac{16\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} \alpha_0^2 E_0^2. \quad (36.4)$$

В реальных средах поляризуемость α не бывает постоянной величиной. Колебательные движения атомов, образующих молекулу или кристалл, изменяют α , что и приводит к смещению частоты рассеянного света. При колебаниях атомов электронная оболочка молекулы деформируется, т.е. поляризуемость является функцией межатомного расстояния $\alpha = \alpha(q)$.

Разложим поляризуемость $\alpha(q)$ в ряд по малым смещениям около равновесного положения и рассмотрим только первые два члена (гармоническое приближение)

$$\alpha(q) = \alpha(q_0) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=q_0} (q - q_0) + \dots \quad (36.5)$$

Добавка к поляризуемости $\alpha(q_0)$ в формуле (36.5) осциллирует с частотой ν колебаний атомов, и тогда изменение поляризуемости во времени можно представить в виде

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin 2\pi\nu t, \quad (36.6)$$

где $\alpha_0 = \alpha(q_0)$ поляризуемость неколеблущейся молекулы в положении равновесия; α_1 - амплитуда изменения поляризуемости при колебаниях с частотой ν , причем $\alpha_0 = \alpha_1$. Индуцированный дипольный момент молекулы или кристалла имеет вид

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \alpha_1 \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \sin(2\pi\nu t). \quad (36.7)$$

Выражение (36.7) после преобразования второго слагаемого записывается так:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t]. \quad (36.8)$$

Значит, индуцированный диполь содержит слагаемое, осциллирующее с частотой ν_0 (релеевское рассеяние), и слагаемые с частотами $\nu_0 - \nu$ и $\nu_0 + \nu$, которые и представляют комбинационное рассеяние.

Линии с частотами $\nu_c = \nu_0 - \nu$, смещенные в сторону больших длин волн («красные» спутники), называются *стоксовыми*, с частотами $\nu_a = \nu_0 + \nu$, смещенные в сторону меньших длин волн («фиолетовые» спутники) - *антистоксовыми* (рис. 34).

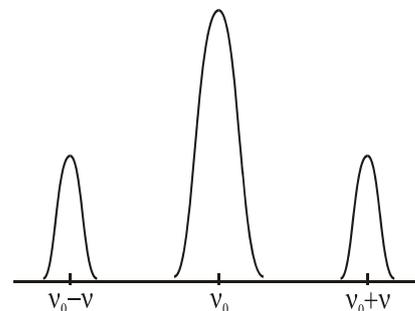


рис. 34

Интенсивность этих спутников

$$J_{\nu_{0i\pm\nu}} = \frac{4\pi}{3c^3} (\nu_0 \pm \nu)^4 \alpha_1^2 E_0^2. \quad (36.9)$$

Используя связь интенсивности J_0 линейно-поляризованной падающей световой волны с её напряженностью E_0 , формулу (36.9) можно представить в окончательном виде

$$J_{\nu_{0i\pm\nu}} = \frac{32\pi^2}{3c^4} (\nu_0 \pm \nu)^4 \alpha_1^2 J_0. \quad (36.10)$$

Отсюда видны основные закономерности КРС. Интенсивность рассеянного света пропорциональна:

1. интенсивности падающего света;
2. четвертой степени частоты рассеяния;
3. квадрату первой производной составляющей тензора поляризуемости.

Смещенные стоксовы и антистоксовы компоненты соответствуют собственным частотам колебаний молекулы или кристалла. Как видно из формулы (9), интенсивности стоксовых и антистоксовых компонент практически одинаковы. Однако количественные данные эксперимента не согласуются с выводами классической теории - красные спутники интенсивнее фиолетовых. Количественно правильное описание явления КРС дает квантовая теория.

Квантовая теория КРС. Рассмотрим случаи нерезонансного рассеяния света, для которого энергия возбуждающего излучения меньше энергии реального электронного перехода в молекуле $h\nu_0 < E_{эл}$. На рис 35

представлена схема энергетических переходов для релеевского (б) и комбинационного рассеяния света: а) стоксова компонента, в) анти-стоксова компонента. $E_{эл}^m$ - энергия чисто электронного перехода в молекуле, $h\nu_0$ - энергия возбуждающего фотона, $h\nu$ - энергия перехода между колебательными или вращательными состояниями молекулы, l - виртуальные уровни

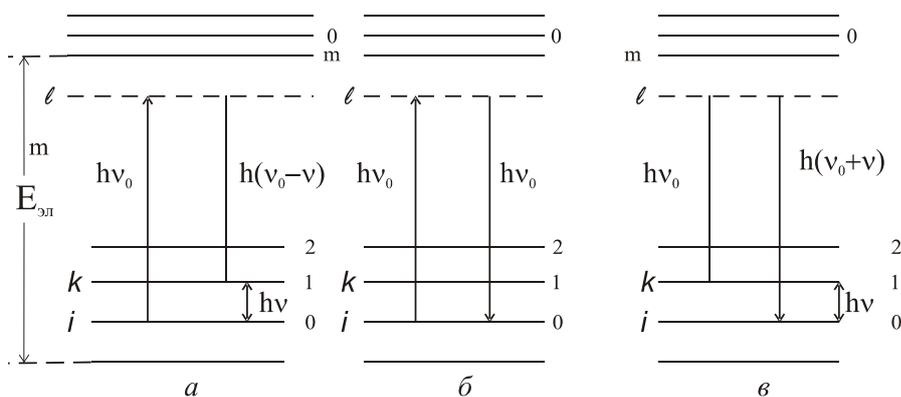


рис.35.

При взаимодействии потока квантов падающего света с ансамблем молекул вынужденным колебаниям молекулярного диполя (в классической теории) в квантовой теории будут соответствовать переходы электронов на некоторые виртуальные энергетические уровни молекулы l с одновременным переходом на один из подуровней (i, κ) основного электронного состояния. Квант возбуждения $h\nu$ в основном электронном состоянии относится к колебательному или вращательному возбуждению молекулы. В большинстве случаев для молекул и кристаллов $h\nu \ll h\nu_0 < E_{эл}^m$. Если при переходе из виртуального (l) электронного состояния конечный уровень совпадает с исходным, то рассеяние света называется релеевским (случай б на рис. 35). Если энергия конечного уровня больше или меньше энергии исходного, то рассеяние называется комбинационным. Когда излучается квант света с энергией $h(\nu_0 - \nu) < h\nu_0$, комбинационное рассеяние называется стоксовым (случай а на рис. 35). Процесс идет с потерей энергии. При излучении кванта света с энергией $h(\nu_0 + \nu) > h\nu_0$ комбинационное рассеяние называется антистоксовым, а исходное состояние (κ) соответствует возбужденным колебательным или вращательным уровням молекулы (случай в на рис. 35). Участие этих низкоэнергетических движений молекулы в комбинационном рассеянии позволяет извлекать полезную информацию: колебательные и вращательные константы (энергетическая структура), характер межмолекулярных взаимодействий и др.

Для колебательного движения молекул или кристаллов энергия колебательных уровней в гармоническом приближении дается формулой

$$E_{\nu_i} = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right),$$

где $\nu_i = 0, 1, 2, 3, \dots$ - колебательное квантовое число, ν_i - частота i -го нормального колебания, h - постоянная Планка.

Гармонический осциллятор имеет правило отбора для колебательного квантового числа $\nu = \Delta\nu = \pm 1$. Процесс КРС можно формально представить схемой



где $M(0)$ энергия молекулы вещества, находящаяся на нулевом колебательном уровне с $\nu = 0$; $M(1)$ - энергия молекулы, возбужденной на колебательный уровень с $\nu = 1$. В первом случае часть энергии $h\nu$ падающего кванта $h\nu_0$ поглощается молекулой, т.е. часть энергии фотона идет на колебания молекулы или кристаллической решетки. Рассеянный фотон, теряя часть энергии, становится более длинноволновым по сравнению с падающим. Часть падающих на вещество фотонов при взаимодействии получает дополнительную энергию $h\nu$, и рассеянный фотон смещается в коротковолновую область спектра.

При не слишком низких температурах T число возбужденных молекул на уровне E_{ν_i} определяется формулой Больцмана

$$E_i = N_0 \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right), \quad (36.12)$$

где N_0 - общее число молекул; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура.

Комбинационное рассеяние на термодинамически равновесном ансамбле молекул называется спонтанным.

Отношение интенсивностей антистоксовой компоненты к стоксовой в спектре спонтанного рассеянного света определяется так:

$$\frac{J_a}{J_c} = \frac{J_{\nu_0+\nu}}{J_{\nu_0-\nu}} = \frac{(\nu_0 + \nu)^4}{(\nu_0 - \nu)^4} \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \quad (36.13)$$

Как правило,

$$\frac{J_a}{J_c} \approx \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \quad (36.14)$$

Кристаллы или молекулы при комнатной температуре находятся, в основном, на нижнем энергетическом уровне с $\nu = 0$, и лишь незначительная часть заселяет возбужденный уровень с $\nu = 1$. Поэтому $\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) < 1$, интенсивность стоксовых линий всегда выше интенсивности антистоксовых.

§ 37. Комбинационное рассеяние света в кристаллах

Многие важные закономерности КРС на колебаниях кристаллов можно выяснить на одномерной модели кристаллической решетки.

Рассмотрим линейную цепочку атомов, расположенных на одинаковом расстоянии a друг от друга, но имеющих разные массы m_1 и m_2 . Атомы с массой m_1 находятся в нечетных узлах цепочки, а атомы с массой m_2 - в четных. Силовую постоянную взаимодействующих атомов обозначим f .

Если учитывать взаимодействие только ближайших соседей, то силу F_n , действующую на n -й атом можно представить в виде

$$F_n = f(u_{n+1} - u_n) - f(u_n - u_{n-1}). \quad (37.1)$$

Здесь u_n - относительные смещения n -го атома. Уравнения движения для ближайших атомов запишем как

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_{2n} &= f(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}), \\ m_2 \ddot{u}_{2n+1} &= f(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \quad (37.2)$$

Решение этих уравнений ищем в виде

$$\begin{aligned} u_{2n} &= A_1 \exp i(2\pi\nu t + 2n\kappa a), \\ u_{2n+1} &= A_2 \exp i[2\pi\nu t + (2n+1)\kappa a], \end{aligned} \quad (37.3)$$

где $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$ - волновой вектор.

Подставляя (37.3) в (37.2), получаем систему однородных уравнений

$$\begin{aligned} -(2\pi\nu)^2 m_1 A_1 &= f A_2 [\exp(i\kappa a) + \exp(-i\kappa a)] - 2f A_1, \\ -(2\pi\nu)^2 m_2 A_2 &= f A_1 [\exp(i\kappa a) + \exp(-i\kappa a)] - 2f A_2. \end{aligned} \quad (37.4)$$

Она имеет нетривиальные решения относительно A_1 и A_2 при условии

$$\begin{vmatrix} 2f - m_1(2\pi\nu) & 2f \cos \kappa a \\ -2f \cos \kappa a & 2f - m_2(2\pi\nu)^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (37.5)$$

Отсюда находим $\varpi^2 = (2\pi\nu)^2$.

$$\varpi^2 = a \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm f \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 \kappa a}{m_1 m_2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (37.6)$$

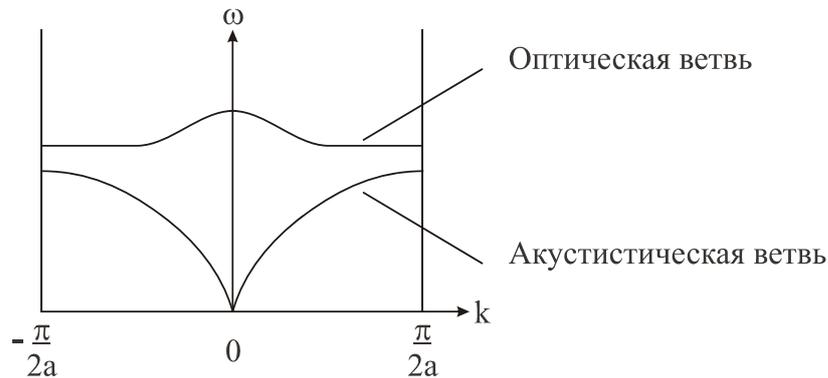


рис.36

Зависимость ϖ от κ при $m_1 > m_2$ представлена на рис. 36. Как видим, дисперсионная зависимость $\varpi(\kappa)$ распадается на две ветви. Верхняя ветвь, для которой при $\kappa = 0$ $\varpi \neq 0$, названа оптической по следующей причине. Как видно из уравнений (37.4), при малых κ $\frac{A_1}{A_2} = -\frac{m_1}{m_2}$, т.е. атомы в колебании движутся навстречу друг другу, а их центр масс остается неподвижным. Если атомы m_1 и m_2 , имеют противоположные заряды, то их колебания можно возбудить переменным полем световой волны. Длина волны $\lambda = 10^{-6}$ м для оптического излучения значительно больше постоянной решетки $a = 10^{-10}$ м. Значит, становится возможным возбудить оптические колебания лишь с частотами, соответствующими $\kappa \rightarrow 0$. Другое решение для малых значений, отвечающее равенству амплитуд $A_1 = A_2$, соответствует акустической ветви. В этом случае атомы и их центр масс движутся вместе, как при акустических колебаниях. Из решения (36.20) следует также существование запрещенной зоны между частотами $\left(\frac{2f}{m_1}\right)^{\frac{1}{2}}$ и $\left(\frac{2f}{m_2}\right)^{\frac{1}{2}}$ при $|\kappa| = \frac{\pi}{2a}$ на границе *первой зоны* Бриллюэна.

В случае трехмерной решетки, состоящей из N элементарных ячеек, имеется $3Nn$ частот колебаний, которые группируются в $3n$ ветвей, где n -

число частиц в элементарной ячейке. Из них 3 ветви при $\kappa \rightarrow 0$ имеют частоты, стремящиеся к нулю, они называются акустическими. Остальные ветви, называемые оптическими, имеют частоты, которые при $\kappa = 0$ в нуль не обращаются.

Анализ симметрии колебательных мод кристалла, проявляющихся в КРС, показывает, что *главными (фундаментальными) колебаниями* являются те, для которых волновой вектор κ близок к нулю. В этом случае трансляционно-эквивалентные атомы совершают одинаковые перемещения, и достаточно рассматривать колебания атомов элементарной ячейки.

Смещения атомов в элементарной ячейке при колебательном движении по отношению к преобразованиям симметрии могут быть двух типов: симметричные и антисимметричные. Преобразование симметрии для симметричных колебаний переводит векторы смещений сами в себя, а для антисимметричных это же преобразование приводит к смене знаков векторов смещений на противоположные.

Элементарная ячейка простых атомных кристаллов (например, NaCl) состоит из отдельных атомов, связанных между собой однотипным взаимодействием. Однако часто оказывается, что в связи с характером сил, действующих между частицами, целесообразно выделение таких групп атомов, которые могут рассматриваться как новые структурные единицы кристалла. Ими могут быть сложные ионы, а в молекулярных кристаллах - отдельные молекулы. Нормальные колебания можно подразделить на внешние и внутренние. Внешние колебания - движение групп частиц относительно друг друга. Внутренние колебания - движение точечных частиц внутри указанных групп. Внешние колебания, в свою очередь, связаны с поступательным и вращательным движением молекул как целого. Обычно внешние колебания называют колебаниями решетки, хотя, строго говоря, все, без исключения, колебания кристалла подчиняются периодичности, и поэтому являются колебаниями решетки.

В простейшей модели колебательного движения (грузик на пружинке) частота колебания зависит от двух величин: квазиупругой (динамической) постоянной f и массы m (или приведенной массы $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$). Если значения f и μ для внешних и внутренних колебаний существенно различаются, то экспериментально можно наблюдать контраст частот в спектре переходов для внешних и внутренних колебаний. Такая ситуация характерна для молекулярных кристаллов типа нафталина, антрацена, у которых энергия химической связи атомов в молекуле $E_{\text{внутр}}$ значительно больше энергии Ван-дер-Ваальсовой связи между молекулами $E_{\text{внешн}}$. Действительно, $E_{\text{внутр}} = 100 \frac{\text{Ккал}}{\text{моль}}$, а $E_{\text{внешн}} = 0,5 - 1,0 \frac{\text{Ккал}}{\text{моль}}$.