

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
УКРАЇНИ
(КПІ ім. Ігоря Сікорського)

О.П. Кобушкін

Атомна фізика

Київ 2018

В підручнику викладено головні положення про будову атома й атомних систем, їх спектри випромінювання і поглинання та інші властивості, як з точки зору експерименту, так і теорії. Велику увагу приділено зв'язку атомної фізики з становленням і розвитком квантової механіки, її принципами та положеннями. Надано відомості про основні методи квантової механіки та її рівняння та обговорюється їх застосування для опису властивосте атомних систем.

Для студентів фізико-технічних спеціальностей вищих навчальних закладів, а також може бути корисним широкому колу фахівців.

Зміст

Передмова	9
1 Закони випромінювання абсолютно чорного тіла	11
1.1 Закон Кірхгофа	12
1.2 Закони Віна	15
1.2.1 Температура Сонця	17
1.3 Розподіл Релея-Джинса та ультрафіолетова катастрофа	18
1.4 Квантова теорія випромінювання абсолютно чорного тіла	20
Контрольні запитання і завдання	23
2 Планетарна модель атома	25
2.1 Досліди по розсіянню α -частинок та планетарна модель Резерфорда	25
2.2 Лнійчастий спектр атома водню. Комбінаційний принцип Рітца	29
2.3 Постулати Бора	32
2.4 Розрахунок енергетичного спектру та сталої Рідберга	33
2.5 Дослід Франка-Герца	35
2.6 Недоліки борівської моделі	37
Контрольні запитання і завдання	37
3 Корпускулярно-хвильовий дуалізм	39
3.1 Закони фотоефекту	39
3.2 Двоблачна природа світла та квантова теорія фотоефекту	40
3.3 Кілька слів про теорію відносності та корпускулярну природу світла	42
3.4 Дослід Комптона	43
3.5 Хвилі де Бройля	46
3.6 Експериментальне підтвердження існування хвиль де Бройля	47
3.6.1 Дослід Девіссона-Джермера	48
3.6.2 Інші дослід	50
3.7 Уявний дослід з двома щілинами	51
3.8 Хвильова функція та принцип суперпозиції	52
3.9 Плоскі хвилі та хвильові пакети	55
3.9.1 Процес вимірювання та редукція хвильового пакету	59
3.10 Принцип невизначеності	60
3.11 Інтеграл за траєкторіями	61
Контрольні запитання і завдання	61
Задачі	62

4	Рівняння Шрьодінгера	67
4.1	Обґрунтування рівняння Шрьодінгера	67
4.1.1	Аналогія з оптикою	67
4.1.2	Оператори фізичних величин	68
4.1.3	Явний вигляд операторів імпульсу та координати	72
4.1.4	Рівняння неперервності	73
4.2	Стационарні розв'язки рівняння Шрьодінгера	73
4.2.1	Стационарне рівняння Шрьодінгера	73
4.2.2	Умови нормування	75
4.3	Суперпозиція квантових станів	75
	Контрольні запитання і завдання	76
	Задачі	76
5	Квантова механіка найпростіших систем	79
5.1	Вільний рух частинки	79
5.1.1	Рух в одновимірному просторі	79
5.1.2	Рух в тривимірному просторі	80
5.2	Частинка в одновимірній потенціальній ямі	81
5.2.1	Загальні вимоги до хвильової функції	81
5.2.2	Хвильові функції у випадку ями скінченної глибини	82
5.2.3	Квантові енергетичні рівні в потенціальній ямі	83
5.2.4	Яма нескінченної глибини	84
5.2.5	Коефіцієнти проходження та відбивання	85
5.3	Тунельний ефект	86
5.3.1	Автоелектронна емісія	88
5.4	Гармонічний осцилятор	89
	Задачі	92
6	Наближені методи розв'язку рівняння Шрьодінгера	95
6.1	Теорія збурень	95
6.2	Варіаційний метод Рітца	97
	Контрольні запитання і завдання	98
7	Квантова частинка в сферично-симетричному полі	99
7.1	Момент імпульсу в класичній механіці	99
7.1.1	Оператор моменту імпульсу. Комутаційні співвідношення між його компонентами	100
7.1.2	Гамільтоніан частинки, що знаходиться в сферично-симетричному полі	102
7.1.3	Власні значення та власні функції операторів \hat{L}^2 та \hat{L}_z	103
7.2	Радіальна хвильова функція	105
7.3	Парність	106
7.3.1	Оператор інверсії простору та його власні значення	106
7.3.2	Парність частинки, яка знаходиться в сферично-симетричному полі	107
	Контрольні запитання і завдання	108
	Задачі	108

8	Механічний та магнітний моменти квантової частинки	111
8.1	Магнітний момент орбітального руху зарядженої частинки	111
8.2	Спін електрона та інших частинок	114
8.2.1	Дослід Штерна-Герлаха	114
8.2.2	Спін електрона	115
8.2.3	Спін і магнітні моменти частинок	117
8.3	Магнітомеханічні явища	118
	Контрольні запитання і завдання	119
9	Атом водню	121
9.1	Енергетичні рівні та хвильові функції атома водню	121
9.2	Густина розподілу електронної «хмари» в атомі водню	125
9.3	Системи, які подібні до атома водню	128
9.3.1	Дейтерій та тритій	128
9.3.2	Воднеподібні атоми	129
9.3.2.1	Історія відкриття воднеподібних атомів	130
9.3.3	Рідберговські атоми	130
9.3.4	Екзотичні атоми водню	131
9.3.4.1	Мюонний атом водню	131
9.3.4.2	Мезонні атоми водню	131
9.3.4.3	Позитроній	132
9.3.4.4	Мюоній	132
9.4	Електромагнітні переходи в атомі водню	132
9.4.1	Правила відбору. Електричні дипольні переходи	133
9.4.2	Інші типи переходів	135
9.5	Релятивістські ефекти в атомі водню	136
9.5.1	Тонка структура атомних спектрів	136
9.5.2	Спін-орбітальна взаємодія	137
9.5.3	Інші релятивістські поправки	141
9.5.4	Лембів зсув та надтонке розщеплення	145
9.5.5	Лембів зсув	146
9.5.5.1	Ще декілька слів про надтонке розщеплення	147
	Контрольні запитання і завдання	147
10	Систематика станів багатоелектронних атомів	149
10.1	Принцип нерозрізнюваності частинок	149
10.1.1	Тотожні частинки в квантовій механіці	149
10.1.2	Принцип Паулі	149
10.2	Електронні конфігурації	151
10.3	Повний електронний механічний момент	153
10.3.1	Додавання двох механічних моментів. Загальний випадок	154
10.3.2	Додавання моментів в багатоелектронному атомі	155
10.3.2.1	Схеми додавання моментів	155
10.3.2.2	Двоелектронна система	156
	Контрольні запитання і завдання	157

11 Електронні оболонки в атомах	159
11.1 Електронні оболонки та порядок їх заповнення	159
11.2 Періодична система елементів Менделєєва	162
11.2.1 1-й період	163
11.2.2 2-й та 3-й періоди	163
11.2.3 4-й та 5-й періоди	164
11.2.4 6-й та 7-й періоди	164
11.2.5 Відкриття гафнію	164
Контрольні запитання і завдання	165
12 Атоми лужних металів	167
12.1 Потенціал для валентного електрона	167
12.2 Енергетичні терми атомів лужних металів	169
12.3 Ізоелектронні ряди лужних металів	170
12.4 Спектри випромінювання лужних металів	171
12.5 Тонке розщеплення спектрів	173
Контрольні запитання і завдання	174
13 Атоми з двома електронами	177
13.1 Хвильові функції двох невзаємодіючих електронів	177
13.2 Основний стан гелія	178
13.3 Збуджені стани атомів подібних гелію	180
13.4 Розрахунок енергії основного стану гелія варіаційним методом	184
13.5 Спектри випромінювання гелія	185
13.5.0.1 Як був відкритий гелій	186
13.5.0.2 Розповсюдженість гелія	186
Контрольні запитання і завдання	186
14 Рентгенівські промені	187
14.1 Рентгенівські спектри випромінювання	187
14.2 Дірки в нижніх оболонках та їх терми	189
14.3 Закон Мозлі	192
14.4 Спектри поглинання рентгенівських променів	194
14.5 Оже-ефект	197
Контрольні запитання і завдання	197
15 Атом у зовнішньому магнітному полі	199
15.1 Магнітний момент атома	199
15.2 Атом в слабкому магнітному полі	201
15.3 Атом в сильному магнітному полі	202
15.4 Спектри випромінювання атома у зовнішньому магнітному полі	203
15.4.1 Нормальний ефект Зеемана	203
15.4.2 Аномальний ефект Зеемана	204
Контрольні запитання і завдання	206
Задачі	206

16 Молекулярні спектри	209
16.1 Адіабатичне наближення та загальні властивості збуджень молекул . . .	209
16.2 Обертальний спектр	210
16.3 Коливний спектр	212
16.4 Обертально–коливний спектр	213
16.5 Комбінаційне розсіяння світла	213
Контрольні запитання і завдання	215
Задачі	215
17 Квантова теорія хімічних зв'язків	217
17.1 Основні типи хімічних зв'язків	217
17.1.1 Іонний зв'язок	217
17.1.2 Ковалентний зв'язок	218
17.2 Поняття про валентність	221
Контрольні запитання і завдання	224
18 Фонони у кристалах	225
18.1 Кристалева ґратка. Коливання кристалевої ґратки	225
18.1.1 Нормальні моди кристалів	226
18.1.2 Акустичні та оптичні хвилі	228
18.1.3 Фонони	229
18.2 Температурні властивості твердого тіла	230
18.2.1 Тепловий розподіл фононів	230
18.2.2 Енергія фононного газу. Температура Дебая	231
18.2.3 Фононна теплоємність твердих тіл	232
18.2.3.1 Модель Ейнштейна	232
18.2.3.2 Модель Дебая	233
18.2.4 Зв'язок між температурами Дебая та Ейнштейна	238
18.3 Теплове розширення тіл	238
18.4 Теплопровідність фононного газу	239
Контрольні запитання і завдання	240
19 Електрони в кристалах	243
19.1 Електрон у періодичному потенцілі	243
19.1.1 Хвильова функція Блоха	244
19.1.2 Зони Бриллюена. Квазі-імпульс електрона	245
19.1.3 Ефективна маса електрона	246
19.1.4 Зонна структура енергетичного спектра	247
19.1.4.1 Наближення майже вільних електронів	247
19.1.4.2 Наближення сильного зв'язку	250
19.2 Модель вільних електронів	251
19.2.1 Енергія Фермі	252
19.2.2 Розподіл Фермі-Дірака	254
19.3 Електропровідність та закон Ома	256
19.4 Теплоємність електронного газу	258
19.5 Закон Відемана-Франца	261
19.6 Магнітна сприйнятливність електронного газу	262

Контрольні запитання і завдання	264
Список літератури	265
А Додаток	267
А.1 Сферична система координат	267
А.2 Поліноми Ерміта	268
А.3 Поліноми та приєднані поліноми Лежандра	269

Передмова

*Нас так природа сотворила
А. С. Пушкін,
«Евгеній Онегин»*

Атомна фізика відіграла особливу роль у становленні сучасних уявлень про будову речовини. Перш за все це зумовлено тим, що виникнення атомної фізики як науки тісно пов'язано зі становленням і розробленням квантової механіки. Більше того, спочатку атомну фізику і квантову механіку розглядали як одну науку. Лише згодом стало зрозуміло, що квантова механіка виходить далеко за межі атомної фізики та є базовим інструментом для опису широкого кола явищ, які відбуваються у мікроскопічних системах (ядерна фізика, квантова електродінаміка, фізика «елементарних» частинок тощо), а також деяких явищ, які спостерігають на макроскопічному рівні (надплинність, надпровідність).

Квантова механіка логічно впливає з усвідомлення явищ, які спостерігають в дослідах і які не можна пояснити на основі класичної фізики. Звичайно, квантова механіка ні в якому разі не заперечує класичну, вона її доповнює. Іншими словами, класична фізика міститься у квантовій як граничний перехід у разі, коли дія системи стає набагато більшою, ніж стала Планка (її сам Планк називав квантом дії, тобто найменшим значенням дії). Це відповідає принципу відповідності, важливому принципу в методології науки.

Точне формулювання принципу відповідності в квантовій механіці, яке дав Бор у 1920 році, це вимога того, щоб квантові властивості переходили у класичні у разі великих квантових чисел. Існують й інші формулювання принципу відповідності у квантовій механіці, наприклад, дане Діраком («Принцип відповідності Дірака»).

Потрібно зауважити, що квантова механіка не має того ступеня наглядності, який притаманий класичній фізиці. Справді, як можна уявити, що світло або електрон є одночасно частинкою і хвилею, як відбувається рух, якщо немає траєкторії, тощо? Проте, як зауважив П. Дірак, один із творців квантової механіки, «головне завдання фізичної науки є не в тому, щоб дати наглядні картини, а в тому, щоб формулювати закони, які керують явищами, і використовувати ці закони для відкриття нових явищ. Якщо наглядна картинка існує, тим краще; проте, існує вона чи ні — це лише другорядне питання» [11]. Відсутність наглядної картини в квантовій механіці значно утруднює її вивчення. Відповідно це затруднює і вивчення атомної фізики, принаймі по первах. Наскільки прозоро вдалося автору викласти основні положення квантової механіки судити читачеві.

Головна ідея даного підручника — викласти основні відомості про будову атома, його спектри та будову найпростіших атомних систем, як з точки зору теорії, так і експерименту. При викладенні матеріалу автор намагався виключити усе другорядне, зокрема те, що пов'язано із складним математичем апаратом квантової механіки, зосереджившись на фізичній суті явищ, які відбуваються на атомному рівні.

В зв'язку з тим, що більшість формул, які стосуються атомної фізики, записані в системі СІ містять додаткові коефіцієнти і тому виглядають більш складно у порівнянні з гауссовою (СГС) системою, викладення матеріалу ведеться в останній системі.

Підручник складається з 19 розділів. Розділи 1 та 2 мають оглядовий характер і містять відомості про явища, осмислення яких зумовило необхідність переходу від класичної фізики до квантової. Основи квантової механіки, її постулати, її найголовніше рівняння (рівняння Шрьодінгера), а також голоні наближені методи розв'язання цього рівняння обговорюються у розділах 3–8. Структуру окремого атома, спектри його випромінювання та властивості атома, який міститься у зовнішньому магнітному полі розглядаються у розділах 9–15. Відомості про молекули, системи, які містять декілька атомів, їх спектри та основи теорії хімічних зв'язків викладено у розділах 16–17. Розділи 18 та 19 охоплюють питання фізики систем, які складаються з дуже великої кількості атомів — твердих тіл. Деякі формули математичного характеру, необхідні для викладення матеріалу, надано у Додатках.

Розділ 1

Закони випромінювання абсолютно чорного тіла

У філософському плані ідея атомістики виникла ще в античному світі, але атомістику, як наукову гіпотезу, було сформульовано значно пізніше. Так у 18-му столітті атомістика увійшла в хімію і дозволила пояснити головні закономірності хімічних реакцій, зокрема, закономірності у їх масовому балансі (закон кратних відношень Дальтона).

У 19-му столітті атомістика входить в фізику, що спичиняє якісний стрибок в уявленнях про будову речовини. Виявилось, що з відкритих М. Фарадеєм законів електролізу доповнених ідеєю атомістики впливає висновок про існування дискретної структури електричного заряду (Дж. Стоні, 1881 р.), а саме, що за абсолютним значенням електричний заряд будь-якої частинки є кратним мінімальному заряду e , причому останній є не що інше, як відношенням сталої Фарадея F до числа Авагадро:

$$e = \frac{F}{N_A}.$$

Надалі величину e будемо називати елементарним електричним зарядом.

Трохи пізніше безпосередній доказ існування дискретних зарядів був одержаний в досліджах Дж. Дж. Томсона та Р. Міллікена. Тим самим атомістика з наукової гіпотези перетворилась на експериментально встановлений факт.

Томсону та Міллікену також вдалося вперше безпосередньо виміряти величину елементарного заряду. За даними сучасних вимірювань його значення складає

$$e = 1,602176462(63) \times 10^{-19} \text{ К} = 4,80320420(19) \times 10^{-10} \text{ од. СГСЕ}.$$

Інший визначний крок було зроблено на основі вивчення законів теплового випромінювання світла. Виявилось, що закони теплового випромінювання світла тілами неможливо пояснити в межах класичної фізики — механіки Ньютона та електродинаміки Максвелла — і тому потрібно переходити до квантової фізики. Розберемся з цим питанням більш докладно.

1.1 Закон Кірхгофа про рівноважне випромінювання та поглинання світла

Відомо, що при досягненні деякої температури тіла починають випромінювати електромагнітну енергію у вигляді видимого світла. Випромінюють вони електромагнітну енергію і при більш низьких температурах, але спектр такого випромінювання інший, він лежить у невидимій оком області інфрачервоного випромінювання.

Звичайно, крім випромінювання відбувається також поглинання і відбиття світла тілами. Якщо за однаковий час тіло випромінює та поглинає однакову кількість світлової енергії, то такий процес називають рівноважним.

Для того щоб з'ясувати закони рівноважного випромінювання зручно розглянути порожнину з стінками, які повністю ізольовані від оточуючого середовища. Будемо також вважати, що стінки порожнини нагріті до температури T .

Внаслідок випромінювання, відбивання та поглинання світлової енергії стінками всередині порожнини, як це впливає із загальних положень термодинаміки, встановиться рівноважний стан, тобто стан в якому за однакові проміжки часу кількість енергії, яка уноситься світлом із стінок порожнини з відповідною частотою, поляризацією та напрямком випромінювання, буде дорівнювати кількості енергії, яка поглинається стінками з тими самими частотою, поляризацією та напрямком випромінювання. Звичайно, в рівноважному стані напрям векторів магнітного та електричного полів \mathbf{E} та \mathbf{B} хаотично змінюються, як із часом, так і від точки до точки простору. Проте макроскопічно випромінювання буде неполяризованим, а густина енергії сталою:

$$u = \frac{1}{8\pi} (\overline{\mathbf{E}^2} + \overline{\mathbf{B}^2}).$$

Розглянемо потік енергії $d^2\Phi$, який падає всередині тілесного кута $d\Omega$ на безмежно малий елемент площі ds (рис. 1.1). Очевидно, що він має бути пропорційним ds , $d\Omega$ та $\cos\theta$:

$$d^2\Phi = I \cos\theta ds d\Omega, \quad d\Omega = d\varphi \sin\theta d\theta. \quad (1.1)$$

Коефіцієнт пропорційності I у співвідношенні (1.1) називають *питомою інтенсивністю випромінювання* або *поверхневою яскравістю джерела*. Повний потік енергії, який проходить крізь елемент поверхні ds , буде

$$d\Phi = ds \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \cos\theta \int_0^{2\pi} d\varphi I.$$

Беручи до уваги те, що питома інтенсивність випромінювання ізотропна, її можна винести за знак інтегралу, в результаті чого

$$d\Phi = \pi I ds.$$

Густина енергії u повністю визначається питомою інтенсивністю випромінювання I . Для того, щоб встановити співвідношення між цими величинами, розглянемо енергію, яка надходить в об'єм, який міститься між поверхнями $d\sigma$ і $d\sigma'$, за час $dt = \frac{dl}{c}$

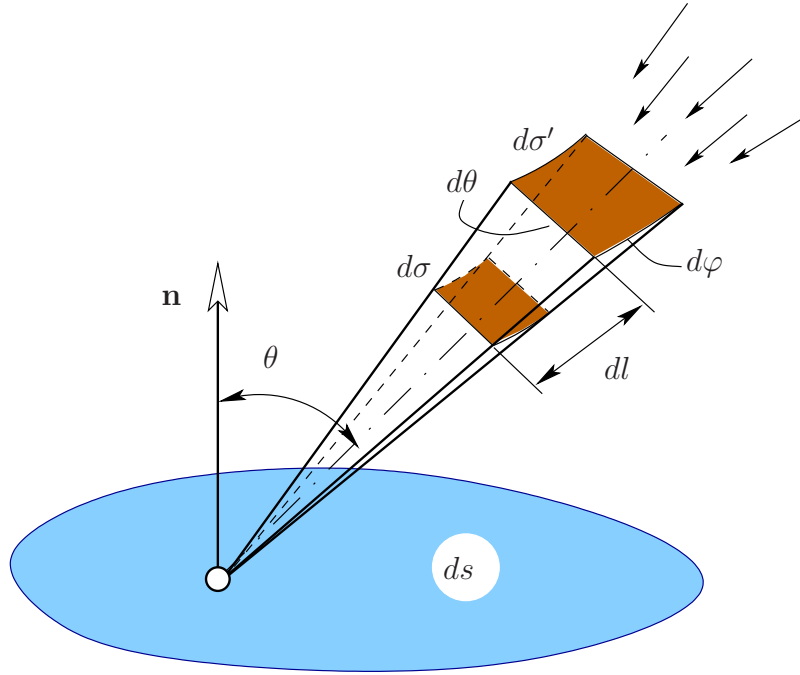


Рис. 1.1. До визначення питомої інтенсивності випромінювання

(див. рис. 1.1), де c — швидкість світла¹. Отже $dE = \frac{I}{c}dVd\Omega$ є густиною енергії, яка попадає в об'єм $dV = d\sigma dl$ при розповсюдженні випромінювання в елементі тілесного кута $d\Omega$. Щоб знайти усю енергію потрібно проінтегрувати по усьому тілесному куту. Остаточно одержуємо

$$u = \frac{4\pi}{c}I.$$

Густина енергії u та питома інтенсивність випромінювання I містять внески від усього спектру частот випромінювання. Тобто вони є інтегральними характеристиками випромінювання. Проте спектральний склад випромінювання становить, як побачимо далі, особливий інтерес, тому слід ввести *спектральну об'ємну густану випромінювання* ρ_ν (або ρ_λ), тобто об'ємну густану енергії на одиницю частоти ν (або довжини хвилі λ):

$$u = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \int_0^\infty \rho_\lambda d\lambda. \quad (1.2)$$

Аналогічно можна ввести спектральну поверхневу яскравість:

$$I = \int_0^\infty I_\nu d\nu = \int_0^\infty I_\lambda d\lambda.$$

За аналогією з виразом (1.1) спектральну об'ємну густану випромінювання можна

¹Якщо світло розповсюджується в ізотропному середовищі, яке не поглинає світла, тоді c — групова швидкість світла в середовищі.

зв'язати зі спектральною поверхневою яскравістю:

$$\rho_\nu = \frac{4\pi}{c} I_\nu, \quad \text{або} \quad \rho_\lambda = \frac{4\pi}{c} I_\lambda.$$

Частку енергії, яка падає на тіло і поглинається в інтервалі частот від ν до $\nu + d\nu$, до всієї енергії, яка падає на тіло,

$$A_\nu = \frac{dE_\nu^{\text{пог.}}}{dE_\nu^{\text{пог.}} + dE_\nu^{\text{відбита}}},$$

називають *властивістю поглинання тіла*. В свою чергу, енергія E_ν , яку випромінює одиниця поверхні тіла за одиницю часу, називають *властивістю випромінювання*.

Г. Кірхгоф встановив, що відношення спектральних властивостей випромінювання та поглинання однакоє для усіх тіл:

$$\left(\frac{I_\nu}{A_\nu}\right)_1 = \left(\frac{I_\nu}{A_\nu}\right)_2 = \dots = F(\nu, T).$$

Відповідно універсальною функцією буде і спектральна об'ємна густина випромінювання $\rho_n u(\nu, T)$.

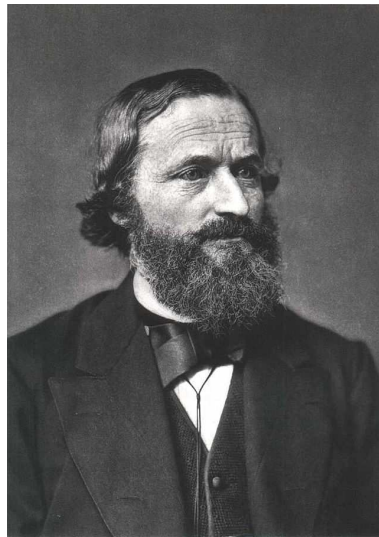


Рис. 1.2. Густав Роберт Кірхгоф

Тіло, яке повністю поглинає світло, тобто таке тіло, у якого $A_\nu = 1$ незалежно від частот, називають *абсолютно чорним тілом*. З закону Кірхгофа одразу випливає, що для абсолютно чорного тіла спектральна властивість випромінювання

$$I_\nu(T, \nu) = \frac{4\pi}{c} \rho_\nu(T, \nu) = F(\nu, T)$$

і, таким чином, не залежить від розміру та форми тіла.

Абсолютно чорне тіло є абстрактним поняттям. Таких тіл, у природі не існує. Наприклад, сажа у видимій частині спектру має $A_\nu \approx 0,99$. Проте в інфрачервоній області A_ν суттєво менша від одиниці.

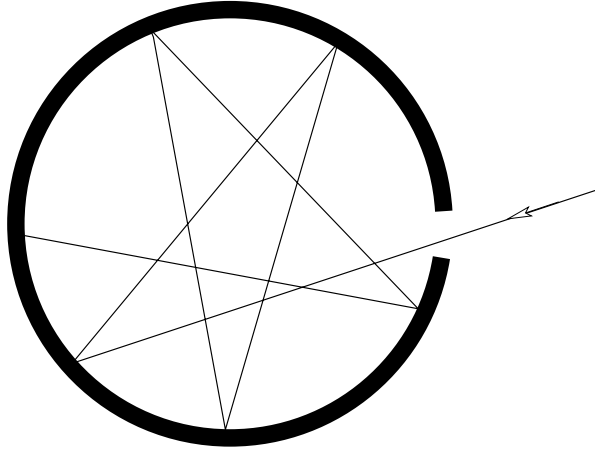


Рис. 1.3. Модель абсолютно чорного тіла

У деякому наближенні абсолютно чорним тілом можна вважати Сонце. Під час експериментальних досліджень властивостей випромінювання абсолютно чорного тіла штучно створюють його модель. З цією метою можна взяти порожнину з вузьким отвором в стінці, рис. 1.3. Світло, яке потрапляє в отвір, багаторазово відбивається від внутрішніх стінок порожнини і отвір для зовнішнього спостерегача виглядає абсолютно чорним. При нагріванні стінки порожнини випромінюють світло, яке перед тим, як вийти з отвору, багато разів перерозсіюється. Тому таке випромінювання буде рівноважним.

1.2 Закони Віна

Виходячи з термодинаміки та електромагнітної теорії світла Вільгельм Він встановив деякі загальні властивості функції $\rho_\nu(T, \nu)$. А саме, він дістав висновку, що має місце загальна формула

$$\rho_\nu(T, \nu) = \nu^3 f\left(\frac{T}{\nu}\right). \quad (1.3)$$

Саму функцію $f\left(\frac{T}{\nu}\right)$, виходячи з міркувань Віна, встановити було неможливо. Проте і в цьому вигляді формула Віна приводить до важливих наслідків.

1. Якщо спектральна поверхнева яскравість ρ_ν відома при деякій температурі T_1 , то на основі формули Віна (1.3) можна знайти ρ_ν за будь-якої іншої температури T_2 :

$$\rho_\nu(T_2, \nu_2) = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^3 \rho_\nu(T_1, \nu_1), \quad \text{де} \quad \nu_1 = \nu_2 \frac{T_1}{T_2}.$$

2. Скористаємось рівністю

$$\rho_\nu d\nu = \rho_\lambda |d\lambda|, \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

і перейдемо в формулі (1.3) від змінної ν до λ , у результаті чого одержимо

$$\rho_\lambda(T, \lambda) = T^5 \tilde{f}\left(\frac{T\lambda}{c}\right), \quad (1.4)$$



Рис. 1.4. Вільгельм Він

де $\tilde{f}(x) = (cx^5)^{-1}f(x)$, а $x = \frac{T\lambda}{c}$.

Природно, що інтегральна густина енергії

$$u(T) = \int_0^{\infty} d\lambda \rho_{\lambda}(T, \lambda) \quad (1.5)$$

має бути скінченою величиною. Це, в свою чергу, означає, що ρ_{λ} , як функція λ , при фіксованій температурі має максимум, який визначається з умови

$$\tilde{f}'(x) = 0. \quad (1.6)$$

З рівняння (1.6) випливає, що в точці максимуму спектральної поверхневої яскравості $b \equiv x_{\text{макс.}} = \lambda_{\text{макс.}}T$ є універсальною константою, або

$$\lambda_{\text{макс.}} = \frac{b}{T}. \quad (1.7)$$

Таким чином з підвищенням температури максимум спектральної поверхневої яскравості зміщується до більш коротких хвиль. Як видно з рис. 1.5 цей висновок добре узгоджеється з експериментом.

Залежність (1.7) називають *законом зміщення Віна*. Константу зміщення Віна b визначають з експерименту:

$$b = 2,8977685(51) \times 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}.$$

3. Підставимо вираз (1.4) в (1.5) і перейдемо від інтегрування за $d\lambda$ до інтегрування за dx

$$u(T) = T^5 \int_0^{\infty} d\lambda \tilde{f}\left(\frac{T\lambda}{c}\right) = T^4 c \int_0^{\infty} dx \tilde{f}(x) = \sigma T^4. \quad (1.8)$$

Це закон Стефана-Больцмана, а коефіцієнт σ називають *сталю Стефана-Больцмана*. Вона дорівнює

$$\sigma = 5,670367(13) \times 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4} = 5,670367(13) \times 10^{-5} \text{ ерг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}.$$

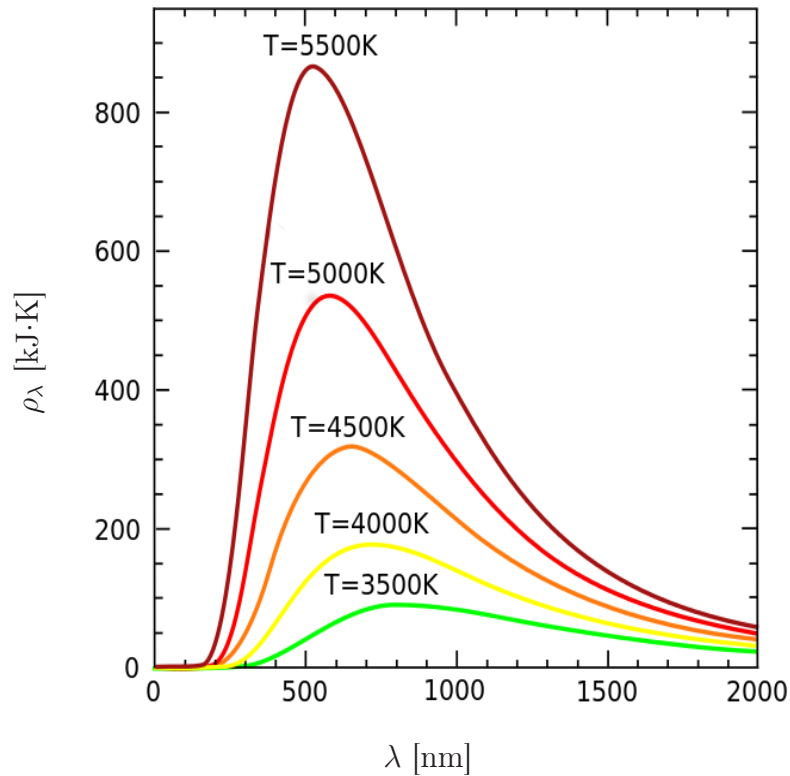


Рис. 1.5. Залежність спектральної поверхневої яскравості ρ_λ від довжини хвилі світла при різних температурах. При збільшенні температури максимум розподілу зміщується в сторону менших довжин хвиль, як це передбачає закон зміщення Віна (взято з Вікіпедії)

1.2.1 Температура Сонця

Якщо розглядати Сонце як абсолютно чорне тіло, то, спостерігаючи на Землі потік світлового випромінювання Сонця, можна оцінити температуру його поверхні. Для цього існує декілька методів, з яких згадаємо тільки два наступні:

- На основі закону Стефана-Больцмана виміри повного потоку світлової енергії дають значення $T = 5760\text{ K}$.
- На основі закону зміщення Віна по максимуму розподілу повного потоку світлової енергії $\rho_\lambda(\lambda, T)$ одержано значення $T = 6750\text{ K}$.

Якби Сонце було ідеальним абсолютно чорним тілом, то температури, виміряні різними методами, мали б збігатися, тому Сонце можна вважати абсолютно чорним тілом лише з певним обмеженням.

В зв'язку з тим, що різні методи дають різні значення, за температуру Сонця беруть усереднене значення $T = 6000\text{ K}$.

Природно, що всередині Сонця температура значно вища. Так теоретичні оцінки показують, що в центрі Сонця температура може досягати $1,5 \times 10^7\text{ K}$.



Рис. 1.6. Йозеф Стефан



Рис. 1.7. Людвіг Больцман

1.3 Розподіл Релея-Джинса та ультрафіолетова катастрофа

Для того щоб визначити явний вигляд функції $f\left(\frac{T}{\nu}\right)$, що входить у формулу Віна (1.3), потрібно детально розглянути електромагнітне поле в порожнині. З цією метою зручно перейти до розгляду поля як сукупності гармонічних осциляторів.

У зв'язку з тим, що густина енергії електромагнітного поля рівноважного випромінювання абсолютно чорного тіла не залежить від розмірів та форми тіла, розглянемо для прикладу поле, яке утворюється в кубічній порожнині з довжиною ребра L .

У порожнині електромагнітне поле існує у вигляді стоячих хвиль, умовою виникнення яких є

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L}, \quad k_y = n_y \frac{\pi}{L}, \quad k_z = n_z \frac{\pi}{L}, \quad (1.9)$$

де k_x , k_y та k_z — проєкції хвильового вектора \mathbf{k} на відповідні вісі (рис. 1.8), а n_x , n_y та n_z — цілі додатні числа. Таким чином приходимо до дискретного опису поля. Проте, якщо розміри кубу макроскопічні, то сусідні значення \mathbf{k} становляться близькими і спектр світла в порожнині стає майже неперервним.

Знайдемо енергію електромагнітного поля, яка відповідає інтервалу частот від ν до $\nu + d\nu$. Вона буде

$$dE = \langle \mathcal{E} \rangle d\mathcal{N}, \quad (1.10)$$

де $\langle \mathcal{E} \rangle$ — середня енергія стоячої хвилі у зазначеному інтервалі частот, а $d\mathcal{N}$ — кількість станів, які відповідають зазначеному інтервалу частот $d\nu$. Кількість станів, це число усіх можливих значень вектора $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, які відповідають зазначеному інтервалу частот, помножене на 2 (кількість поляризаційних станів світла).

Для визначення $\langle \mathcal{E} \rangle$ можна скористатися теоремою про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності, яка стверджує, що в класичній статистичній системі на одну ступень вільності приходить енергія $\frac{1}{2}k_B T$, де k_B — стала Больцмана. У електромагнітній хвилі є дві ступені вільності, одна з них відповідає електричному полю, а

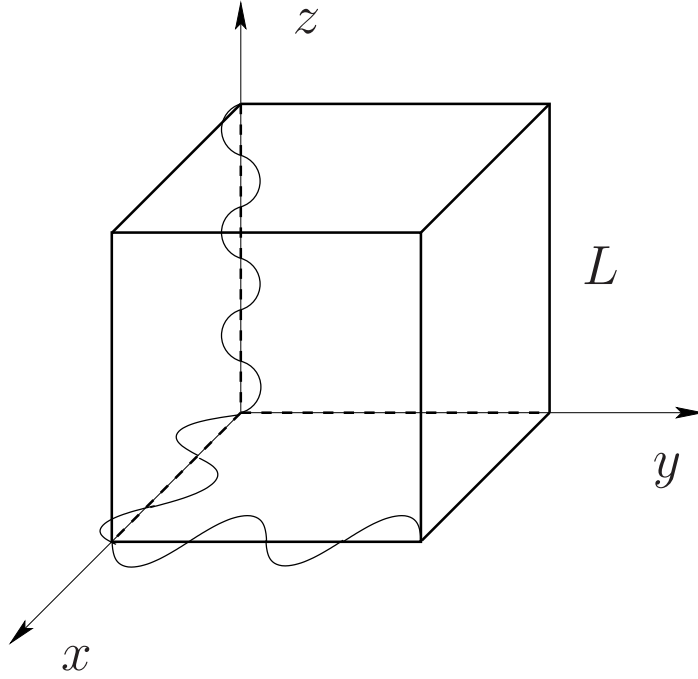


Рис. 1.8. Стоячі хвилі в кубічній порожнині

друга — магнітному. Таким чином

$$\langle \mathcal{E} \rangle = k_B T. \quad (1.11)$$

Тепер слід знайти кідькість станів $d\mathcal{N}$. З цією метою спочатку розглянемо кількість станів d^3N в інтервалі від \mathbf{k} до $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$. З (1.9) випливає

$$d^3N = 2d^3n = 2 \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 d^3k, \quad (1.12)$$

де додатковий множник 2 враховує те, що кожна світлова хвиля частоти ν має дві поляризації.

Перейдемо в (1.12) до сферичних координат $d^3k = d\theta \sin\theta d\varphi k^2 dk$ (див. Додаток А.1). Важливо, що компоненти хвильового вектора додатні (див. (1.9)). Тому область значень кутових змінних охоплює таку область $0 \leq \theta \leq \pi/2$ та $0 \leq \varphi \leq \pi/2$, рис. 1.9. Інтегруючи (1.12) за кутовими змінними одержимо число станів в інтервалі від k до $k + dk$

$$d\mathcal{N} = 2 \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 k^2 dk \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \int_0^{\pi/2} d\varphi = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk,$$

або, використовуючи співвідношення $k = \frac{2\pi}{c}\nu$,

$$d\mathcal{N} = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (1.13)$$

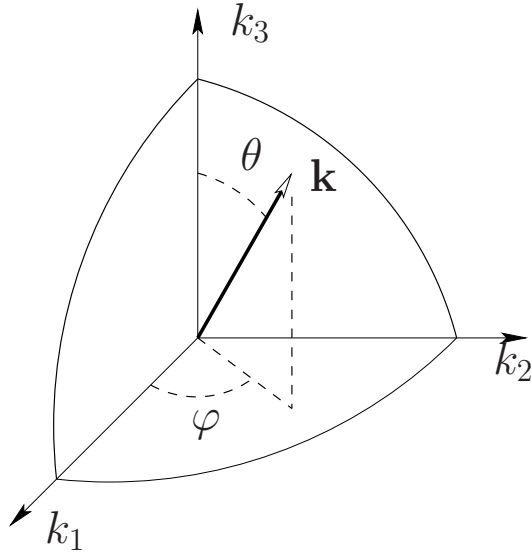


Рис. 1.9. Область, де змінюється хвильовий вектор \mathbf{k}

Із (1.10), (1.11) та (1.13) одержуємо спектральний розподіл електромагнітної енергії рівноважного випромінювання світла абсолютно чорним тілом

$$\rho_\nu = V^{-1} \frac{dE}{d\nu} = k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2, \quad (1.14)$$

який називають *розподілом Релея-Джинса*.

Природно, що розподіл Релея-Джинса задовольняє загальному закону Віна (1.3), проте він не узгоджується з експериментом та приводить до абсурдного висновку.

На рис. 1.10 порівнюються експериментальні дані з розрахунком на основі формули Релея-Джинса. Легко бачити, що теоретична формула Релея-Джинса наближається до експериментальної кривої лише в глибоко ультрачервоній області, а в областях видимого та ультрафіолетового випромінювання вона навіть якісно не відповідає експерименту. Зокрема, формула Релея-Джинса передбачає зростання до нескінченності розподілу при $\nu \rightarrow \infty$, в той час, як експериментальна крива досягає максимуму в області близької до видимого світла і тоді спадає до нуля при $\nu \rightarrow \infty$.

Як вже говорилося раніше, інтеграл $\int_0^\infty d\nu \rho_\nu$ дає густину енергії електромагнітного поля в порожнині. Підставляючи розподіл (1.14) в цей вираз одержимо нескінченність. Цей очевидно абсурдний висновок був названий ультрафіолетовою катастрофою.

Таким чином, виявляється, що в рамках класичної фізики неможливо пояснити рівноважне теплове випромінювання абсолютно чорного тіла.

1.4 Квантова теорія випромінювання абсолютно чорного тіла

В 1896 р. В. Він запропонував формулу

$$\rho_\nu(T, \nu) = C \nu^3 \exp\left(-\frac{a\nu}{k_B T}\right), \quad (1.15)$$

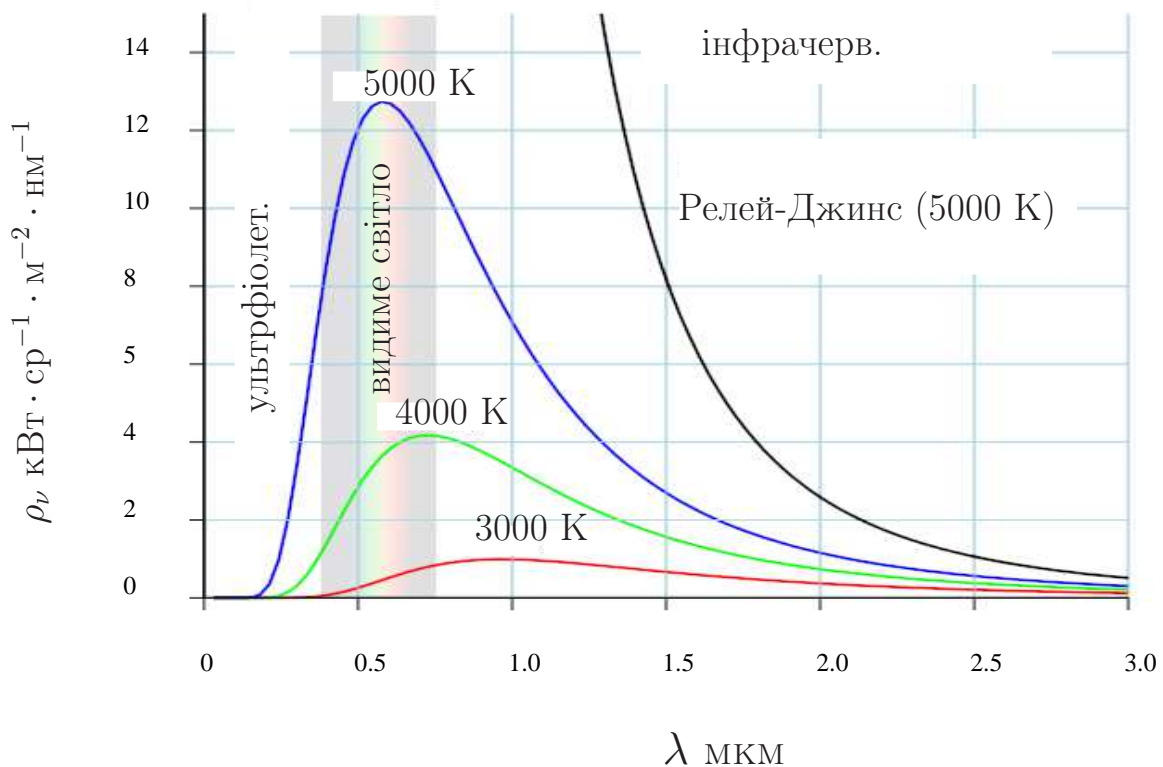


Рис. 1.10. Порівняння експерименту (кольорові криві) з теоретичним розрахунком по формулі Релея-Джинса (чорна крива). Взято з Вікіпедії

де C та a — деякі параметри. Ця формула, на відміну від формули Релея-Джинса, правильно описує ультрафіолетову частину спектра, проте в інфрачервоній області дає неправильну поведінку спектральної густини випромінювання.

Проблему належного опису спектральної густини випромінювання в усій області частот розв'язав в 1900 р. М. Планк. З оглядом на те, що $\rho_\nu(\nu, T)$ не залежить від матеріалу стінок абсолютно чорного тіла, Планк обрав найбільш просту модель: він розглядав систему, що випромінює, як сукупність осциляторів з різними частотами. При розрахунку $\rho_\nu(\nu, T)$ Планк висунув гіпотезу, яка корінним чином протирічила тому, що зараз називається класичною фізикою. А саме він допустив, що осцилятор має не довільні значення енергії, а дискретні, такі, які пропорційні деякому мінімальному значенню енергії \mathcal{E}_0 :

$$\mathcal{E}_n = n\mathcal{E}_0.$$

Тим самим осцилятор поглинає та випромінює енергію не неперервно, а певними порціями (*квантами*), які теж кратні \mathcal{E}_0 .

Звичайно, енергія кванту певним чином залежить від частоти світла, $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_0(\nu)$. Знайдемо цю залежність.

Планк показав, що з його гіпотези випливає, що середня енергія $\langle \mathcal{E} \rangle$ не задовольняє теоремі про рівнорозподіл енергії по ступеням вільності (і тим самим формула (1.11) не виконується), а визначається новим законом

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \mathcal{E}_0 \langle n \rangle, \tag{1.16}$$



Рис. 1.11. Макс Планк

де $\langle n \rangle$ середнє число квантів енергії $E_0(\nu)$ при температурі T . Пізніше (див. розд. 18.2.1) буде одержано такий розподіл:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathcal{E}_0}{k_B T}\right) - 1}. \quad (1.17)$$

Виявляється, що він є справедливим для широкого класу частинок (які називають бозонами).

У випадку, якщо $\mathcal{E}_0 \ll k_B T$, знаменник в розподілі (1.17) перетворюється на $\frac{\mathcal{E}_0}{k_B T}$ і (1.16) зводиться до класичного результату $\langle \mathcal{E} \rangle \rightarrow k_B T$. Тим самим виконується принцип відповідності: *в новій теорії міститься стара, як граничний випадок.*

Використовуючи енергетичний розподіл (1.17) одержуємо для спектрального розподілу електромагнітної енергії рівноважного випромінювання

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\mathcal{E}_0}{\exp\left(\frac{\mathcal{E}_0}{k_B T}\right) - 1}.$$

Для того, щоб цей розподіл задовольняв загальній формулі Віна (1.3) потрібно вимагати, щоб величина \mathcal{E}_0 була пропорційна частоті,

$$\mathcal{E}_0 = h\nu. \quad (1.18)$$

Цю формулу називають формулою Планка. Стала h , яку називають *сталюю Планка*, є однією з фундаментальних фізичних сталих. Стала Планка має розмірність дії. Вона задає масштаб дії, коли перестають діяти закони ньютонівської механіки і починають діяти закони квантової механіки. А саме, закони класичної фізики мають місце у випадку, якщо дія S фізичної системи набагато більша сталої Планка,

$$S \gg h.$$

Якщо ж це співвідношення не виконується, то діють квантові закони.

Часто формулу (1.18) записують у вигляді

$$\mathcal{E}_0 = \hbar\omega, \quad (1.19)$$

де $\omega = 2\pi\nu$ — кругова частота, а $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Величину \hbar називають сталою Дірака або зведеною сталою Планка. Для простоти надалі будемо називати її просто сталою Планка.

Чисельне значення сталої Планка

$$\begin{aligned} h &= 6,62606876(52) \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}, \\ \hbar &= 1,054571596(82) \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 6,58211889(29) \times 10^{-16} \text{ еВ} \cdot \text{с}. \end{aligned}$$

Із урахуванням зазначеного приходимо до наступного виразу для спектрального розподілу електромагнітної енергії рівноважного випромінювання

$$\rho_\nu = \frac{2\hbar}{\pi c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (1.20)$$

Вище говорилося, що якщо $\hbar\omega \ll k_B T$, то розподіл (1.17) зводиться до класичного. Відповідно розподіл Планка (1.20) зводиться до розподілу Рілея-Джинса. В іншому граничному випадку $\hbar\omega \gg k_B T$ знаменник виразу (1.20) перетворюється на $\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$ і ρ_ν зводиться до розподілу Віна

$$\rho_\nu = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right),$$

з коефіцієнтами C та a , які визначаються через сталу Планка.

Таким чином, одержаний Планком розподіл поєднує класичний розподіл Рілея-Джинса та емпірично встановлений розподіл Віна.

Контрольні запитання і завдання

1. У чому полягає закон Кірхгофа про теплове випромінювання світла?
2. Що таке абсолютно чорне тіло?
3. Сформулюйте закон Віна.
4. Які наслідки витікають з закону Віна?
5. Сформулюйте закон Стефана-Больцмана.
6. В якій області частот світла виконується розподіл Рілея-Джинса?
7. В чому полягає ультрафіолетова катастрофа?
8. Яку гіпотезу висунув Планк, щоб пояснити закони випромінювання абсолютно чорного тіла?
9. В які розподіли переходить розподіл Планка для рівноважного випромінювання абсолютно чорного тілами:
 - при великих частотах світла?
 - при малих частотах світла?

Розділ 2

Планетарна модель атома

2.1 Досліди по розсіянню α -частинок та планетарна модель Резерфорда

В 1904 р. Дж.Дж. Томсон запропонував модель атома, в якій припускалося, що в атомі додатній заряд розмазаний по усьому його об'єму, а від'ємно заряджені електрони вкраплені в нього в результаті чого атом виявляється загалом нейтральним. Модель одержала назву «пудінга з родзинками».

Проте досить швидко (в 1911 р.) Е. Резерфорд, на основі аналізу експериментальних даних одержаних в дослідях Г. Гейгера та Е. Марсдена, спростував цю модель.



Рис. 2.1. Ернест Резерфорд

В цих дослідях Гейгер та Е. Марсден вивчали проходження пучка α -частинок з енергією в декілька мегаелектронвольт (MeV; $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$) через тонку золоту фольгу. Пізніше було також досліджено проходження α -частинок через тонкі пластини інших металів. Мета дослідів полягала в «скануванні» атома з допомогою частинок, які б могли досить глибоко проникати всередину атома. В методиченому плані ці досліді були передвісниками більшості дослідів по вивченню структури інших мікрооб'єктів. Змінюються тільки об'єкти дослідження (замість атомів вивча-

ється структура ядер та протонів) та енергії (від енергії в декілька MeV в дослідах Гейгера-Марсдена до TeV'них енергій ($1 \text{ TeV} = 10^{12} \text{ eV}$) на сучасних прискорювачах).

Товщина фольги в дослідах Гейгера-Марсдена складала $10^{-7} - 10^{-6} \text{ м}$, що дозволяло знизити ефекти перерозсіання α -частинок на різних атомах речовини. Джерелом α -частинок служив уран — один із важких радіоактивних елементів. Електричний заряд α -частинок дорівнює $Q = +2e$, а маса приблизно в чотири рази більша за масу атома водню.

Схема дослідів зображена на рис. 2.2. Джерело α -частинок знаходилося всередині свинцевого кожуха з вузьким отвором. Таким чином, усі α -частинки, окрім вузького променя, який проходив через отвір, поглиналися свинцем. Промінь падав на золоту фольгу перпендикулярно до її поверхні. З допомогою сцинтиляційного екрану фіксувалися розсіяні α -частинки, які могли вилітати під кутами до $\theta = 150^\circ$ відносно падаючого пучка. За кількістю спалахів на сцинтиляційному екрані в одиницю часу можна було оцінити інтенсивність розсіяного пучка α -частинок під заданим кутом θ .

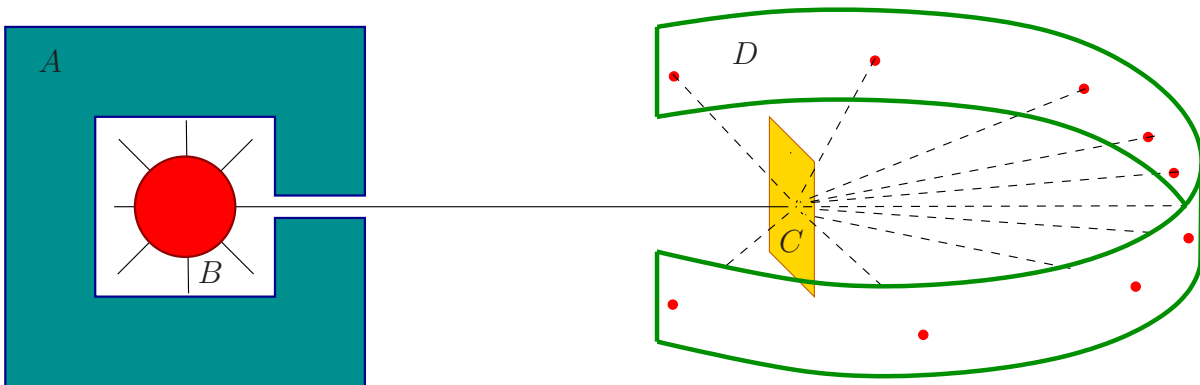


Рис. 2.2. Схема установки, яку використовували у своїх дослідах Гейгера та Марсдена: *A* — свинцевий кожух, *B* — радіоактивна речовина, *C* — золота фольга та *D* — сцинтиляційний екран

Виявилось, що здебільшого α -частинки зберігають напрям свого початкового руху крізь фольгу або відхиляються від нього на невеликий кут θ . Така поведінка повністю пояснюється тим, що α -частинка, яка має масу майже в 8000 разів більшу за масу електрона, практично не відчуває впливу від зіткнень з електронами. Проте в дослідах Гейгера-Марсдена були зреєстровані окремі події, в яких α -частинки вилітали під великими кутами і навіть попадали у задню напівсферу, $\theta > 90^\circ$. Пояснити такі події можна було тільки припустивши, що в центрі атома знаходиться дуже компактна жорстка серцевина (*ядро*), маса якої практично збігається з масою атома. В цілому атом електрично нейтральний, тому ядро повинно мати додатній заряд, який співпадає з абсолютним значенням повного заряду електронів.

Таким чином, з отриманих експериментальних даних та їх інтерпретації витікає, що атом має *планетарну структуру*, стабільність якої, на відміну від сонячної системи, забезпечується не гравітаційними силами, а силами кулонівського притягання між додатньо зарядженим ядром та від'ємно зарядженими електронами.

Данні одержані Гейгером та Марсденом були проаналізовані Резерфордом, якому вдалося не тільки якісно пояснити результати дослідів, але й розробити кількісну

теорію розсіяння α -частинок. Розглянемо це більш докладно.

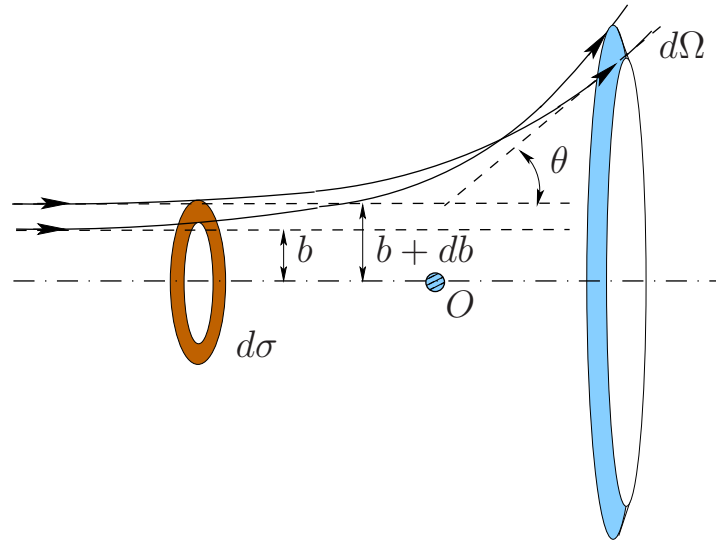


Рис. 2.3. До визначення ефективного диференціального переріза

Нехай в точці O знаходиться ядро (рис. 2.3). Вилітаючи з джерела α -частинки рухаються паралельно лінії, яка з'єднує отвір в джерелі та ядро (штрих-пунктирна лінія) на відстані b . Останню величину називають *прицільним параметром*. Підлітаючи до ядра α -частинка внаслідок кулонівської взаємодії відштовхується і починає рухатись по гіперболі.

Усі α -частинки, які мають прицільний параметр від b до $b + db$, рухаються всередині кільця площі $d\sigma$ і, як видно з рис. 2.3, після розсіяння попадають в елемент тілесного кута $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$. Тому кількість частинок $dN_{\text{роз.}}$, які попадають в елемент тілесного кута $d\Omega$ в одиницю часу, є $dN_{\text{роз.}} = d\sigma j_{\text{пад.}}$, де $j_{\text{пад.}}$ — потік падаючих частинок (тобто число частинок, які за одиницю часу пролітають через одиницю поверхні перпендикулярної до пучка частинок). Величину $d\sigma$ називають *ефективним диференціальним перерізом* або просто *диференціальним перерізом* розсіяння. Вимірюючи $dN_{\text{роз.}}$ і знаючи $j_{\text{пад.}}$ легко знайти диференціальний переріз розсіяння:

$$d\sigma = \frac{dN_{\text{роз.}}}{j_{\text{пад.}}}$$

Виходячи з класичних уявлень Розерфорд розрахував рух α -частинки в полі ядра і отримав наступний вираз для залежності диференціального переріза від кута розсіяння θ (див., наприклад, [17], §19)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{ZZ_{\text{яд.}}e^2}{2\mu v^2 \sin^2(\theta/2)} \right]^2, \quad (2.1)$$

де $Z = 2$ і $Z_{\text{яд.}}$ — відношення зарядів α -частинки і ядра атома-мішені до елементарного заряду, μ — зведена маса

$$\mu = \frac{m_{\alpha}m_{\text{яд.}}}{m_{\alpha} + m_{\text{яд.}}}$$

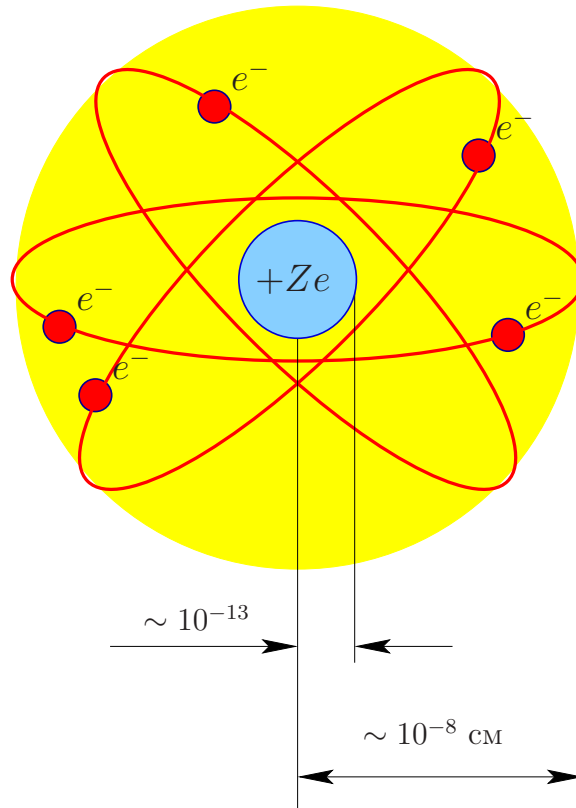


Рис. 2.4. Планетарна модель Резерфорд будови атома

а v — відносна швидкість α -частинки та ядра.

Слід зазначити, що Резерфорд вивів свою формулу з чисто класичних уявлень, проте згодом виявилось, що розрахунки в рамках квантової механіки приводять до такої самої формули. Такий збіг чисто випадковий і має місце лише тоді, коли між частинками, що розсіюються, діють кулонівські сили.

Аналіз даних, отриманих в дослідях Гейгера-Марсдена, показав, що залежність експериментально виміряного диференціального перерізу від кута розсіяння блискуче узгоджується з формулою (2.1). Більш того, виявилось можливим визначити і верхню межу розміра ядра. Із закону збереження енергії витікає, що на відстанях найбільшого зближення з ядром d кінетична енергія α -частиниці E_α повністю переходить в потенціальну енергію їх електростатичного відштовхування

$$E_\alpha = \frac{(2e)(Z_{\text{яд.}}e)}{d},$$

тоді

$$d = \frac{2Z_{\text{яд.}}e^2}{E_\alpha}. \quad (2.2)$$

Енергія α -частинки, яка випромінюється ураном, складає 4,04 МеВ. Звідси одержуємо, що $d \approx 3 \times 10^{-12}$ см. Насправді це тільки верхня границя розміру ядра. Сучасні дані показують, що радіус ядра складає величину порядку 10^{-13} см. Якщо згадати, що розмір атома складає $\sim 10^{-8}$ см, то виходить, що розмір ядра на 5 порядків менший розміра атома, рис. 2.4.

З (2.2) витікає, що розмір області, яку в атомі сканує α -частинка, обернено пропорційний енергії падаючої частинки. Це наводить на думку, що збільшуя енергію зіткнення можна одержувати інформацію про структуру мікроб'єкта на менших відстанях. Це дійсно так і в загальному випадку впливає з фундаментальних квантових законів.

Проте планетарна модель атома, яку запропонував Резерфорд, зустрічається з низкою суттєвих труднощів. А саме, згідно моделі електрони в атомі не можуть знаходитись у стані спокою, вони мають рухатись по круговим орбітам. Інакше вони би впали на ядро. Але, згідно з законами класичної електродинаміки, електрон, який рухається по круговій орбіті, повинен випромінювати електромагнітну хвилю і, тим самим, втративши енергію кінець-кінцем має впасти на ядро. Отже виходить, що атом Резерфорда не може бути стабільним, що, звичайно, знаходиться в протиріччі з усім тим, що спостерігається в природі.

Друге протиріччя пов'язано з тим, що спектр випромінювання атома Резерфорда буде неперервним, в той час як дослід показує, що випромінювання атомом, носить дискретний характер.

Далі побачимо, що квантова механіка повністю знімає ці протиріччя.

2.2 Лнійчастий спектр атома водню. Комбінаційний принцип Рітца



Рис. 2.5. Йоганн Якоб Балмер



Рис. 2.6. Йоганнес Роберт Рідберг

Відомо, що спектр світла, яке випромінюється газами, складається з окремих ліній. Такі спектри називають *лінійчастими спектрами випромінювання*. В свою чергу, світло, проходячи через газ, дає в спектрі поглинання точно такі лінії¹.

В 1885 р. Бальмер встановив емпіричну формулу, яка блискуче описувала довжину хвиль чотирьох ліній атома водню, які були відомі на той час у видимій частині його

¹Для рентгенівських променів немає місця обернення спектрів випромінювання та поглинання. Причини цього будуть наведені в розд. 14 при детальному обговоренні рентгенівських спектрів.

спектру,

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (2.3)$$

де $\lambda_0 = 3646,13 \text{ \AA}$, $n = 3, 4, 5, 6$, а λ — довжина хвилі відповідної лінії.

Цю формулу можна також переписати у вигляді

$$k = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.4)$$

де $R \equiv 4/\lambda_0 = 1,0967758 \times 10^9 \text{ см}^{-1}$ (цю величину називають *сталюю Рідберга*), а величина $k = \lambda^{-1}$ (*хвильове число*) показує скільки довжин хвилі вміщується на одиниці довжини.

Домноживши праву та ліву частини формули (2.4) на швидкість світла дістанемо формулу для частоти світла:

$$\nu = ck = \frac{c}{\lambda} = Rc \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.5)$$

Тут $Rc \approx 3,29 \times 10^{15} \text{ сек}^{-1}$.

Пізніше було відкрито багато інших ліній в спектрі атома водню, які теж з великою точністю описуються формулою Бальмера (2.3), але з більшими значеннями числа n , причому виявилось, що при збільшенні числа n довжина хвилі прямує до граничної

$$\lambda_{\text{асим.}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \lambda_0.$$

Цю сукупість спектральних ліній атома водню називають *серією Бальмера* (рис. 2.7). В спектроскопії її позначають H , а окремі лінії серії позначають індексом α, β, γ і т.д.



Рис. 2.7. Видима частина спектру атома водню

Крім серії Бальмера були відкриті інші спектральні серії атома водню, рис. 2.8. Всі вони, як і серія Бальмера, описуються досить простими залежностями. Так в інфрачервоній області були відкриті серії наведені в нижченаведеній таблиці:

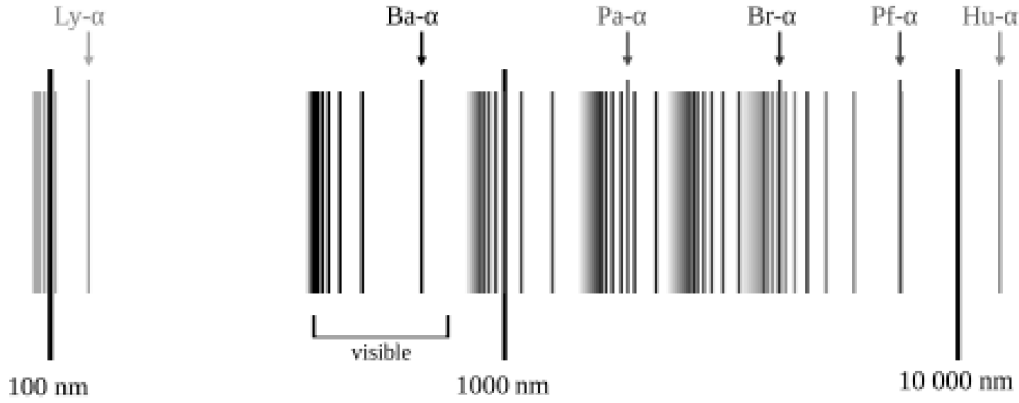


Рис. 2.8. Спектр атома водню (взято з Вікіпедії)

назва серії	позначення	формула	n
Пашена	P	$\nu = Rc \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	4, 5, ...
Бреккета	B	$\nu = Rc \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	5, 6, ...
Пфунда	Pf	$\nu = Rc \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	6, 7, ...
Хемпфрі		$\nu = Rc \left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	7, 8,
Хансена-Стронга		$\nu = Rc \left(\frac{1}{7^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	8, 9, ...

В ультрафіолетовій області була відкрита серія Лаймана (Ly), спектр якої описується залежністю

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, \dots \quad (2.6)$$

В загальному випадку частоти з будь-якої серії описуються формулою

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = m + 1, m + 2, \dots \quad (2.7)$$

Очевидно, що кожна з спектральних частот атому водню (2.7) може бути виражена через різниці частот серії Лаймана:

$$\nu = \nu_{n_2} - \nu_{n_1}. \quad (2.8)$$

Експериментально встановлено, що спектри інших атомів не описуються такими простими залежностями. Проте було показано, що для будь-якого атому можна підібрати такі серії частот ν_n , що інші спектральні частоти будуть виражені формулою (2.8). Така закономірність називається *комбінаційним принципом Рітца*, а частоти ν_n називають *спектральними термами*.

Описані в цьому параграфі закономірності атомних спектрів були отримані емпіричним шляхом. Вони показали, що цілі числа грають виключно важливу роль в спектрі атому водню, проте з'ясувати їх роль вдалося тільки в рамках квантової механіки. Перший важливий крок в цьому напрямку був зроблений Нільсом Бором.



Рис. 2.9. Нільс Бор

2.3 Постулати Бора

В 1913 р. Н. Бору вдалося зв'язати між собою усі експериментальні факти про спектри випромінювання та поглинання атома водню, які були відомі на той час. Однок для цього йому прийшлося відмовитись від класичних уявлень та перейти до квантових. Щоправда, боровська модель, як побачимо далі, була тільки першим кроком до послідовного квантового опису спектру атома водню. Послідовне формулювання проблема знайшла тільки після відкриття головного рівняння нерелятивістської квантової механіки — рівняння Шрьодінгера.

Модель атома Бора спирається на три основних принципи (*постулати Бора*).

- **1-й постулат** (*постулат стаціонарних станів*): в атомі існують стаціонарні стани електронів, які не змінюються з часом без зовнішніх дій; електрон, що знаходиться в цих станах, не випромінює електромагнітні хвилі.
- **2-й постулат** (*правило квантування*): знаходячись в стаціонарних станах електрон рухається по круговим орбітам маючи при цьому дискретні значення моменту імпульсу:

$$L_n = M_e v r = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Тут M_e — маса електрона, v — його швидкість, а r — радіус орбіти.

- **3-й постулат** (*правило орбіт*): при переходах електрона з одного стаціонарного стану на інший випромінюється або поглинається один квант світла з частотою

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h},$$

де E_n і E_m — енергії початкового та кінцевого станів електрона в атомі.

Слід зауважити, що третій постулат автоматично приводить до комбінаційного принципу Рітца (2.8):

$$\nu_{nm} = \frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} = \nu_n - \nu_m.$$

Згідно з формулами попереднього параграфу для енергетичних рівнів у атомі водню маємо

$$E_n = -\frac{R'h}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.9)$$

Ціле число n , через яке визначається енергетичний спектр атома водню, називають *головним квантовим числом*. Найнижчий рівень енергії E_1 відповідає значенню $n = 1$. Його називають *основним станом*, а рівні з $n > 1$ називають *збудженими станами* атома.

Слід звернути увагу на те, що енергія E_n від'ємна. Цей факт зумовлений тим, що електрон в атомі притягається ядром. Для того, щоб відірвати електрон з n -го рівня потрібно виконати роботу, чисельно рівну $|E_n|$. Останню називають *енергією зв'язку* електрона в атомі.

2.4 Розрахунок енергетичного спектру та сталої Рідберга

Постулати Бора не тільки дозволили зрозуміти квантову природу структури атома на якісному рівні, а й дали можливість кількісно розрахувати його спектр та сталу Рідберга.

На електрон, який рухається по круговій орбіті, діє дві сили: відцентрова сила $\frac{M_e v^2}{r}$ та сила кулонівського тяжіння $\frac{e^2}{r^2}$. Тут M_e — маса електрона, v — його швидкість, а r — радіус орбіти.

Виходячи з балансу сил

$$\frac{M_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

маємо

$$r = \frac{e^2}{M_e v^2} = \frac{r^2 e^2 M_e}{L_n^2}.$$

Скориставшись другим постулатом Бора одержимо

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{M_e e^2}.$$

Для $n = 1$ радіус орбіти мінімальний:

$$a_0 \equiv r_1 = \frac{\hbar^2}{M_e e^2} = 0,529 \text{ \AA}.$$

Його називають *боровським радіусом*.

Знаючи радіус орбіти можна легко визначити швидкість електрона з умови

$$M_e v_n r_n = n\hbar$$

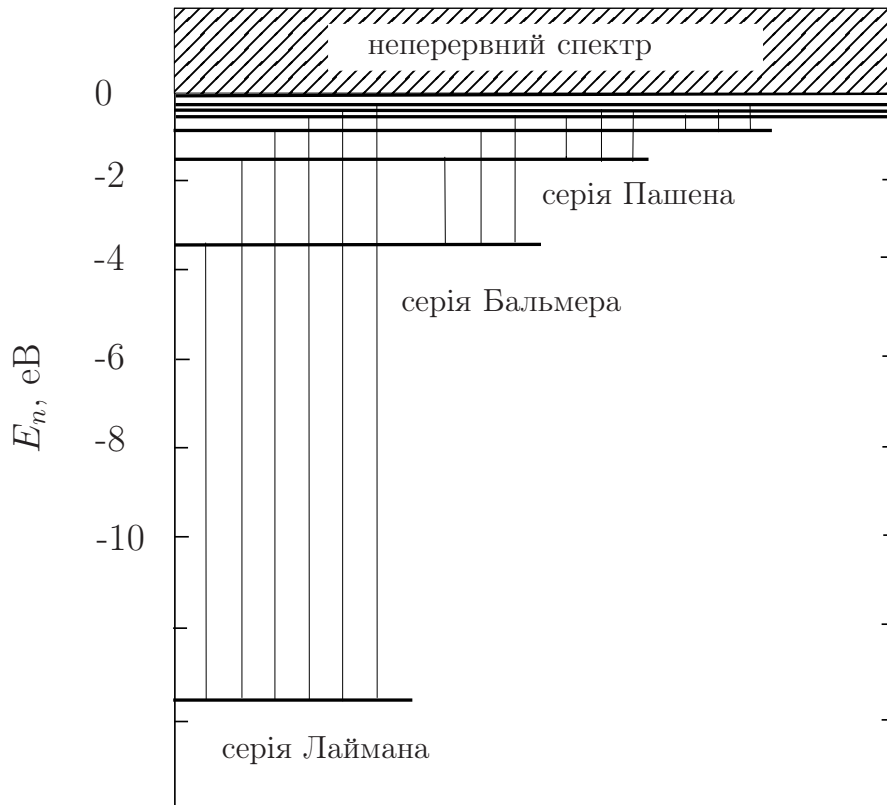


Рис. 2.10. Спектр термів та переходи в атомі водню

і розрахувати його кінетичну T та потенціальну U енергії. Їх сума є енергією терма:

$$E_n = T + U = -\frac{e^4 M_e}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{h}{n^2} R'. \quad (2.10)$$

З правої частини (2.10) одержимо такий вираз для сталої Рідберга

$$R_\infty = \frac{R'}{c} = \frac{e^4 M_e}{4\pi c \hbar^3}. \quad (2.11)$$

Значок ∞ знизу означає, що ця стала Рідберга відповідає ядру нескінченної маси. Її значення дорівнює

$$R_\infty = 1,0973731 \times 10^9 \text{ см}^{-1}.$$

Для того, щоб врахувати скінчену масу ядра потрібно в (2.11) масу електрона замінити на зведену масу

$$\mu = \frac{M_e M_{\text{яд.}}}{M_e + M_{\text{яд.}}}.$$

В результаті для водню одержимо $R = 1,0967758 \times 10^9 \text{ см}^{-1}$, що блискуче узгоджується з експериментом.

На рис. 2.10 приведено спектр термів розрахований за формулою (2.10). Вертикальні лінії показують відповідні переходи. Переходи на рівень E_1 з усіх вищих рівнів дають серію Лаймана, переходи на рівень E_2 з усіх рівнів з $n > 2$ дають серію Бальмера і т.д.

2.5 Дослід Франка-Герца

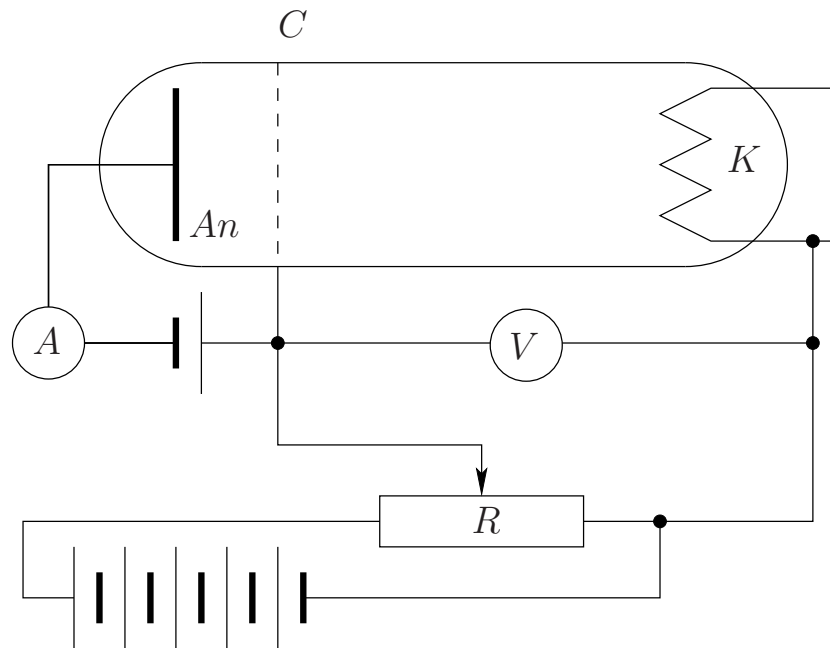


Рис. 2.11. Схема досліда Франка-Герца

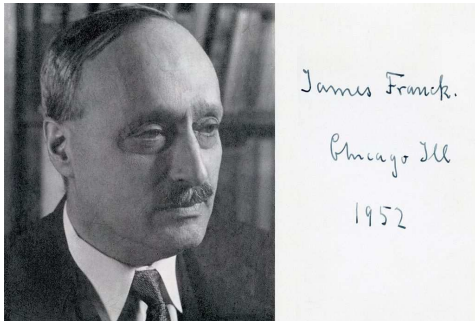


Рис. 2.12. Джеймс Франк



Рис. 2.13. Густав Герц

Незабаром після створення боровської моделі атома Дж. Франк та Г. Герц підтвердили експериментально постулат стаціонарних станів.

З цією метою вивчалася проходження електронів через сильно розріджені пари ртуті. Схема досліда зображена на рис. 2.11. Пари ртуті низького тиску знаходяться в колбі, яка має катод K , анод An та сітку C . Між сіткою C та анодом подано постійну напругу $-0,5$ В. Таким чином сітка C гальмує електрони. Амперметр вимірює залежність анодного струму I від напруги V між катодом та сіткою.

Електрони при проходженні крізь пари ртуті здійснюють пружні та непружні зіткнення з атомами ртуті. При пружних зіткненнях енергія електронів не змінюється. Тому такі зіткнення не заважають процесу прискорення електронів в колбі і струм I має зростати із збільшенням напруги V .

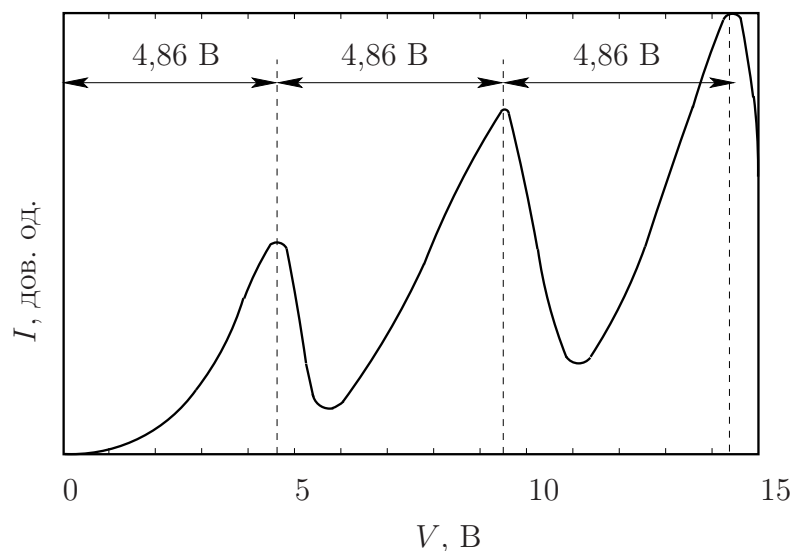


Рис. 2.14. Вольт-амперна характеристика в досліді Франка-Герца

При непружних зіткненнях електрони втрачають частину своєї енергії і тому вольт-амперна характеристика очікується більш складною. Дійсно, електрон, який втратив деяку енергію, вже не може подлати від'ємну різницю потенціалів між сіткою та анодом і струм має зменшуватись.

Енергія, яку втрачає електрон при непружних зіткненнях, йде на збудження атома. Якби енергія електронів в атомі змінювалась неперервно, то енергія, втрачена електронами при непружних зіткненнях, повинна плавно мінятися і вольт-амперна характеристика має бути монотонною. Проте, якщо енергетичні рівні в атомі дискретні, то картина буде зовсім іншою. Електрони втрачають енергію порціями, які відповідають переходам атома з одого енергетичного рівня на інший, в результаті чого при певних значеннях напруги струм має різко падати. Очевидно, що різниця напруг ΔV , при яких струм досягає максимума, зв'язана з енергія збудження атома

$$E = e\Delta V.$$

Саме такий характер вольт-амперної залежності і було одержано в досліді: виявилось, що залежність I від V має максимуми та мінімуми, які повторювались через кожні 4,86 В (див. рис. 2.14). Повторювання мінімумів пов'язано з багаторазовими непружними зіткненнями, в результаті чого електрони втрачають енергію, яка є кратною енергії, яку вони втрачають в одному зіткненні. Згідно борівському правилу орбіт, збуджений атом повинен перейти в основний стан випромінюючи при цьому квант світла з довжиною хвилі

$$\lambda = \frac{ch}{E}.$$

Для $E = e\Delta V = 4,86$ еВ ця умова дає $\lambda = 253,7$ нм. Така лінія спектру ртуті існує і знаходиться в ультрафіолетовій зоні.

Таким чином, в досліді Франка-Герца модель атома Бора одержала пряме експериментальне підтвердження.

2.6 Недоліки борівської моделі

Безумовним успіхом моделі Бора був опис спектру атома водню та розрахунок сталої Рідберга. Крім того, в досліді Франка-Герца був експериментально підтверджений постулат Бора про існування стаціонарних орбіт в атомах. Все це змусило серйозним чином глянути на борівську теорію.

Проте успіх теорії був досягнутий за рахунок руйнування логічної послідовності. Дійсно, постулати Бора знаходяться в протиріччі з класичною електродинамікою, а сам розрахунок спектру атома водню виконано на рівні класичних уявлень. Незрозумілим залишається «механізм» переходів між енергетичними рівнями. Крім того, теорія Бора виявилася непридатною до опису інших атомів, так само як і до опису молекулярних взаємодій.

Забігаючи наперед скажемо, що досить швидко всі ці труднощі вдалося здолати й прийти до послідовного формулювання квантових законів. Окрім перерахованих вище проблем квантова механіка вирішила безліч інших задач і дозволила зробити багато передбачень, які потім були успішно підтверджені експериментом. Головна ж заслуга Бора була в тому, що він вперше вказав на необхідність перегляду класичних уявлень при переході до розгляду атомних систем.

Контрольні запитання і завдання

1. Чому планетарна модель атома Розерфорда протирічить класичній фізиці?
2. Сформулюйте комбінаційний принцип Рітца.
3. Який буде розмір атома водню при $n = 100$? Атоми з такими властивостями насправді спостерігаються на експерименті і називаються рідберговськими атомами (див. розд. 9.3.3).
4. В звичайному атомі водню ядром є протон. Як зміниться стала Рідберга, якщо ядро атома водню буде замінено на дейтрон? Такий атом називається дейтерієм. Заряд дейтрона, як і у протона $+e$, а маса приблизно в два рази більша від маси протона.

Розділ 3

Корпускулярно-хвильовий дуалізм

3.1 Закони фотоефекту

Відомо, що під дією світла з речовини вибиваються електрони. Це явище називають *фотоефектом*. Воно було відкрито Генріхом Герцем в 1888 р., який помітив, що розряд заряджених куль значно полегшується при їх освітлені ультрафіолетовим промінням.

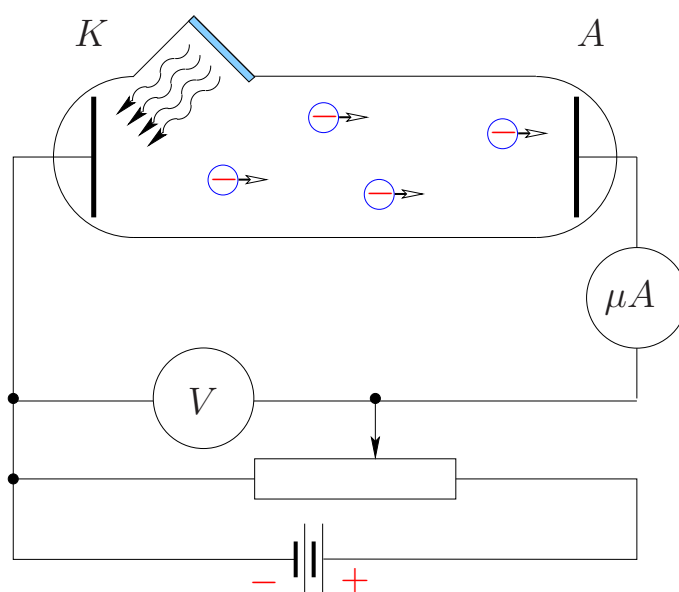


Рис. 3.1. Схема установки, на якій досліджується фотоефект

На рис. 3.1 зображено схему приладу, на якому ведуться дослідження фотоефекту. Прилад складається з вакуумної колби з двома електродами, катодом K та анодом A , між якими існує різниця потенціалів V . Через кварцове віконце катод освітлюється світлом, в результаті чого з катода вибиваються електрони. Останні під дією потенціала V рухаються до анода. Виникає струм, який фіксується міліамперметром μA . Струм виникає починаючи з деякого значення потенціала V_0 і далі зростає із збільшенням V до критичного значення I_n (струм насичення), яке він досягає при

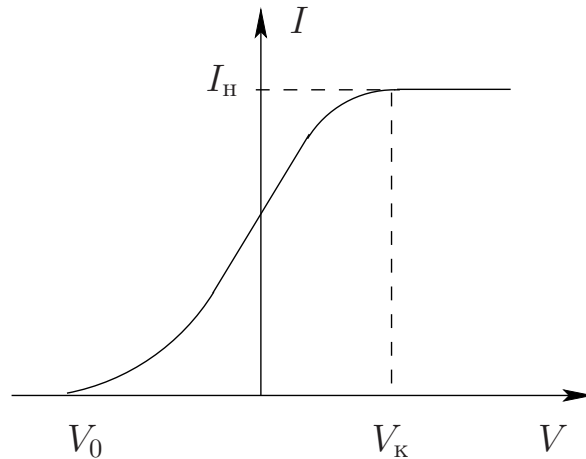


Рис. 3.2. Вольт-амперна характеристика приладу, на якому ведуться дослідження фотоелектру (рис. 3.1)

$V = V_K$ (рис. 3.2). При збільшенні потенціалу струм залишається сталим. Це означає, що починаючи з напруги V_K всі електрони, які було вибито з катоду, досягають анода.

Дослідження виявили наступні властивості фотоелектру:

1. Струм насичення I_H при одному і тому спектральному складі світла пропорційний інтенсивності потоку світла (закон О.Г. Столетова).
2. Для кожного матеріала існує *червона границя фотоелектру*, тобто така максимальна довжина хвилі світла λ_c , при якій фотоелектр може відбуватися. При довжині світла, яка більша λ_c , фотоелектр, незалежно від інтенсивності світла, не відбувається.
3. Максимальна кінетична енергія електронів T не залежить від інтенсивності світла. Вона лінійно збільшується із збільшенням частоти світла ω .

Слід зазначити, що за дуже високої інтенсивності світла червона границя зникає. До цього повернемося пізніше, а зараз зазначимо лише те, що на початку ХХ століття джерел світла відповідної інтенсивності не існувало і тому тоді це явище було невідоме.

3.2 Двочасна природа світла та квантова теорія фотоелектру

З точки зору класичної фізики закони фотоелектру пояснити неможливо. Для цього потрібно переходити до квантових уявлень.

В 1905 р. А. Ейнштейн показав, що для пояснення законів фотоелектру необхідно не тільки прийняти гіпотезу Планка, але й суттєво доповнити її. А саме, допустити, що світло не лише випромінюється і поглинається квантами, але й поширюється у просторі як потік окремих частинок (корпускул), кожна з яких має енергію, що визначається формулою Планка

$$E = \hbar\omega. \quad (3.1)$$

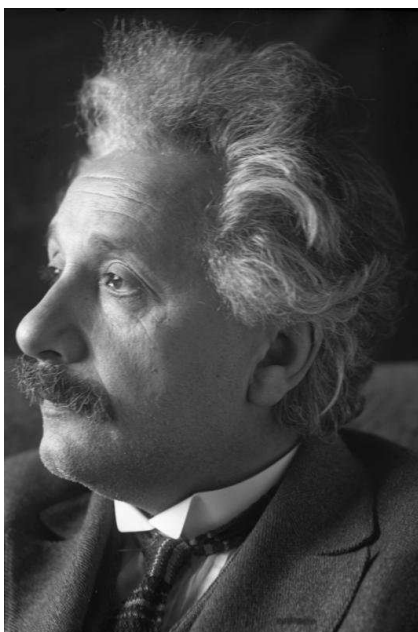


Рис. 3.3. Альберт Ейнштейн

Корпускулу світла прийнято називати *фотон*ом. Ця назва була запропонована Гілбертом Льюїсом в 1929 р.

Випливає законне питання, як поєднати уявлення про світло, як про електромагнітну хвилю і потік корпускул? У вступі до своєї статті «Про одну евристичну точку зору, що стосується виникнення і перетворення світла» Ейнштейн писав [22]: «Хвильова теорія світла, що оперує з безперервними функціями точки, прекрасно виправдовується при описі чисто оптичних явищ і, ймовірно, навряд чи буде замінена якою-небудь іншою теорією. Але все таки не слід забувати, що оптичні спостереження відносяться не до миттєвих, а до середніх за часом величин. Тому, не дивлячись на повне підтвердження експериментом теорії дифракції, відбиття, заломлення, дисперсії і так далі, може виявитися, що теорія світла, що оперує безперервними просторовими функціями, приведе до протиріччя з дослідом, якщо її почнуть застосовувати до явищ виникнення і перетворення світла.» І далі він пише: «Я і справді думаю, що досліди, "випромінювання чорного тіла", фотолюмінісценції... краще пояснюються припущенням, що енергія світла поширюється у просторі дискретно».

Таким чином виходить, що світло має і хвильову природу, і корпускулярну, а та чи інша його природа виявляється залежно від конкретної ситуації. Якщо вивчаються усереднені характеристики, то світло проявляє себе як хвиля. Якщо ж розглядаються процеси взаємодії світла з окремими частинками, то його слід розглядати як потік частинок.

Виходячи з уявлення про світло як потік фотонів усі труднощі з поясненням законів фотоефекту зникають.

Електрон в речовині можна розглядати як частинку, яка знаходиться в потенціальній ямі. Фотон при зіткненні з електроном передає йому всю свою енергію. Ця енергія частково витрачається на те, щоб електрон звільнився з потенціальної ями (цю енергію називають *роботою виходу* електрона A), а залишок перетворюється на

кінетичну енергію електрона T :

$$\hbar\omega = A + T.$$

Це співвідношення називають *формулою Ейнштейна*.

З формули Ейнштейна одразу видно, що кінетична енергія вибитого електрона залежить лінійно від частоти світла і не залежить від його інтенсивності. Тим самим підтверджується 3-й закон фотоелектру.

Якщо довжина хвилі світла $\lambda > \frac{2\pi c}{A}$, то енергії, яку одержав електрон, не вистачає на те, щоб йому звільнитися з потенціальної ями. Струм не буде йти, а величина $\frac{2\pi c}{A}$ є ніщо інше, як червона границя фотоелектру (2-й закон).

Слід підкреслити, що 2-й закон має місце, якщо лише один фотон передає свою енергію електрону. Проте при дуже великій щільності потоку фотонів, яке, наприклад, буває в лазерному промені, стає можливим, що декілька фотонів одочасно бомбардують один електрон. В результаті електрону передається енергія $n\hbar\omega$, де n — число фотонів. Її може бути досить для звільнення електрона з потенціальної ями, навіть якщо $\lambda > \lambda_k$. В сучасних експериментах число n сягає 6.

1-й закон теж пояснюється дуже просто. Струм прямо пропорційний числу вибитих електронів за одиницю часу. В свою чергу число вибитих електронів за одиницю часу пропорційно потоку падаючих фотонів, тобто інтенсивності світлового потоку.

3.3 Кілька слів про теорію відносності та корпускулярну природу світла

Перш, ніж перейти до більш детального обговорення корпускулярних властивостей світла, необхідно сказати декілька слів про *релятивістські* (тобто ті, що витікають із спеціальної теорії відносності) співвідношення між масою частинки m , її енергією E та імпульсом \mathbf{p} :

$$\begin{aligned} E &= \gamma mc^2 = \sqrt{m^2 c^4 + |\mathbf{p}|^2 c^2}, & \mathbf{p} &= \gamma m \mathbf{v}, \\ \gamma &= \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, & \beta &= \frac{|\mathbf{v}|}{c}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Відзначимо, що для фотона $|\mathbf{v}| = c$ і $\gamma = \infty$. Тому для того, щоб його енергія не була нескінченною, слід покласти, що маса фотона $m_\phi = 0$.

Надамо цим формулам *релятивістськи-інваріантного* вигляду, тобто такого вигляду, який не залежить від вибору конкретної системи відліку. Відомо, що у *релятивістській фізиці*, на відміну від *нерелятивістської*, коваріантними об'єктами є 4-вектори:

$$A = (A_0, A_1, A_2, A_3) \equiv (A_0, \mathbf{A}).$$

При цьому релятивістсько-інваріантною величиною є скалярний добуток двох 4-векторів, який визначається згідно

$$(A \cdot B) = A_0 B_0 - \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}, \quad (3.3)$$

де $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ — звичайний скалярний добуток двох 3-векторів.

Характерними прикладами 4-векторів є *4-координата*, яка об'єднує час t і звичайну координату \mathbf{x} ,

$$x = (ct, \mathbf{x}),$$

і *4-імпульс*, який об'єднує енергію частинки E і її 3-імпульс \mathbf{p} (тому часто цей вектор називають *вектором енергії-імпульсу*),

$$p = \left(\frac{E}{c}, \mathbf{p} \right).$$

З (3.3) виходить, що $p^2 \equiv (p \cdot p)$ є релятивістським інваріантом. Крім того, у зв'язку з тим, що швидкість світла c однакова в будь-якій системі, релятивістською величиною буде також $\frac{1}{c^2}p^2$. У свою чергу, використовуючи (3.2), отримуємо

$$\frac{1}{c^2}p^2 \equiv \frac{1}{c^2} \left(\frac{1}{c^2}E^2 - \mathbf{p}^2 \right) = m^2 \quad (3.4)$$

або

$$m = \frac{\sqrt{p^2}}{c}. \quad (3.5)$$

Іншими словами, маса частинки є релятивістським інваріантом і виражається через 4-імпульс за формулою (3.5).

За умови, що $m_\phi = 0$, з (3.4) витікає, що модуль імпульсу фотона є

$$|\mathbf{p}| = \frac{E}{c} = \frac{\hbar\omega}{c}.$$

Щоб визначити сам імпульс слід задати його напрям. З цією метою необхідно ввести поняття *хвильового вектора* \mathbf{k} , модуль якого рівний *хвильовому числу* $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$ і який направлений вздовж напрямку поширення світла. Тоді енергія і імпульс фотона виражаються таким чином

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}.$$

Ці співвідношення показують, що корпускулярні (енергія E та імпульс \mathbf{p}) і хвильові (частота ω і хвильовий вектор \mathbf{k}) характеристики фотона пов'язані один з одним, причому коефіцієнтом пропорційності виявляється одна величина — стала Планка \hbar !

3.4 Дослід Комптона

Природа світла дійсно виявилась двозначною, хай би як це не здавалося дивним з точки зору «здорового глузду». Дуже скоро (1922 р.) це було підтверджено в дослідах А. Комптона по розсіянню рентгенівських променів на кристалах. Виявилось, що в розсіяному світлі поряд з частотою падаючого світла ω утворюється світло з частотою $\omega' < \omega$ (рис. 3.4). Це явище називають *ефектом Комптона*.

Розглянемо спочатку механізм розсіяння світла на електронах з точки зору класичної фізики. (Такий механізм називають *томсоновським розсіянням світла*.) Електромагнітна хвиля світла взаємодіє із зарядом електрона і розгойдує останній. Очевидно, що електрон буде виконувати вимушені коливання з частотою електромагнітної хвилі ω . Згідно з уявленнями класичної електродинаміки, електрон, як і будь-який заряд, який прискорюється або гальмується, повинен випромінювати електромагнітну хвилю, яку спостерігач сприймає як розсіяне світло. Звісно, частота останньої

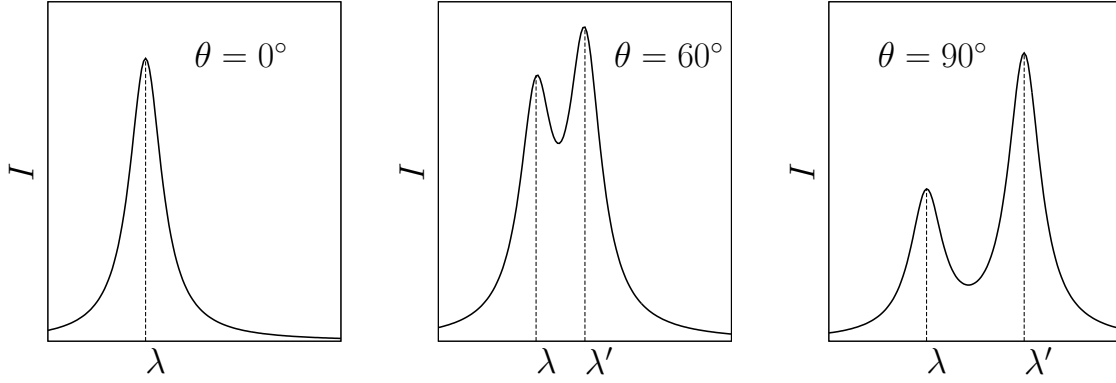


Рис. 3.4. Спектр розсіяного світла в дослідах Комптона

буде збігатися з частотою коливань електрона, а, значить, і з частотою падаючого світла, що знаходиться в протиріччі із результатами дослідів Комптона.

Все стає на свої місця, якщо допустити, що фотон — частинка і його взаємодія із квазівільними електронами кристалу відбуваються за законами пружного удару (див. рис. 3.6). До зіткнення 4-імпульси фотона і електрона є

$$p_{\Phi} = \left(\frac{\hbar}{c}\omega, \hbar\mathbf{k} \right), \quad p_e = (M_e c, \mathbf{0}),$$

де $|\mathbf{k}| = \frac{1}{c}\omega$. Після зіткнення їх 4-імпульси стають

$$p'_{\Phi} = \left(\frac{\hbar}{c}\omega', \hbar\mathbf{k}' \right), \quad p'_e = \left(\frac{1}{c}E', p' \right),$$

де $|\mathbf{k}'| = \frac{1}{c}\omega'$ і $E' = \sqrt{M_e^2 c^4 + c^4 \mathbf{p}'^2}$. Із законів збереження енергії і імпульсу витікають чотири рівняння

$$p_{\Phi} + p_e = p'_{\Phi} + p'_e,$$

або за компонентами:

$$\hbar\omega + M_e c^2 = \hbar\omega' + \sqrt{M_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}'^2}, \quad (3.6)$$

$$\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \mathbf{p}'. \quad (3.7)$$

З (3.7), з врахуванням співвідношення між хвильовим числом і частотою, отримаємо

$$\mathbf{p}'^2 = \frac{\hbar^2}{c^2} (\omega^2 + \omega'^2 - 2\omega\omega' \cos \theta), \quad (3.8)$$

де θ — кут між напрямками рухів падаючого і розсіяного фотонів. Підставляючи (3.8) в (3.6) отримуємо рівняння для частоти ω' , розв'язуючи яке одержимо:

$$\omega' = \omega \frac{M_e c^2}{M_e c^2 + \hbar\omega(1 - \cos \theta)}. \quad (3.9)$$

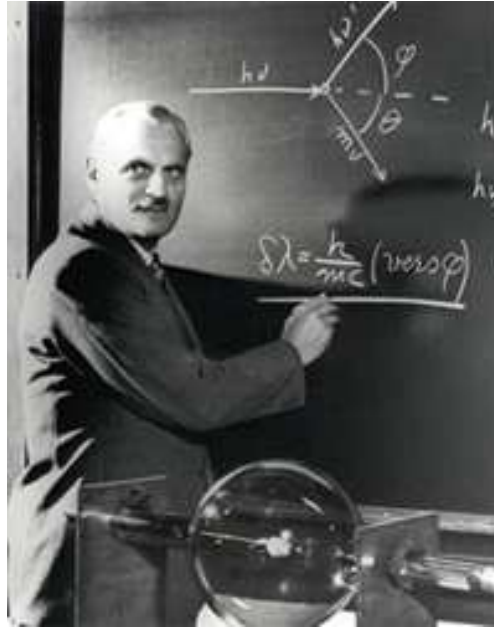


Рис. 3.5. Артур Комптон

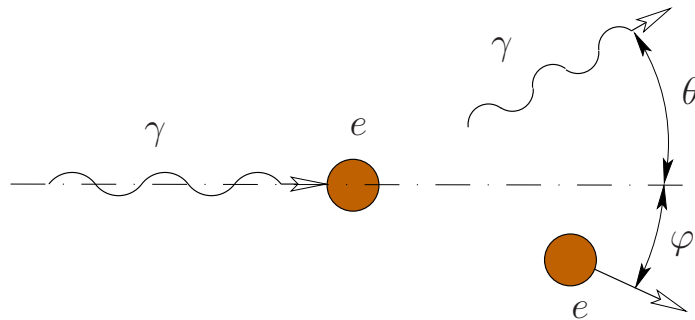


Рис. 3.6. Комптонівське розсіяння світла. До зіткнення електрон покоїться, а фотон рухається. Після розсіяння і електрон, і фотон рухаються

З огляду на те, що при $\theta \neq 0^\circ$ знаменник в (3.9) більше чисельника, впливає, що частота розсіяного світла має бути меншою частоти падаючого світла, що і спостерігається в досліді Комптона. Крім того, якщо перейти до класичної границі ($\hbar \rightarrow 0$) отримаємо, що частота розсіяного світла повинна прямувати до частоти падаючого світла. Як вже говорилося, таке значення ω' і виходить з класичного розгляду. Цей же результат отримуємо, якщо частота світла дуже мала або маса M частинки, на якій відбувається розсіяння, дуже велика. Іншими словами, залежно від конкретної ситуації (в даному випадку співвідношення між величинами Mc^2 і $\hbar\omega(1 - \cos\theta)$) світло проявляє себе як потік частинок або як хвиля.

Та обставина, що в граничному випадку $\hbar \rightarrow 0$ був отриманий класичний результат, означає що виконується принцип відповідності.

Той факт, що в розсіяному світлі спостерігається також світло з частотою падаючого світла теж легко пояснити. Дійсно, світло розсіюється не тільки на електронах,

але й на іонах кристалічної ґратки, які мають масу в десятків разів більшу за масу електрона, і тому в цьому випадку зсуву частоти немає.

Визначимо тепер довжину хвилі розсіяного світла

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{Комп.}}(1 - \cos\theta), \quad (3.10)$$

де

$$\lambda_{\text{Комп.}} \equiv \frac{h}{M_e c} = 2,42631 \times 10^{-12} \text{ м}$$

так звана *комptonівська довжина хвилі* електрона, а $\Delta\lambda \equiv \lambda' - \lambda$ — різниця довжин хвиль розсіяного та падаючого світла. Формула (3.10) називається *формулою Комптона*. З неї витікає, що величина зміни довжини хвилі не залежить від довжини хвилі падаючого світла. Крім того, в разі розсіяння на нульовий кут, довжина хвилі не змінюється.

Вперше правильне пояснення ефекту Комптона було зроблене самим Комптоном і незалежно від нього П. Дебаєм.

Ефект Комптона має місце не лише для електрона, але і для будь-якої зарядженої частинки, наприклад, протона. В цьому випадку помітний зсув частоти буде, якщо довжина хвилі падаючого світла λ стає одного порядку з комptonівською довжиною хвилі протона

$$\lambda_{p,\text{Комп.}} = \frac{h}{M_p c},$$

де m_p — маса протона. У цьому легко переконатися, якщо переписати формулу (3.9) у вигляді

$$\omega' = \frac{\omega}{1 + \frac{\lambda_{p,\text{Комп.}}}{\lambda}(1 - \cos\theta)}.$$

Маса протона майже в 2000 разів більша за масу електрона, тому комptonівська довжина хвилі протона в 2000 разів менша комptonівської довжини хвилі електрона. Отже, ефект Комптона на протоні буде помітний, якщо довжина хвилі падаючого світла буде принаймні на три порядки меншою довжини хвилі рентгенівських променів.

В разі розсіяння світла на електронах, які рухаються з релятивістською швидкістю, може мати місце *зворотний ефект Комптона*, коли частота розсіяного світла збільшується, в порівнянні з частотою падаючого світла. Детально це розглянуто в *Задачі 3.3*.

3.5 Хвилі де Бройля

Одним із фундаментальних положень борівської теорії атома було те, що абсолютне значення енергії електронів в атомі (формула (2.9)) пов'язано з частотою ω_n

$$|E_n| = \hbar\omega_n.$$

Ця формула повністю збігається з формулою Планка (3.1) для енергії фотону, причому коефіцієнт пропорційності \hbar у обох формулах один і той же. Частоти ω_n не можуть бути пояснені в рамках класичних понять. Ці спостереження наптовхують на думку,



Рис. 3.7. Луї де Бройль

що частоти ω_n характеризують деякі хвилі, які властиві електронам. Таким чином виходить, що частинки (якими поза сумнівом є електрони) мають хвильові властивості. Пригадуючи, що фотон (який є електромагнітною хвилею) має також властивості частинок, слід зробити висновок, що дуалізм хвиля-частинка носить універсальний характер для усіх об'єктів мікросвіту. Тому незважаючи на те, що далі будемо говорити про електрони, результати цього розділу мають загальний характер і відносяться для будь-яких мікрочастинок.

Виходячи з сформульованого положення Луї де Бройль в 1924 р. висунув гіпотезу, що формули (3.3) мають бути справедливими не лише для фотона, але і для частинок, які мають ненульову масу. В результаті він прийшов до висновку, що електрону, який має імпульс \mathbf{p} , відповідає хвиля з довжиною хвилі

$$\lambda = \frac{h}{|\mathbf{p}|}. \quad (3.11)$$

Цю величину називають *де-бройлівською довжиною хвилі* частинки.

Зазначимо, що формально в границі $\hbar \rightarrow 0$ одержимо, що довжина хвилі електрона зникає, $\lambda = 2\pi\hbar/p \rightarrow 0$, а частота стає безмежною, $\omega \rightarrow \infty$. Таким чином в класичному наближенні електрон втрачує властивості хвилі і залишає лише властивості частинки. (Знову має місце принцип відповідності!)

3.6 Експериментальне підтвердження існування хвиль де Бройля

Для того, щоб підтвердити гіпотезу про корпускулярно-хвильову природу електрона, потрібно показати в експерименті, що для електронів мають місце такі явища

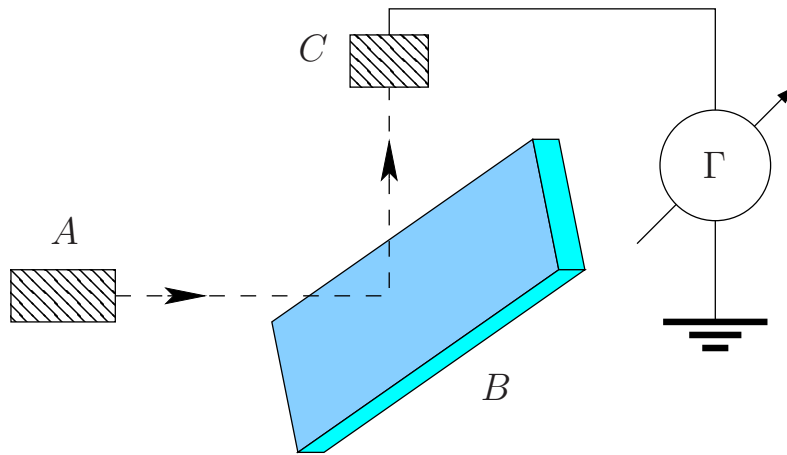


Рис. 3.8. Схема досліду Девіссона–Джермера: A — електронна гармата, B — монокристал нікелю, C — пастка розсіяних електронів і Γ — гальванометр

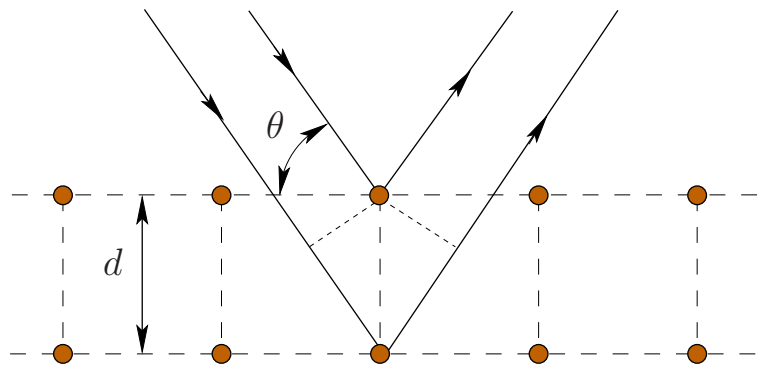


Рис. 3.9. Умова дифракції електронів при відбиванні їх від кристалографічної площини

як інтерференція та дифракція. Вперше це було зроблено в дослідях К. Девіссона і Л. Джермера (1927 р.) по вивченню розсіяння електронів на монокристалі нікелю, а також П.С. Тартаковським та Дж.П. Томсоном в дослідях по проходженню електронів крізь полікристалічні пластини.

3.6.1 Дослід Девіссона-Джермера

Схема досліду Девіссона-Джермера приведена на рис. 3.8. Пучок прискорених електронів відбивався від кристалографічних поверхонь кристала нікелю. Розсіяні електрони уловлювалися пасткою сполученою із гальванометром. Інтенсивність пучка відбитих електронів оцінювалась по відхиленню стрілки гальванометра. Кристал обертався і тому можна було плавно міняти кут між пучками падаючих і відбитих електронів.

Як і для будь-яких хвиль, умовою дифракції має бути сумірність довжини дебройлівської хвилі електрона λ з відстанню між розсіюючими центрами. В разі дифракції рентгенівських променів на кристалах цією умовою є умова Вульфа-Брегга

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.12)$$



Рис. 3.10. Клінтон Девіссон і Лестер Джермер

де d — відстань між кристалографічними поверхнями, θ — кут ковзання променів (рис. 3.9), а n — ціле число. Якщо дифракція електронів має місце, ця умова теж має бути умовою максимуму потоку електронів, відбитих від кристалу.

Підставляючи в (3.12)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2M_e eV}} \quad (3.13)$$

одержуємо, що максимум струму в гальванометрі відповідає таким значення прискорюючого потенціалу:

$$\sqrt{eV} = \frac{nh}{d \sin \theta \sqrt{8M_e}}. \quad (3.14)$$

У досліді Девіссона–Джермера електрони прискорювалися полем $V \sim 100$ В і, відповідно, мали кінетичну енергію $E \sim 100$ еВ. Неважко розрахувати їх імпульс і де-бройлівську довжину хвилі:

$$\begin{aligned} p &= \sqrt{2M_e E} \approx \sqrt{2 \times (0,5 \text{ MeV} \cdot c^{-2}) \times 100 \text{ eV}} = \\ &= 10^4 \text{ eV} \cdot c^{-1}, \\ \lambda &= \frac{h}{p} \sim 10^{-1} \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Стала кристалографічної ґратки нікелю d порядку декілька \AA , тому умови (3.12) легко виконуються.

У досліді дійсно було зареєстровано, що при певних положеннях кристала покази гальванометра мають різкі максимуми. Причому їх положення, як це видно з рис. 3.11, точно збігаються з положеннями, яке дає формула Вульфа–Брегга (3.12) при $n \geq 7$, а при менших n має місце лише якісний збіг. Розходження експериментальних даних з формулою Вульфа–Брегга при $n < 7$ пояснюється тим, що при виводі формули потрібно брати до уваги те, що довжина хвилі в кристалі та за його межами різна. В

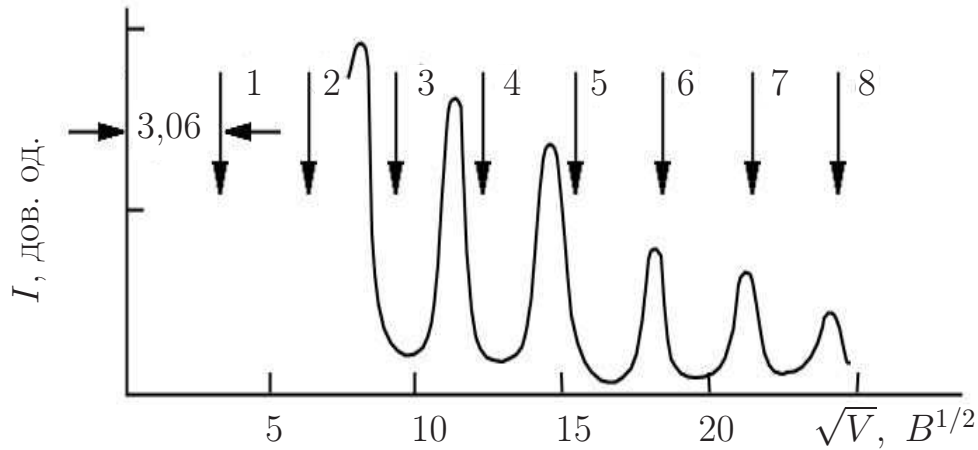


Рис. 3.11. Залежність струму I в гальванометрі від від напруги V , що прискорює електрони, при сталому значенні кута θ . Стрілки вказують значення \sqrt{V} , які відповідають умові (3.14)

результаті (див. *Задачу 3.4*) формула Вульфа–Брегга змінюється

$$2d\sqrt{\mu^2 - \cos^2 \theta} = n\lambda, \quad \text{де} \quad \mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{V}}. \quad (3.16)$$

V — прискорюючий потенціал, а V_0 — внутрішній потенціал в металі. З (3.16) одержимо нову формулу для потенціалу, при якому виникає максимум:

$$\sqrt{eV} = \frac{1}{\sin \theta} \sqrt{\frac{1}{8M_e} \left(\frac{nh}{d} \right)^2 - eV_0}. \quad (3.17)$$

При великих n під корнем другим членом можна знехтувати і умова (3.17) зводиться до (3.14), яка відповідає немодифікованій умові Вульфа-Брегга.

3.6.2 Інші досліді

Якби не було дифракції, то при проходженні рентгенівських променів через полікристали (рис. 3.12) окремі кристалики розсіювали би світло в усі сторони і на фотопластині утворювалась одна пляма. Проте з дослідів П. Дебая та П. Шредера відомо, що насправді спостерігається утворення дифракційних концентричних кілець. Це явище пояснюється інтерференцією рентгенівських променів при їх розсіянні на кристалічній ґратці окремих кристаликів зразка і широко використовується при дослідженні структури різних речовин.

Якщо електрони є хвилями, то подібне явище повинно мати місце і при проходженні електронів через полікристалічні пластини. Це спостерігалось в дослідях Дж.П. Томпсона (1928 р.). Незалежно, схожі досліді були проведені П.С. Тартаковським в 1926-1927 рр.

Дифракційні кільця, які утворюються при проходженні через полікристалічні пластини електронів і рентгенівських променів показані на рис. 3.13.

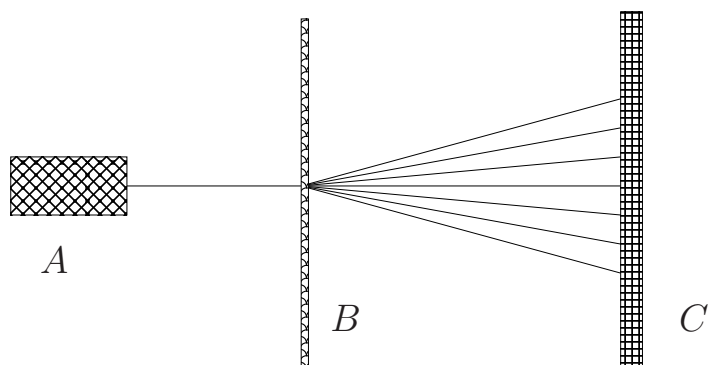


Рис. 3.12. Схема дослідів по проходженню електронів та рентгенівських променів крізь полікристалічні пластини. *A* — джерело електронів або рентгенівських променів, *B* — пластинка полікристалу, *C* — фотопластинка

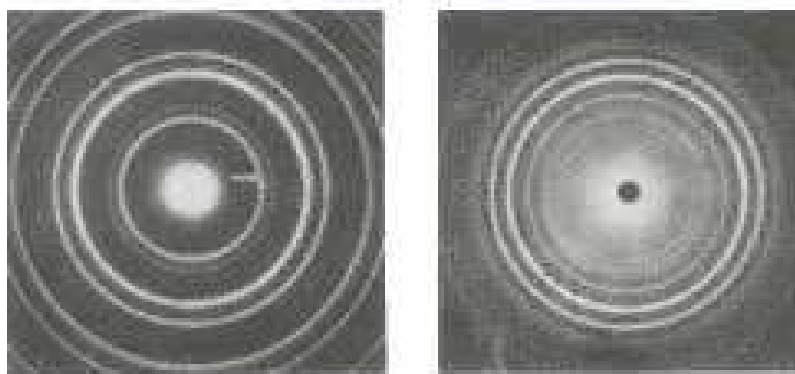


Рис. 3.13. Дифракційні кільця при проходженні через полікристалічні пластини електронів (ліворуч) та рентгенівських променів (праворуч)

У 30-40-і роки були встановлені хвильові властивості більш складних об'єктів мікросвіту ніж електрони — протонів, нейтронів, атомів і молекул. Таким чином, був експериментально доведений факт існування хвиль де Бройля для всіх мікрочастинок.

3.7 Уявний дослід з двома щілинами

Тепер від реальних експериментів, які підтверджують існування хвиль де Бройля, перейдемо до уявного експерименту. Уявний дослід, на відміну від реального (лабораторного), це форма мислення, коли в рамках тієї чи іншої моделі відбувається в розумі людини програмування експерименту з метою перевірки самоузгодженості постулатів моделі або сумісності їх з положеннями, які вважаються істинними. Термін «уявний дослід» був запропонований Ернстом Махом.

Вважаємо, що електрони вилітають з електронної гармати *A*, проходять крізь дві вузькі щілини екрану *B* і реєструються на фотопластинці *C*, див. рис. 3.14. В результаті на фотопластинці спостерігається інтерференційна картина інтенсивності потоку

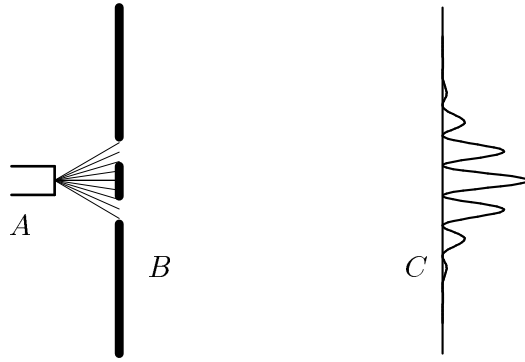


Рис. 3.14. Проходження електрона через дві вузькі щілини. A — електронна гармата, B — екран з двома вузькими щілинами і C — реєструючий екран

електронів, яка описується функцією $P_{12}(x)$, де x координата точки уздовж фотопластини C .

Якщо вважати, що окремий електрон пролітає лише через один з отворів екрану B , то функцію $P_{12}(x)$ можна було б отримати пропускаючи послідовно половину електронів через верхню щілину (рис. 3.15), а другу половину — через нижню (рис. 3.16). В цьому випадку розподіли інтенсивності електронів, які попадають на фотопластину, $P_1(x)$ і $P_2(x)$ будуть гладкими функціями з одним максимумом навпроти відповідної щілини. Очевидно, що їх сума не дасть $P_{12}(x)$,

$$P_{12}(x) \neq P_1(x) + P_2(x).$$

Можна трохи змінити дослід зменшуючи інтенсивність потоку електронів з гармати і доводячи її до випадку, коли електрони будуть вилітати з гармати по одному. Спочатку на реєструючому екрані (фотопластинці) будуть виникати в хаотичному порядку окремі плями. Потім, коли гармата випустить величезну кількість електронів, виявиться, що у випадку, коли відкриті обидві щілини, на фотопластині утворюється така сама інтерференційна картина, як і при пропусканні потоку електронів. А у випадку, коли відкрита одна щілина, спостерігається гладкий розподіл з одним максимумом. Отже, нічого не змінилося.

Звідси випливає, що окремий електрон проходить одразу крізь дві щілини і після цього інтерферує сам з собою. Іншими словами, для електрона втрачається поняття траєкторії. Відомо тільки, що він вилетів з гармати і попав у відповідну точку на фотопластинці. А де він знаходився між цими подіями невідомо. Якщо ж дослідник захоче дізнатися де був електрон під час «подорожі» від гармати до фотопластини, то він мусить закрити одну із щілин. В цьому випадку інтерференція зникає. Спроба виміряти шлях електрона спричиняє зміну його стану.

3.8 Хвильова функція та принцип суперпозиції

Отже виходить, що частинка проходить одразу крізь дві щілини екрану B , що, з точки зору класичної фізики, звичайно, є несенітнецею. А як з точки зору квантової механіки? Для того, щоб з цим розібратися, необхідно сформулювати важливий принцип, який носить назву *принципу суперпозиції квантових станів*.

В класичній фізиці часто говорять, «частинки знаходяться в стані спокою», «в стані рівномірно-прямолінійного руху», «в стані рівноприскореного руху», тощо. Кожен стан характеризується конкретним рухом частинок, який узгоджується з законами класичної механіки. Іншими словами, задаючи стан ми тим самим задаємо в будь-який момент часу значення координат, швидкостей та енергій усіх частинок, які входять до його складу.

В квантовій механіці також вводять поняття станів. Їх прикладом можуть бути стаціонарні стани електрона в атомі Бора. Кожному з цих станів відповідає певне значення енергії, проте, як буде показано далі, залежності від часу координати на швидкості електрону в цих станах невідомі. Це принципово відрізняє квантові стани від їх класичного аналога.

Інший приклад квантових станів це стани, які відповідають руху електрону через одну із щілин екрану B на рис. 3.15 та 3.16. Для кожного з цих станів відомо, що електрон був випущений гарматою A , пройшов через відповідну щілину екрану та був зафіксований в точці x екрану C . Проте більш детальна інформація про рух електрона відсутня.

Для опису станів в квантовій механіці використовують хвильову функцію¹ — функцію (в загальному випадку комплексну) координат частинок та часу,

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t).$$

Сама хвильова функція фізичної інтерпретації не має, проте квадрат її модуля прийнято розглядати як густину ймовірності того, що в момент часу t частинки знаходяться в точках $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$.

З оптики відомо, що для світла виконується принцип суперпозиції. Виходячи із аналогії з оптикою слід припустити, що для хвильової функції теж має місце суперпозиція станів. Тобто, якщо хвильові функції $\psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t)$, $\psi_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t)$, ..., $\psi_k(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t)$, відповідають різним квантовим станам системи одних і тих самих частинок, то лінійна їх суперпозиція

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t) = & c_1\psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t) + \\ & + c_2\psi_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t) + \dots + c_k\psi_k(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t), \end{aligned}$$

де c_1, c_2, \dots, c_k довільні комплексні числа, теж відповідає деякому квантовому стану системи тих самих частинок. Цей стан в деякому сенсі є «проміжним» між станами $\psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t)$, ..., $\psi_k(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t)$, властивості кожного з станів проявляються в ньому з деякою ймовірністю. Звичайно, такого не може бути в класичній фізиці. Тому, як зазначав П. Дірак [11], в зв'язку з суперпозицією станів в квантовій механіці «вводиться зовсім нова ідея, до якої потрібно звикнути і на основі якої слід далі будувати точну математичну теорію не маючи при цьому детальної класичної картини».

Спробуємо пояснити уявний експеримент з двома щілинами.

Спочатку розглянемо випадок, коли електрон проходить тільки крізь одну із щілин, рис. 3.15. Нехай R — відстань між екранами B і C , а x_0 — відстань щілини від

¹Слід зауважити, що крім станів, які описуються хвильовою функцією, в квантовій механіці існують також стани, які не можна описати з допомогою хвильової функції. Перші з них називають *чистими*, а другі — *заплутаними*. Для опису заплутаних станів використовують матрицю густини. В нашому курсі ми обмежимося розглядом лише чистих станів.

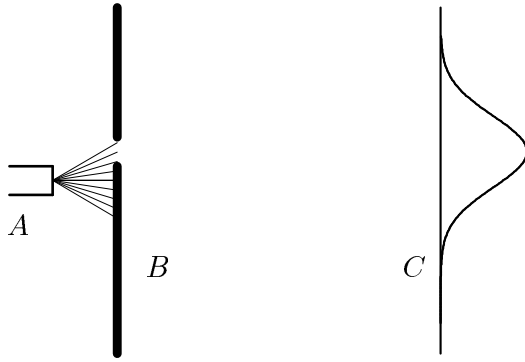


Рис. 3.15. Проходження електрона через верхню щілину

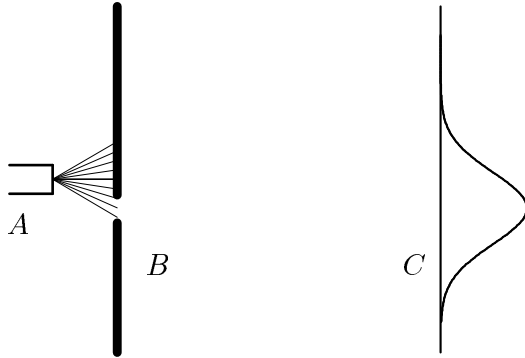


Рис. 3.16. Проходження електрона через нижню щілину

вісьової лінії що проходить через електронну гармату перпендикулярно екранам B та C .

Формально введемо комплексну функцію

$$\begin{aligned}\Psi_1(x) &= \phi_1(x) \sqrt{P_1(x)}, \\ \phi_1(x) &= \exp [i2\pi l_1/\lambda],\end{aligned}$$

де λ — довжина де-бройлівської хвилі, а $l_1 = \sqrt{R^2 + (x - x_1)^2}$ — відстань від щілини до точки x на екрані C . $P_1(x)$, як і в попередньому параграфі, є розподілом інтенсивності електронів, зафіксованому на екрані C . Далі для конкретності використовуємо для $P_1(x)$ гаусівський розподіл

$$P_1(x) = A \exp \left[-\frac{(x - x_1)^2}{b^2} \right].$$

Крім того, замість «інтенсивності розподілу електронів» далі говоритимемо про ймовірність зафіксувати електрон в точці x на екрані C . Будемо, також, вважати, що комплексна функція $\Psi_1(x)$ наступним чином пов'язана з ймовірністю $P_1(x)$

$$P_1(x) = |\Psi_1(x)|^2$$

і тому може бути інтерпретована як амплітуда ймовірності. Вона і є хвильовою функцією стана, який відповідає проходженню електрона через верхню щілину (рис. 3.15).

Аналогічним чином можна ввести хвильову функцію і для випадку, зображеному на рис. 3.16

$$\begin{aligned}\Psi_2(x) &= \phi_2(x) \sqrt{P_2(x)}, \\ \phi_2(x) &= \exp [i2\pi l_2/\lambda],\end{aligned}$$

де $l_2 = \sqrt{R^2 + (x + x_2)^2}$, а

$$P_2(x) = |\Psi_2(x)|^2 = A \exp \left[-\frac{(x + x_2)^2}{b^2} \right].$$

Нетривіальний момент настає при розгляді хвильової функції для електрона, що проходить через екран з двома щілинами. Для цього слід скористатися принципом суперпозиції, який стверджує, що

Якщо в принципі неможливо вказати, в якому з квантових станів знаходиться система, то потрібно скласти відповідні хвильові функції, що описують усі можливі квантові стани.

Звичайно, принцип суперпозиції, як і усякий інший принцип, вивести неможливо. Він є постулатом.

Отже, у випадку, коли відкриті дві щілини, хвильова функція електрона є сумою хвильових функцій $\Psi_1(x)$ і $\Psi_2(x)$:

$$\Psi_{12}(x) = \Psi_1(x) + \Psi_2(x).$$

Очевидно, що між станами 1 і 2 виникне інтерференція і тому ймовірність знайти електрон в точці x не дорівнює сумі ймовірностей $P_1(x)$ і $P_2(x)$:

$$\begin{aligned}P_{12}(x) &= |\Psi_{12}(x)|^2 = \\ &= |\Psi_1(x)|^2 + |\Psi_2(x)|^2 + \Psi_1(x)^* \Psi_2(x) + \Psi_1(x) \Psi_2(x)^* = \\ &= P_1(x) + P_2(x) + \text{інтерференція}.\end{aligned}\tag{3.18}$$

На рис. 3.17 показано результати розрахунку ймовірності $P_{12}(x)$. Різні криві відповідають (зверху вниз) різній довжині хвилі де Бройля $\lambda = 2, 1, 0.1$ і 0.01 (у довільних одиницях). Таким чином нижня крива, що є результатом для найменшої довжини хвилі, сильно осцилює біля кривої, що є сумою ймовірностей $P_1(x)$ і $P_2(x)$. У всякому експерименті завжди вимірюється середнє значення кривої на певній її ділянці. Якщо осциляції дуже сильні, то проводиться вимір на ділянці, що захоплює декілька довжин хвиль і осциляції взаємно знищуються. Отже, отримується криву $P_1(x) + P_2(x)$, зображену на малюнку точковою лінією. Іншими словами, інтерференція не спостерігається.

Зовсім інша картина буде, якщо дослідник зуміє дізнати яким чином йшов процес. Наприклад, це можна зробити послідовно закриваючи одну із щілин. Тоді потрібно спочатку обчислити ймовірності протікання відповідних процесів, а потім їх скласти.

3.9 Плоскі хвилі та хвильові пакети

Виникає законне питання, яку амплітуду ймовірності слід співставити вільній мікрочастці? Можливим вибором є плоска хвиля де Бройля

$$\phi(\mathbf{x}, t) = A \exp \{ -i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \}.\tag{3.19}$$

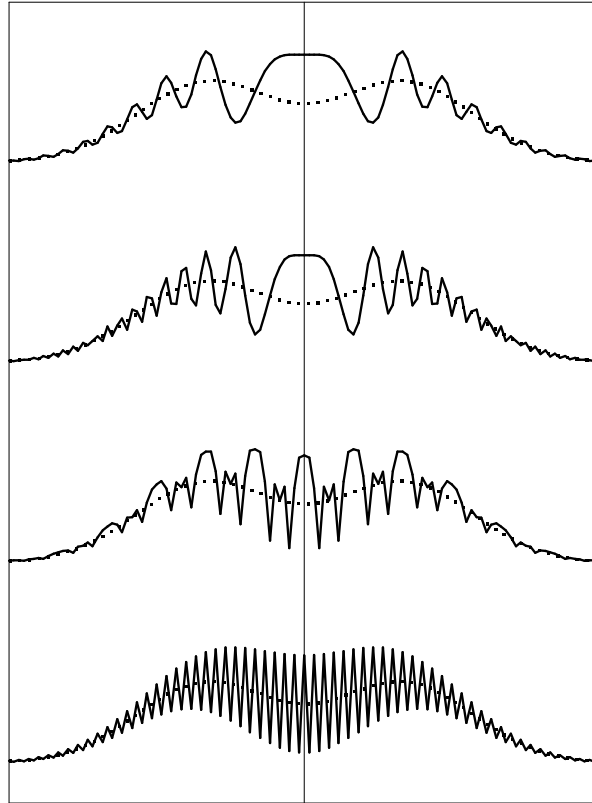


Рис. 3.17. Інтерференційна картина на екрані C в разі проходження електрону через дві щілини при різних значеннях довжини хвилі де Бройля λ , розрахована на основі формули (3.18)

В цьому випадку можна говорити, що мікрочастинка має певні значення енергії $E = \hbar\omega$ і імпульсу $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Проте така хвиля необмежена, як в просторі, так і в часі, і, тим самим, місцезнаходження частинки в просторі-часі не визначено (верхня частина рис. 3.18).

Звичайно, енергія частинки залежить від її імпульсу, $E(\mathbf{p})$, а, отже, і частота від хвильового вектора, $\omega(\mathbf{k})$. Таку залежність називають законом дисперсії.

Перепишемо фазу плоскої хвилі наступним чином:

$$\frac{E}{\hbar} \left(t - \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{n}}{v_{\Phi}} \right),$$

де $\mathbf{n} = \mathbf{p}/|\mathbf{p}|$ — напрям руху частинки, а

$$v_{\Phi} = \frac{E}{|\mathbf{p}|}$$

— *фазова швидкість*, яка показує з якою швидкістю переміщується фронт хвилі. Фазова швидкість може набувати довільні значення. Наприклад, для вільної частинки

$$E = \sqrt{m^2c^4 + c^2|\mathbf{p}|^2} \quad (3.20)$$

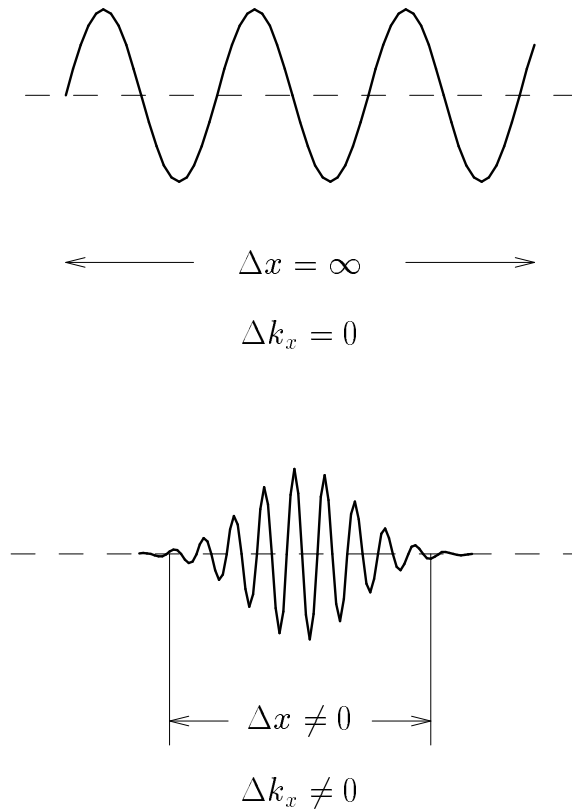


Рис. 3.18. Дійсна частина плоскої хвилі (верхній рисунок) та хвильового пакету (нижній рисунок) при $t = 0$

і фазова швидкість виявляється більшою швидкості світла c . Проте це не створює проблем, бо фазова швидкість не переносить сигналу і тому її принципово неможливо спостерігати.

Іншою характеристикою хвилі є *групова швидкість*

$$\mathbf{v}_g = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}}. \quad (3.21)$$

Використавши (3.20) одержимо, що групова швидкість співпадає із швидкістю частинки:

$$\mathbf{v}_g = \frac{\mathbf{p}}{m \sqrt{1 + \left(\frac{|\mathbf{p}|}{mc}\right)^2}}.$$

Незважаючи на те, що плоска хвиля непридатна для опису частинки, яка в даний момент часу t локалізована навколо точки \mathbf{x} , можна, використовуючи принцип суперпозиції, з плоских хвиль скласти пакет

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int_{\mathbf{k}_0 - \Delta \mathbf{k}}^{\mathbf{k}_0 + \Delta \mathbf{k}} a(\mathbf{k}) \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})] d^3 k, \quad (3.22)$$

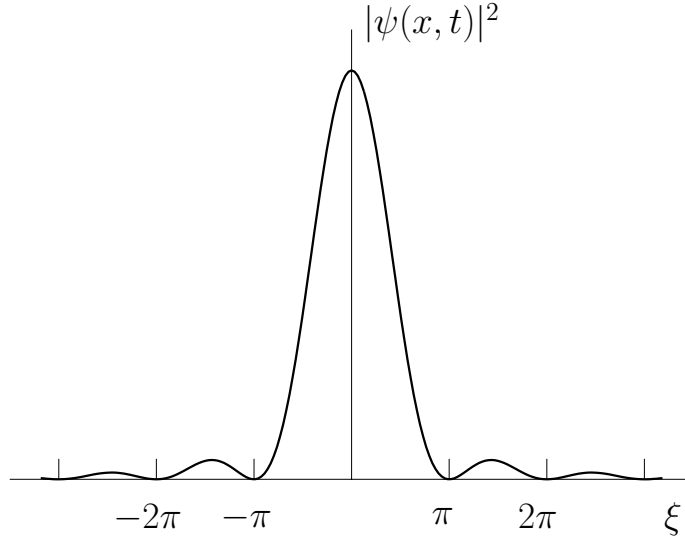


Рис. 3.19. Залежність $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ від $\xi = (\omega'_0 t - x) \Delta k$

про який можна говорити, що його місцеположення визначено з точністю до $\Delta \mathbf{x}$, $\Delta x \sim \frac{1}{\Delta k} \neq 0$, а його частота та хвильовий вектор мають скінчені невизначеності, $\Delta \omega \neq 0$ та $\Delta \mathbf{k} \neq 0$ (рис. 3.18).

Пояснимо це конкретним прикладом.

Для простоти далі розглянемо випадок одномірного руху і покладемо $a(k)$ константою, $a(k) = a_0$.

Будемо вважати, що $\Delta k \ll k_0$, і розложимо частоту в ряд

$$\omega(k) = \omega_0 + \omega'_0(k - k_0) + \frac{1}{2}\omega''_0(k - k_0)^2 + \dots, \quad (3.23)$$

де $\omega_0 = \omega(k_0)$, $\omega'_0 = \left. \frac{d\omega(k)}{dk} \right|_{k=k_0}$ і $\omega''_0 = \left. \frac{d^2\omega(k)}{dk^2} \right|_{k=k_0}$. Обмежившись першими двома членами цього ряду легко обчислимо інтеграл:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &\approx \\ &\approx a_0 \exp[-i(\omega_0 t - k_0 x)] \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \exp\{-i[\omega'_0(k - k_0)t - (k - k_0)x]\} dk = \\ &= 2a_0 \frac{\sin[(\omega'_0 t - x) \Delta k]}{\omega'_0 t - x} \exp[-i(\omega_0 t - k_0 x)]. \end{aligned}$$

Отримана хвильова функція є плоскою хвилею, яка поширюється груповою швидкістю v_r , і має амплітуда плоскої хвилі

$$A(x, t) = 2a_0 \frac{\sin[(\omega'_0 t - x) \Delta k]}{\omega'_0 t - x}. \quad (3.24)$$

Для того, щоб визначити v_r , покладемо $\omega'_0 t - x = \text{const}$. Звідси одержимо

$$v_r = \frac{dx}{dt} = \omega'_0.$$

На рис. 3.19 зображено поведінку квадрату модуля хвильового пакету

$$|\psi(x, t)|^2,$$

який збігається з квадратом амплітуди (3.24). Щоб розглянути просторовий розподіл хвильового пакету візьмемо $t = 0$. $A^2(x, 0)$ досягає головного максимуму при $x = 0$ і перетворюється на нуль при

$$x = \pm \frac{\pi}{\Delta k}, \pm \frac{2\pi}{\Delta k}, \dots$$

Іншими словами, хвильовий пакет виявляється локалізованим в області головного максимуму, а інтервал $\Delta x = \frac{2\pi}{\Delta k}$ можна вважати за область просторової локалізації хвильового пакету. Насправді, це співвідношення дає лише верхню оцінку невизначеності положення хвильового вектора та просторової локалізації хвильового пакету. Тому можна написати

$$\Delta k \Delta x \gtrsim 2\pi.$$

Може здатися, що хвильовий пакет має деякі властивості частинки. Проте така інтерпретація невірна. Справа в тому, що хвильовий пакет складається з суперпозиції плоских хвиль, які мають різні фазові швидкості і тому розходяться з часом. В результаті хвильовий пакет розпливається, в той час, як частинка (наприклад, електрон) являє собою стабільний об'єкт.

Для того, щоб оцінити час розпливання пакету візьмемо до уваги третій доданок в розкладі (3.23). Він дає додатковий внесок у фазу плоскої хвилі в (3.22)

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2}\omega_0''(\Delta k)^2 t.$$

Таким чином, за час

$$\Delta t = \frac{2\pi}{\omega_0''(\Delta k)^2} \sim \frac{(\Delta x)^2}{\omega_0''}$$

фаза міняється на π . Тому Δt можна вважати часом «життя» хвильового пакета.

3.9.1 Процес вимірювання та редукція хвильового пакету

Тепер розглянемо, що відбувається з квантовою системою в процесі вимірювання. Процес вимірювання є взаємодія квантової системи з приладом. В результаті цього змінюються початкові умови, які визначають значення хвильової функції в подальші моменти часу, і квантова система переходить з одного квантового стану в інший. Отже, процес вимірювання в квантовій механіці змінює саму хвильову функцію, а тому змінює і сам квантовий стан. Таку зміну називають *редукцією хвильового пакету*.

Нехай, наприклад, хвильова функція електрона є плоскою хвилею (3.19). В цьому випадку, як вже говорилося раніше, електрон має певне значення імпульсу $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, а його координата невідома. У досліді з дифракції електрону можна, в принципі, виміряти координату \mathbf{x} з будь-якою наперед заданою точністю $\Delta\mathbf{x}$. Проте цієї мети дослідник може досягти лише зафіксувавши приладом положення електрона \mathbf{x} в просторі. Таким чином електрон із стану з певним значенням імпульсу і невизначеним значенням координати перейде в стан з певним значенням координати \mathbf{x} і невизначеним значенням імпульсу. У свою чергу, хвильова функція електрона з плоскої хвилі редукується в хвильовий пакет, розмір якого буде порядку $\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p}$.



Рис. 3.20. Вернер Гайзенберг

3.10 Принцип невизначеності

Підведемо підсумки:

- Експеримент повністю підтверджує ідею де Бройля про хвильові властивості мікрочасток з $m \neq 0$.
- Із суперпозиції плоских хвиль можна скласти хвильовий пакет, координата і хвильовий вектор якого визначені з кінцевою точністю $\Delta \mathbf{x}$ і $\Delta \mathbf{k}$.
- Хвильовий пакет «живе» кінцевий час Δt , після якого він розпливається на плоскі хвилі.

З розглянутого вище прикладу випливає, що по порядку величини Δx та Δk пов'язані співвідношенням

$$\Delta x \Delta k \gtrsim 1. \quad (3.25)$$

Згадуючи, що хвильовий вектор пропорційний імпульсу мікрочастинки, можна припустити, що останній теж має кінцеву невизначеність. Таким чином приходимо до висновку, що одночасно неможливо виміряти координату та імпульс мікрочастинки з точністю, яка перевищує такі нерівності:

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\gtrsim \hbar, \\ \Delta y \Delta p_y &\gtrsim \hbar, \\ \Delta z \Delta p_z &\gtrsim \hbar. \end{aligned} \quad (3.26)$$

У квантовій механіці ці невизначеності мають фундаментальний характер. Існування такого роду невизначеностей називається *принципом невизначеності*. Наявність їх в мікросвіті як фундаментального закону природи вперше було сформульовано в 1927 р. В. Гайзенбергом.

Важливим наслідком принципу невизначеності для координати та імпульсу є той факт, що в квантовій механіці немає сенсу говорити про траєкторію частинки. Дійсно, знання траєкторії означає, що відомо значення координати частинки, як функції часу

$\mathbf{x}(t)$. З огляду на те, що швидкість є похідною від координати за часом $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{x}}{dt}$, то завжди, знаючи траєкторію, можна знайти і швидкість, а тому і імпульс частинки у будь-який момент часу t . А це забороняє принцип невизначеності.

Друге важливе співвідношення невизначеності зв'язує невизначеність енергії і часу:

$$\Delta t \Delta E \gtrsim \hbar. \quad (3.27)$$

Вона означає, що за час Δt неможливо виміряти енергію квантової системи з точністю, яка перевищує $\Delta E \sim \frac{\hbar}{\Delta t}$.

Зокрема, з невизначеності енергія-час випливає, що енергія нестабільної системи (атом у збудженому стані, радіактивне ядро, тощо) завжди має кінцеву невизначеність.

3.11 Інтеграли за траєкторіями

Той факт, що в квантовій механіці відсутнє поняття траєкторії, став підґрунтям до одного з способів опису процесів, що відбуваються в мікросвіті [11]. Суть його полягає в наступному. Наприклад, потрібно розрахувати ймовірність попадання частинки з точки A у точку B . У класичному випадку ця ймовірність дорівнює одиниці, якщо обидві точки лежать на одній траєкторії, що задається екстремумом дії разом з початковими умовами

$$\left. \begin{aligned} \delta S = \delta \int_{t_A}^{t_B} \mathcal{L}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) dt = 0 \\ \mathbf{x}(t_A) = \mathbf{x}_A, \quad \dot{\mathbf{x}}(t_A) = \mathbf{v}_A \end{aligned} \right\} \Rightarrow \mathbf{x}_{\text{кл.}}(t),$$

де $\mathcal{L}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}})$ — функція Лагранжа. Якщо ж ці точки не лежать на кривій $\mathbf{x}_{\text{кл.}}(t)$, то ймовірність дорівнює нулю.

Інша справа в квантовій механіці. В цьому випадку можливі усі траєкторії, а класична є лише найбільш ймовірною (жирна лінія на рис. 2.9). Тому для обчислення ймовірності необхідно підсумувати переходи по усім можливим траєкторіям, причому кожна з них повинна братися зі своєю статистичною вагою. Такий підхід називається методом *інтегралів за траєкторіями*. Використовуються також і інші назви: метод *континуального інтегралу* або метод *інтегралів Фейнмана*.

У даному курсі цей метод не буде використовуватись, бо він має результатом ті самі наслідки, що витікають з традиційного підходу, в основі якого лежить рівняння Шредінгера. Проте метод фейнмановських інтегралів стає незамінним у низці задач квантової теорії поля.

Контрольні запитання і завдання

1. Яку гіпотезу висунув А. Ейнштейн для пояснення законів фотоефекту?
2. Як зв'язані частота і хвильовий вектор світла з енергією і імпульсом фотона?
3. В чому полягає ефект Комптона? Що він підтверджує? Що таке комптонівська довжина хвилі? Чому в метрах дорівнює комптонівська довжина хвилі електрона?
4. Що таке де-бройлівська довжина хвилі?
5. Які принципи квантової механіки Ви знаєте? Сформулюйте їх.

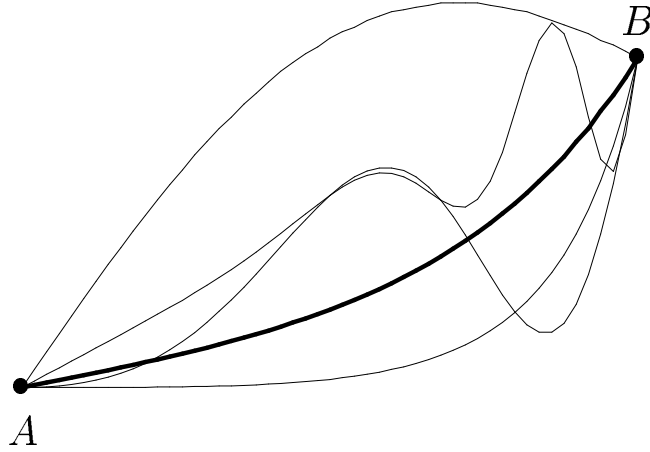


Рис. 3.21. У квантовій механіці можливий рух по будь-якій з траєкторій. Виділено класичну траєкторію

Задачі

Задача 3.1. Знайти кут φ (див. рис. 3.6) розсіяння електрона в процесі комптонівського розсіяння, якщо відомі частота падаючого світла ω і кут θ розсіяння фотона. Знайти енергію і імпульс розсіяного електрона.

Розв'язок

Енергія розсіяного електрона знаходиться із закону збереження енергії

$$E'_e = E_\Phi + M_e c^2 - E'_\Phi = M_e c^2 + \hbar(\omega - \omega').$$

Тоді імпульс розсіяного електрона буде

$$|\mathbf{p}'_e| = \frac{1}{c} \sqrt{E'^2_e - M_e^2 c^4}.$$

Перепишемо закон збереження енергії-імпульсу через 4-вектори

$$p_\Phi - p'_e = p_e - p'_\Phi$$

і підносячи обидві частини до квадрату отримаємо

$$E'_e \omega - |\mathbf{p}'_e| \omega c \cos \varphi = \omega' M_e c^2 = c^{-1} \sqrt{2M_e c^2 \hbar(\omega - \omega') + \hbar^2(\omega - \omega')^2}.$$

Звідки

$$\cos \varphi = \frac{E'_e \omega - M_e \omega' c^2}{c \omega |\mathbf{p}'_e|} = \frac{\sqrt{\omega - \omega'} (M_e c^2 + \hbar \omega)}{\omega \sqrt{\hbar^2(\omega - \omega') + 2\hbar M_e c^2}}.$$

Задача 3.2. Фотон розсіюється на електроні. Знайти енергію та кут розсіяння фотона в системі центра мас (СЦМ), якщо відомі частота падаючого світла ω та кут розсіяння θ в лабораторній системі (ЛС) рис. 3.6.

Розв'язок

За визначенням СЦМ це така система, де повний 3-імпульс системи дорівнює нулю. Це означає, що повний 4-імпульс системи фотон-електрон в СЦМ є

$$p_{\Phi}^* + p_e^* = p_{\Phi}'^* + p_e'^* = c^{-1}(E^*, 0, 0, 0), \quad (3.28)$$

де E^* — повна енергія частинок, як в початковому, так і кінцевому станах. Тут і далі усі величини в СЦМ будемо позначати зірочкою.

Підносячи до квадрату праву та ліву частини (3.28) одержимо:

$$E^{*2} = c^2 (p_{\Phi}^* + p_e^*)^2.$$

В зв'язку з тим, що в правій частині цієї рівності стоїть релятивістський інваріант, відповідні імпульси можна замінити на імпульси в ЛС:

$$E^{*2} = c^2 (p_{\Phi} + p_e)^2 = M_e^2 c^4 + 2\hbar c^2 M_e \omega. \quad (3.29)$$

З умови (3.29) знаходимо повну енергію в СЦМ:

$$E^* = \sqrt{M_e^2 c^4 + 2\hbar c^2 M_e \omega}.$$

З визначення СЦМ випливає:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{\Phi}^* &= -\mathbf{p}_e^* \equiv \mathbf{q}^*, \\ \mathbf{p}_{\Phi}'^* &= -\mathbf{p}_e'^* \equiv \mathbf{q}'^*, \end{aligned}$$

причому $|\mathbf{q}^*| = |\mathbf{q}'^*| \equiv q^*$. Тоді

$$\begin{aligned} E_e^* &= E_e'^* = \sqrt{M_e^2 c^4 + c^2 q^{*2}}, \\ E_{\Phi}^* &= E_{\Phi}'^* = c q^*. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Додаючи ці рівняння одержимо рівняння для q^* :

$$E^* = \sqrt{M_e^2 c^4 + c^2 q^{*2}} + c q^*. \quad (3.31)$$

Розв'язуючи алгебраїчне рівняння (3.31) знайдемо

$$q^* = \frac{E^{*2} - M_e^2 c^4}{2cE^*} = \frac{\hbar\omega}{c\sqrt{1 + 2\lambda_{\kappa}/\lambda}}. \quad (3.32)$$

Енергії електрона та фотона в СЦМ визначаємо підставляючи (3.32) в (3.30).

Для того, щоб визначити кут розсіяння θ^* , скористуємось тим, що скалярні добутки 4-векторів $(p_{\Phi} \cdot p_{\Phi}')^*$ і $(p_{\Phi} \cdot p_e')^*$ являються релятивістськими інваріантами. Це значить, що

$$(p_{\Phi} \cdot p_{\Phi}')^* = (p_{\Phi}^* \cdot p_{\Phi}'^*).$$

Звідси одержимо рівняння для кута розсіяння

$$\omega\omega'(1 - \cos\theta) = \omega^{*2}(1 - \cos\theta^*),$$

де $\omega^* = \frac{cq^*}{\hbar}$.

Задача 3.3. Світло розсіюється на електроні, який рухається. Знайти умови, при яких частота розсіяного світла буде більшою, ніж частота падаючого світла. Таке явище називають оберненим Комптон-ефектом. Окремо розглянути випадок, коли електрон рухається в напрямку протилежному до розповсюдження світла.

Розв'язок

Запишемо закони збереження енергії та імпульсу

$$\mathbf{p} + \mathbf{q} = \mathbf{p}' + \mathbf{q}',$$

$$\frac{\hbar\omega}{c} + \sqrt{M_e^2 c^2 + \mathbf{q}^2} = \frac{\hbar\omega'}{c} + \sqrt{M_e^2 c^2 + \mathbf{q}'^2},$$

де $|\mathbf{p}| = \frac{\hbar\omega}{c}$ та $|\mathbf{p}'| = \frac{\hbar\omega'}{c}$. Розв'язуючи ці рівняння знаходимо

$$\omega' = \omega \frac{\sqrt{M_e^2 c^2 + \mathbf{q}^2} - |\mathbf{q}| \cos \alpha}{|\mathbf{p}| + \sqrt{M_e^2 c^2 - \mathbf{q}^2} - |\mathbf{p} + \mathbf{q}| \cos \theta},$$

де α — кут між векторами \mathbf{p} та \mathbf{q} , а θ — кут між векторами $\mathbf{p} + \mathbf{q}$ та \mathbf{q}' .

Обернений Комптон-ефект відбудеться за умови

$$|\mathbf{q}| \cos \alpha < |\mathbf{p} + \mathbf{q}| \cos \theta - |\mathbf{p}|.$$

У випадку, якщо електрон рухається в напрямку протилежному до розповсюдження світла, $\cos \alpha = -1$ і умовою оберненого Комптон ефекту буде $|\mathbf{q}| > |\mathbf{p}|$, $\theta < \pi$.

Задача 3.4. Довести формулу (3.16).

Розв'язок

В кристалі, в результаті взаємодії з іонами кристалу, електрони попадають в потенціальну яму. В результаті змінюється їх дебройлівська довжина хвилі

$$\lambda \rightarrow \lambda' = \frac{h}{2M_e e(V + V_0)},$$

де V_0 — внутрішній потенціал в кристалі. А це значить, що змінюється і коефіцієнт заломлення, рис. 3.22. Останній, за визначенням, є відношенням фазових швидкостей у вакуумі та в кристалі:

$$\mu = \frac{v_\Phi}{v'_\Phi}.$$

Це співвідношення можна переписати як

$$\mu = \frac{\omega}{k} : \frac{\omega}{k'} = \frac{\lambda'}{\lambda} = \sqrt{1 + \frac{V_0}{V}}.$$

Тепер запишемо різницю оптичного шляху променів

$$\Delta L = 2d \sin \theta',$$

причому $\cos \theta' = \mu^{-1} \cos \theta$. Умова максимуму вимагає $\Delta L = n\lambda'$, що зводиться до (3.16).

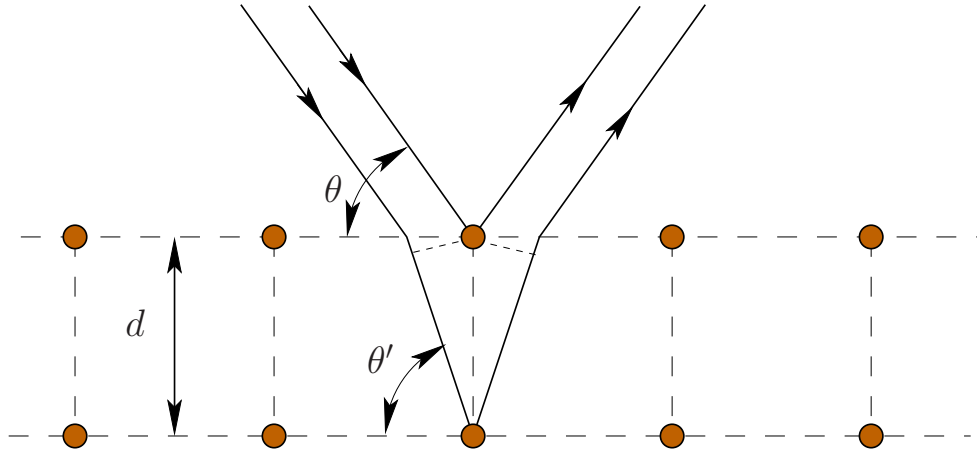


Рис. 3.22. Умова дифракції електронів при відбиванні їх від кристалографічної площини з урахування ефекту заломлення

Задача 3.5.

Виходячи з принципу невизначеності зробити оцінку радіуса найбільш ймовірної орбіти електрона в атомі водню.

Розв'язок

Запишемо енергію електрона

$$E = \frac{p^2}{2M_e} - \frac{e^2}{r}.$$

Невизначеності імпульсу та координати електрона, який рухається по круговій орбіті, є $\Delta p \approx p$ і $\Delta x \approx r$. Тоді на основі принципу невизначеності потрібно взяти

$$pr = \hbar, \quad \text{або} \quad p = \frac{\hbar}{r},$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2M_e r^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (3.33)$$

Мінімум енергії в (3.33) визначає радіус найнижчої орбіти:

$$\left. \frac{dE}{dr} \right|_{r=r_0} = -\frac{\hbar^2}{M_e r^3} + \frac{e^2}{r^2} = 0,$$

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{M_e e^2},$$

який є не що інше, як радіус Бора атома водню a_0 .

Розділ 4

Рівняння Шрьодінгера

4.1 Обґрунтування рівняння Шрьодінгера

У попередньому розділі було введено важливе поняття квантової теорії — хвильову функцію. Проте, для того, щоб надати конкретний зміст хвильовій функції, слід визначити рівняння, яке її описує. Таке рівняння було запропоновано Ервіном Шрьодінгером. Це рівняння не виводиться, проте можна привести деякі міркування, які дозволяють зрозуміти фізичну мотивацію для його вибору.

4.1.1 Аналогія з оптикою

Для того, щоб обґрунтувати рівняння Шрьодінгера розглянемо перехід від класичної механіки до квантової по аналогії з тим, як це було зроблено при переході від геометричної до хвильової оптики.

З принципу відповідності виходить, що квантова механіка повинна містити в собі класичну механіку, як граничний випадок, якщо сталу Планка \hbar спрямувати до нуля. Схожа ситуація має місце в оптиці — де граничним випадком є геометрична оптика, якщо довжину хвилі світла λ спрямувати до нуля. Отже виходить, що слід співставити між собою сталу Планка і довжину хвилі світла (див. табл. 4.1):

$$\hbar \Leftrightarrow \lambda.$$

Хід променів визначається принципом Ферма, який стверджує, що промені поширюються по кривих, які відповідають мінімуму оптичного шляху світла L . У класичній механіці цьому принципу відповідає принцип мінімальності дії S . Звідси випливає, що в квантовій механіці дія має своїм аналогом оптичний шлях світла:

$$S_{\text{кл}} \Leftrightarrow L.$$

Взявши до уваги те, що в оптиці відношення $\frac{L}{\lambda}$ є фазою світлової хвилі $\varphi(t)$, слід вважати, що фазі хвилі де Бройля відповідає відношення $\frac{S}{\hbar}$, причому в найнижчому порядку по \hbar величина S повинна зводитися до класичної дії $S_{\text{кл}}$. В квантовій механіці роль світлової хвилі $\exp[iL(t)/\lambda] = \exp[i\varphi(t)]$ бере на себе хвильова функція, тому слід

очікувати, що останню можна подати у вигляді

$$\Psi = a \exp\left(\frac{i}{\hbar} S\right), \quad (4.1)$$

де $S = S_{\text{кл}} + \hbar S_1 + \mathcal{O}(\hbar^2)$.

Табл. 4.1. Аналогія між механікою та оптикою

Оптика	Механіка
геометрична оптика	класична механіка
промінь світла	траєкторія частинки
принцип Ферма $\delta L = 0$	рівняння Лагранжа-Ейлера $\delta S_{\text{кл}} = 0$
хвильова оптика	квантова механіка
$\lambda \rightarrow 0$ — перехід від хвильової оптики до геометричної	$\hbar \rightarrow 0$ — перехід від квантової механіки до класичної механіки
світлова хвиля $\exp[iL(t)/\lambda] = e^{i\varphi(t)}$	хвиля де Бройля $\Psi = a \exp\left(\frac{i}{\hbar} S\right)$

4.1.2 Оператори фізичних величин

Будемо виходити з того, що рівняння, яке описує розвиток квантової системи з часом, є рівнянням першого порядку по похідній $\frac{\partial}{\partial t}$, тобто

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{L} \Psi(\mathbf{x}, t), \quad (4.2)$$

де \hat{L} — деякий оператор, а уявну одиницю i введено для зручності. (Тут і далі «шапочка» означає, що відповідна величина є оператором, який діє на хвильову функцію.) З цієї вимоги випливає, що якщо хвильова функція $\Psi(t, \mathbf{x})$ задана у момент часу $t = t_0$, то рівняння Шрьодінгера повністю визначає її в будь-якій іншій момент часу t .

Перерахуємо основні властивості оператора \hat{L} і функції $\Psi(t, \mathbf{x})$, на яку він діє.

1. У загальному випадку \hat{L} є матрицею $n \times n$, елементами якої можуть бути диференціальні оператори $\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$. У свою чергу, хвильова функція є комплексною



Рис. 4.1. Ервін Шррьодінгер

матрицею-стовпцем з n елементів

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{x}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{x}, t) \\ \vdots \\ \Psi_n(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix}$$

і представляє собою вектор гільбертового простору. При цьому матриця-рядок

$$\Psi^\dagger(\mathbf{x}, t) = (\Psi_1^*(\mathbf{x}, t), \Psi_2^*(\mathbf{x}, t), \dots, \Psi_n^*(\mathbf{x}, t))$$

є ермітово-спряженим вектором до $\Psi(t, \mathbf{x})$ ¹.

2. Фізичний зміст величини $\Psi^\dagger(\mathbf{x}, t)\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\mathbf{x}, t)|^2$ полягає в тому, що вона є густиною ймовірності знайти систему в момент часу t в точці \mathbf{x} .
3. Оператор \hat{L} ермітов (нагадаємо, що за означенням ермітово-спряженою матрицею до матриці \hat{L}_{nm} є матриця $(\hat{L}^\dagger)_{nm} = \hat{L}_{mn}^*$)

$$\hat{L}^\dagger = \hat{L}, \tag{4.3}$$

що витікає з рівняння (4.2). Дійсно, домножимо (4.2) зліва на $\Psi^\dagger(\mathbf{x}, t)$. Далі візьмемо ермітово спряжене рівняння до (4.2) і помножимо його з правого боку

¹В нашому курсі атомної фізики обмежимося найпростішим випадком $n = 1$, тобто будемо розглядати хвильову функцію просто, як комплексну функцію дійсних аргументів \mathbf{x} і t . В цьому випадку ермітово-спряжена функція $\Psi^\dagger(\mathbf{x}, t)$ зведеться до комплексно-спряженої функції $\Psi^*(\mathbf{x}, t)$.

на $\Psi(\mathbf{x}, t)$. Від першого рівняння відніmemo друге. В результаті одержимо²:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int d^3x |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \\ & = \int d^3x \left[\frac{\partial \Psi^\dagger(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) + \Psi^\dagger(\mathbf{x}, t) \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right] = \\ & = \frac{1}{i} \int d^3x \left[-(\widehat{L}\Psi(\mathbf{x}, t))^\dagger \Psi(\mathbf{x}, t) + \Psi^\dagger(\mathbf{x}, t) \widehat{L}\Psi(\mathbf{x}, t) \right] = \\ & = \frac{1}{i} \int d^3x \Psi^\dagger(\mathbf{x}, t) (\widehat{L} - \widehat{L}^\dagger) \Psi(\mathbf{x}, t). \end{aligned}$$

Оскільки $\int d^3x |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2$ є імовірністю знайти частинку хоч де у просторі похідна за часом у першому рядку дорівнює нулю. Отже, маємо

$$\int d^3x \Psi^\dagger(\mathbf{x}, t) (\widehat{L} - \widehat{L}^\dagger) \Psi(\mathbf{x}, t) = 0$$

і з огляду на те, що ця рівність повинна виконуватися тотожно, отримуємо (4.3).

Використовуючи (4.1) можна переписати (4.2) як

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t} + \hbar \widehat{L} \right) \Psi(\mathbf{x}, t) = 0. \quad (4.4)$$

Рівняння (4.4), очевидно, є прямим аналогом класичного рівняння Гамільтона-Якобі

$$\frac{\partial S_{\text{кл.}}}{\partial t} + H_{\text{кл.}} = 0,$$

де $H_{\text{кл.}}$ — класична функція Гамільтона.

Тому, щоб зберегти відповідність між класичною і квантовою механіками, потрібно вважати, що $\widehat{H} = \hbar \widehat{L}$ є квантовим оператором Гамільтона.

В результаті формально рівняння для хвильової функції (яке називають рівнянням Шрьодінгера) набуває вигляду

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t, \mathbf{x})}{\partial t} = \widehat{H} \Psi(t, \mathbf{x}). \quad (4.5)$$

Проте рівняння Шрьодінгера залишається безмістовним доки явним чином не буде визначено дію оператора Гамільтона \widehat{H} на хвильову функцію. З цією метою сформулюємо наступні загальні принципи квантування:

1. Усі фізичні величини описуються лінійними операторами.

²Тут було використано $(\widehat{L}\Psi(\mathbf{x}, t))^\dagger = \Psi^\dagger(\mathbf{x}, t)\widehat{L}^\dagger$, що легко одержати записуючи явним чином дію оператора на хвильову функцію:

$$\left(\widehat{L}\Psi \right)_n^\dagger = \sum_m L_{nm}^* \Psi_m^* = \sum_m \Psi_m^* L_{mn}^\dagger = \left(\Psi^\dagger \widehat{L} \right)_n.$$

2. Хвильовими функціями є вектори гільбертового простору, в якому діють оператори фізичних величин.
3. Значення фізичних величин, які вимірюються експериментально (далі їх називатимемо *спостережуваними або квантовими числами*), є власними значеннями відповідних операторів

$$\hat{A}\Psi = A\Psi,$$

де величина без «шапочки» тут і далі вживається для позначення власного значення оператора. В теорії операторів в гільбертовому просторі доводиться, що власні значення ермітових операторів дійсні числа. Тому для того, щоб спостережувані були дійсними числами вимагається, щоб оператори фізичних величин були ермітовими операторами.

4. Якщо оператори двох фізичних величини \hat{A} і \hat{B} комутують

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0,$$

то фізичні величини A і B можуть бути виміряні одночасно. Справді, для того, щоб A і B могли бути виміряні одночасно необхідно вважати, що існує набір хвильових функцій, кожна з яких є одночасно власною функцією \hat{A} і \hat{B} . Ці хвильові функції утворюють повний набір, тобто довільну функцію можна подати як суперпозицію цих функцій. З цього зразу одержуємо, що дія оператора $[\hat{A}, \hat{B}]$ на довільну функцію дає нуль.

5. Співвідношення між операторами фізичних величин такі самі, як і співвідношення між фізичними величинами в класичній фізиці. Тому оператор Гамільтона \hat{H} наступним чином виражається через оператори координати $\hat{\mathbf{x}}$ та імпульсу $\hat{\mathbf{p}}$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{x}}).$$

З класичної фізики відомо, що повна похідна за часом фізичної величини a є

$$\dot{a} = \frac{\partial a}{\partial t} + \{H, a\},$$

де $\{\dots\}$ — дужка Пуассона. Отримаємо аналог цього співвідношення в квантовій механіці.

Спочатку визначимо середнє значення фізичної величини як

$$\langle \hat{a} \rangle \equiv \int d^3x \Psi^\dagger(t, \mathbf{x}) \hat{a} \Psi(t, \mathbf{x}).$$

Тоді використовуючи рівняння Шррьодінгера одержимо

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{a} \rangle &= \int d^3x \left\{ \Psi^\dagger(t, \mathbf{x}) \left(\frac{\partial \hat{a}}{\partial t} \right) \Psi(t, \mathbf{x}) + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial \Psi^\dagger(t, \mathbf{x})}{\partial t} \right) \hat{a} \Psi(t, \mathbf{x}) + \Psi^\dagger(t, \mathbf{x}) \hat{a} \left(\frac{\partial \Psi(t, \mathbf{x})}{\partial t} \right) \right\} = \\ &= \left\langle \frac{\partial \hat{a}}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \int d^3x \Psi^\dagger(t, \mathbf{x}) (\hat{H}^\dagger \hat{a} - \hat{a} \hat{H}) \Psi(t, \mathbf{x}) = \\ &= \left\langle \frac{\partial \hat{a}}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{a}] \rangle. \end{aligned}$$

Отже повну похідну за часом від оператора \hat{a} можна визначити як

$$\frac{d\hat{a}}{dt} = \frac{\partial \hat{a}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{a}].$$

Зауважимо, що комутатор двох операторів $\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]$ задовольняє тим самим властивостям, що і дужка Пуассона $\{A, B\}$ в класичній механіці, а саме:

- (a) $\{A, B\} = -\{B, A\}$,
- (b) $\{A, c\} = 0$, якщо c є числом,
- (c) $\{A + B, C\} = \{A, C\} + \{B, C\}$,
 $\{A, B + C\} = \{A, B\} + \{A, C\}$,
- (d) $\{AB, C\} = A\{B, C\} + \{A, C\}B$,
 $\{A, BC\} = \{A, B\}C + B\{A, C\}$,
- (e) $\{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} = 0$.

Останнє співвідношення називають тотожністю Якобі.

Звідси робимо висновок, що

6. В квантовій механіці величина $\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]$ відіграє роль дужки Пуассона.

В класичній механіці дужка Пуассона $\{p_i, x_j\} = \delta_{ij}$. Вважаючи, що для квантової дужки Пуассона виконується таке саме співвідношення (принцип 5), з 6 одразу отримаємо, що комутатор між операторами i -ї компоненти імпульсу та j -ї компоненти координати є

$$[\hat{p}_i, \hat{x}_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}. \quad (4.6)$$

Виявляється, що незалежно від явного вигляду операторів координати та імпульсу, накладання на них умови комутації (4.6) повністю визначає квантовий гамільтоніан \hat{H} і, отже, рівняння Шрьодінгера. Такий метод квантування носить назву *методу канонічного квантування*.

4.1.3 Явний вигляд операторів імпульсу та координати

В багатьох задачах квантової механіки зручно використовувати явний вигляд операторів координати $\hat{\mathbf{x}}$ та імпульсу $\hat{\mathbf{p}}$. З метою побудови явного вигляду цих операторів будемо вважати, що оператор координати є просто оператором множення

$$\hat{\mathbf{x}}\Psi(t, \mathbf{x}) = \mathbf{x}\Psi(t, \mathbf{x}).$$

Тоді, щоб виконувалося комутаційне співвідношення (4.6), оператор імпульсу слід вибрати у вигляді

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}.$$

В результаті явний вигляд оператора Гамільтона буде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U(\mathbf{x})$$

і рівняння Шррьодінгера набуває вигляду:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(t, \mathbf{x})}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + U(\mathbf{x})\right)\Psi(t, \mathbf{x}). \quad (4.7)$$

Зазначимо, що можна було б виходити із припущення, що оператор імпульсу є оператором множення, тоді хвильова функція була б функцією імпульсу, а оператор координати був би оператором диференціювання, явний вигляд якого пропонуємо читачеві одержати самостійно.

4.1.4 Рівняння неперервності

Домножимо рівняння Шррьодінгера (4.7) з лівого боку на $\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})$. В результаті отримаємо

$$i\hbar\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})\frac{\partial\Psi(t, \mathbf{x})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\{\nabla[\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})\nabla\Psi(t, \mathbf{x})] - \nabla\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})\nabla\Psi(t, \mathbf{x})\} + U|\Psi(t, \mathbf{x})|^2.$$

Далі зробимо ермітовське спряження рівняння Шррьодінгера і помножимо рівняння, що вийшло, на $\Psi(t, \mathbf{x})$ з правого боку:

$$-i\frac{\partial\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})}{\partial t}\hbar\Psi(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\{\nabla[\nabla\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})\Psi(t, \mathbf{x})] - \nabla\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})\nabla\Psi(t, \mathbf{x})\} + U|\Psi(t, \mathbf{x})|^2.$$

Віднімаючи від першого рівняння друге отримаємо

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (4.8)$$

де використані наступні позначення

$$\rho = |\Psi(t, \mathbf{x})|^2, \\ \mathbf{j} = \frac{\hbar^2}{2mi}\{\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})\nabla\Psi(t, \mathbf{x}) - [\nabla\Psi^\dagger(t, \mathbf{x})\Psi(t, \mathbf{x})]\}.$$

Виходячи з фізичного змісту хвильової функції цим величинам можна надати змісту *густини ймовірності* та *густини струму ймовірності*. У свою чергу, рівняння (4.8) слід розглядати як рівняння неперервності.

В тому випадку, якщо хвильову функцію можна подати як дійсну функцію помножену на фазовий множник $e^{i\phi}$, де фаза ϕ не залежить від координати, щільність струму ймовірності $\mathbf{j} = 0$.

4.2 Стаціонарні розв'язки рівняння Шррьодінгера

4.2.1 Стаціонарне рівняння Шррьодінгера

Розглянемо рівняння Шррьодінгера для випадку, якщо потенціал явно не залежить від часу, $U = U(\mathbf{x})$.

З класичної механіки відомо, що якщо гамільтоніан явно не залежить від часу, то енергія є інтегралом руху. Очевидно, що це ж має місце і в квантовому випадку, оскільки повна похідна за часом від оператора Гамільтона дорівнює нулю:

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

Квантові стани, в яких енергія не змінюється з часом, називають *стаціонарними станами*. Вони повинні описуватися хвильовими функціями, які є власними функціями оператора Гамільтона

$$\hat{H}\Psi_n(t, \mathbf{x}) = E_n\Psi_n(t, \mathbf{x}), \quad (4.9)$$

де індекс n позначає можливі енергетичні стани. Цей індекс може бути як дискретним, так і неперервним. У першому випадку набір усіх енергій утворює *дискретний енергетичний спектр*. У другому випадку енергія квантової частинки змінюється неперервно і утворює *неперервний спектр*. Дискретним він буває для випадку зв'язаного стану, тобто такого стану, коли квантовий рух частинки (або частинок) обмежений певною областю в просторі (фінітний рух) і ймовірність виявити її (або їх) на нескінченно великій відстані від цієї області дорівнює нулю. Прикладом таких станів можуть бути енергетичні стани електрона в атомі. Неперервний спектр буває, коли квантовий рух частинки не обмежений в просторі. Характерним прикладом може бути вільний електрон.

Беручи до уваги (4.9) рівняння Шрödінгера (4.7) для хвильової функції $\Psi_n(t, \mathbf{x})$ зводиться до лінійного диференціального рівняння

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_n(t, \mathbf{x})}{\partial t} = E_n\Psi_n(t, \mathbf{x}),$$

яке має наступний розв'язок

$$\Psi_n(t, \mathbf{x}) = \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right)\psi_n(\mathbf{x}). \quad (4.10)$$

Функція $\psi_n(\mathbf{x})$ теж називається хвильовою функцією. Вона задовольняє *стаціонарному рівнянню Шрödінгера*

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta^2}{2m} + U\right)\psi_n(\mathbf{x}) = E_n\psi_n(\mathbf{x}). \quad (4.11)$$

У випадку, якщо кожному значенню енергії E_n відповідає одна хвильова функція $\psi_n(\mathbf{x})$, енергетичний спектр називають *невиродженим*. Проте часто зустрічається ситуація, коли одному значенню енергії E_n відповідає декілька, або нескінченно багато лінійно-незалежних власних функцій $\psi_{n\alpha}(\mathbf{x})$, де індекс α нумерує різні функції, які відповідають однаковій енергії E_n . В цьому випадку слід говорити про *вироджений енергетичний спектр*. Як правило, виродження станів пов'язано з деякою симетрією гамільтоніана³.

³У випадку, якщо виродження не пов'язано з симетрією, говорять про *випадкове виродження*.

4.2.2 Умови нормування

Хвильова функція $\tilde{\psi}_n(\mathbf{x}) = N\psi_n(\mathbf{x})$, де N — постійний множник, теж є розв'язком рівняння (4.11). Щоб визначити N (його називають *множником нормуванням*) необхідні фізичні міркування.

Почнемо з дискретного спектру. Як вже говорилося вище, квадрат модуля хвильової функції є густиною ймовірності виявити квантовий стан в точці простору \mathbf{x} . Оскільки ймовірність виявити квантовий стан у всьому просторі дорівнює одиниці, то

$$\int d^3x |\Psi_n(t, \mathbf{x})|^2 = \int d^3x |\psi_n(\mathbf{x})|^2 = 1, \quad (4.12)$$

що однозначно визначає модуль множника нормування N . Фаза ж хвильової функції залишається довільною. Проте виявляється, що ця неоднозначність не впливає на жодний фізичний результат, який випливає з квантової механіки.

Зазначимо, що для дискретного спектру інтеграл (4.12) сходиться, оскільки в цьому випадку виявити частинку нескінченно далеко від області її фінітного руху дорівнює нулю і, отже, величина $|\psi_n(\mathbf{x})|^2 \rightarrow 0$, якщо $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$.⁴

Крім того, можна показати, що розв'язки стаціонарного рівняння Шрьодінгера взаємно ортогональні. Таким чином можна написати наступну загальну умову нормування

$$\int d^3x \psi_n^*(\mathbf{x}) \psi_m(\mathbf{x}) = \delta_{nm}, \quad (4.13)$$

де δ_{nm} — символ Кронекера.

Як зазначалося вище, для неперервного спектру ймовірність виявити частинки ніде в просторі не дорівнює нулю і тому в цьому випадку інтеграл типу (4.12) розходиться. Тому умова нормування вибирається як узагальнення формули (4.13):

$$\int d^3x \psi_k^*(\mathbf{x}) \psi_q(\mathbf{x}) = \delta(k - q), \quad (4.14)$$

де символ Кронекера замінений на δ -функцію Дірака.

4.3 Суперпозиція квантових станів

Зауважимо, що для розв'язків рівняння Шрьодінгера (4.7) виконується принцип суперпозиції, про який вже говорилося у розд. 3.8. Математично це виражається в тому, що загальний розв'язок рівняння може бути записаний як сума його окремих розв'язків (4.10) із сталими коефіцієнтами

$$\Psi(t, \mathbf{x}) = \sum_n a_n \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \psi_n(\mathbf{x}). \quad (4.15)$$

Умова нормування для хвильової функції (4.15) зведеться до наступного обмеження на коефіцієнти a_n

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \quad (4.16)$$

⁴Вважається, що хвильова функція не має особливостей у всьому просторі.

Кожен окремий доданок цієї суми $|a_n|^2$ є ймовірністю того, що в стані (4.15) існує стан з квантовими числами n .

Зазначимо, що для стану (4.15) вже немає сенсу говорити про певне значення енергії. Можна лише говорити про її середнє значення

$$\langle E \rangle = \sum_n |a_n|^2 E_n.$$

В разі неперервного спектру підсумовування в (4.15) та (4.16) слід замінити на інтегрування по неперервному індексу.

Контрольні запитання і завдання

1. Чому вимагається, щоб оператори фізичних величин були ермітовими операторами?
2. Якій умові повні задовольняти два оператора \hat{A} і \hat{B} , щоб фізичні величини, які вони описують, можна було одночасно виміряти.
3. Як визначається в квантовій механіці повна похідна від оператора за часом?
4. Які стани називається виродженими?
5. Яка поведінка хвильової функції на нескінченості для станів дискретного та неперервного спектрів?
6. Записати умови нормування хвильових функцій для дискретного та неперервного спектрів.

Задачі

Задача 4.1. Показати, що для комутаторів виконується тотожність Якобі

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{D}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0.$$

Вказівка

Доводиться прямою підстановкою комутатора.

Задача 4.2. Знайти оператори швидкості та прискорення.

Відповідь

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{\hbar}{im} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}, \quad \hat{\mathbf{a}} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}}.$$

Задача 4.3. Довести, що середнє значення від квадрата ермітового оператора невід'ємне, $\langle \hat{A}^2 \rangle \geq 0$.

Розв'язок

За визначенням

$$\langle \hat{A}^2 \rangle = \int d^3x \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A}^2 \psi(\mathbf{r}).$$

Скористаємось умовою повноти і розвинемо в ряд хвильову функцію $\psi(\mathbf{r})$ за власними функціями ермітового оператора \hat{A} :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad \text{де} \quad \hat{A}\psi_n(\mathbf{r}) = a_n \psi_n(\mathbf{r}).$$

Тоді використовуючи ортонормованність хвильових функцій $\psi_n(\mathbf{r})$ одержимо:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}^2 \rangle &= \sum_n \sum_{n'} c_{n'}^* c_n \int d^3x \psi_{n'}^*(\mathbf{r}) \hat{A}^2 \psi_n(\mathbf{r}) = \\ &= \sum_n \sum_{n'} c_{n'}^* c_n a_n^2 \int d^3x \psi_{n'}^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) = \\ &= \sum_n \sum_{n'} c_{n'}^* c_n a_n^2 \delta_{n'n} = \sum_n |c_n|^2 a_n^2 \geq 0. \end{aligned}$$

Розділ 5

Квантова механіка найпростіших систем

5.1 Вільний рух частинки

5.1.1 Рух в одновимірному просторі

Як найпростіший приклад застосування рівняння Шрьодінгера розглянемо задачу про рух вільної частинки в одновимірному просторі. В цьому випадку стаціонарне рівняння Шрьодінгера (4.11) є

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

і формально співпадає з рівнянням гармонічного осцилятора в класичній механіці (див. [17], §21), де роль часу відіграє x . Його розв'язком є

$$\psi_k(x) = Ae^{ikx},$$

де хвильовий «вектор» k визначається з умови

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Звідки випливає, що k набуває двох значень для одного значення енергії E ,

$$k^{(+)} = \sqrt{2mE}/\hbar \quad \text{та} \quad k^{(-)} = -\sqrt{2mE}/\hbar.$$

Відповідні хвильові функції є

$$\Psi^{(+)}(x, t) = Ae^{-i\left(\frac{Et}{\hbar} - k^{(+)}x\right)} \quad \text{та} \quad \Psi^{(-)}(x, t) = Ae^{-i\left(\frac{Et}{\hbar} - k^{(-)}x\right)}.$$

Існування виродженого спектру пов'язано з симетрією гамільтоніана

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

при перетворенні $x \rightarrow -x$.

З метою надання фізичного змісту знайдених розв'язків подіємо на кожний з них оператором імпульсу

$$\begin{aligned}\hat{p} \Psi^{(+)}(x, t) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} A \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - \hbar k^{(+)} x) \right] = \\ &= \hbar k^{(+)} A \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - \hbar k^{(+)} x) \right] = \\ &= p^{(+)} \Psi^{(+)}(x, t), \quad \text{де } p^{(+)} = \hbar k^{(+)}, \\ \hat{p} \Psi^{(-)}(x, t) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} A \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - \hbar k^{(-)} x) \right] = \\ &= p^{(-)} \Psi^{(-)}(x, t), \quad \text{де } p^{(-)} = \hbar k^{(-)}.\end{aligned}$$

Таким чином, розв'язки $\Psi^{(+)}(x, t)$ і $\Psi^{(-)}(x, t)$ є власними функціями оператора імпульсу з власними значеннями $p^{(+)}$ і $p^{(-)}$, відповідно. Обидва розв'язки описують плоску хвилю. Проте в першому випадку хвиля поширюється зліва направо, а в другому випадку — у зворотному напрямі.

В загальному випадку можна записати розв'язок рівняння Шрödінгера як

$$\Psi_p(x, t) = A \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - px) \right],$$

де p набуває як додатні, так і від'ємні значення, а $E = E(p) = p^2/(2m)$.

З огляду на те, що фаза множника нормування у хвильовій функції не впливає на фізичну відповідь, покладемо константу нормування A дійсною величиною і зафіксуємо її з умови (4.14)

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_{p'}^*(x) \Psi_p(x) &= A^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[i \frac{(p - p')x}{\hbar} \right] = \\ &= 2\pi A^2 \hbar \delta(p - p') = \delta(p - p').\end{aligned} \tag{5.1}$$

Тут було використано інтегральне подання δ -функції

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx}.$$

З (5.1) випливає

$$A = \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar}} \quad \text{і} \quad \Psi_p(x, t) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - px) \right].$$

5.1.2 Рух в тримірному просторі

Тепер легко розглянути рух частинки в тривимірному просторі. В цьому випадку змінні в рівнянні Шрödінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x})$$

розділяються і розв'язок набуває вигляду

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}},$$

де $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, $E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$, а $-\infty < k_x, k_y, k_z < \infty$. Відповідно, розв'язок часового рівняння Шрьодінгера буде

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[E(p)t - \mathbf{p}\cdot\mathbf{x}]\right\},$$

$$E(p) = p^2/(2m), \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}.$$

В тривимірному випадку, на відміну від одновимірного, одному значенню енергії відповідає континуум хвильових функцій, які відрізняються напрямом імпульсу і мають однакове значення модуля імпульсу $p = |\mathbf{p}|$. Такий характер виродження пов'язаний з неперервною симетрією гамільтоніана відносно поворотів системи координат.

На останок варто також розглянути ще один спосіб нормування плоскої хвилі, який, зокрема, використовується в теорії розсіяння. А саме вважається, що густина ймовірності складає одиницю на одиницю об'єму, і тому

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[E(p)t - \mathbf{p}\cdot\mathbf{x}]\right\}.$$

Очевидно, що в цьому випадку потік ймовірності \mathbf{j} має дорівнювати швидкості частинки $v = \frac{\mathbf{p}}{m}$:

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} [\Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{x}, t) \nabla \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t) - \nabla \Psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{x}, t) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t)] = \mathbf{v}.$$

5.2 Частинка в одновимірній потенціалній ямі

5.2.1 Загальні вимоги до хвильової функції

Зараз розглянемо більш складний випадок, коли квантова частинка виконує рух в одновимірному просторі знаходячись у зовнішньому потенціалі $U(x)$. Від потенціала не обов'язково вимагати неперервності, в деяких точках він може змінюватись стрибком. Якщо в точці розриву $x = x_0$ потенціал змінюється на кінцеву величину, то від хвильової функції вимагається виконання двох умов — неперервності хвильової функції та її першої похідної:

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi(x_0 - \epsilon) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi(x_0 + \epsilon), \\ \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi'(x_0 - \epsilon) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi'(x_0 + \epsilon). \end{aligned} \tag{5.2}$$

Ці умови впливають із вимоги, щоб рівняння неперервності (4.9) виконувалась в усій області, де відбувається рух квантової частинки.

Якщо ж в точці розриву $x = x_0$ потенціал зростає на необмежену величину, то хвильова функція в області, де потенціал стає нескінченим, дорівнює нулю і від хвильової функції слід вимагати тільки неперервності в точці розриву. Остання умова означає, що в самій точці розриву хвильова функція теж дорівнює нулю, $\psi(x_0) = 0$.

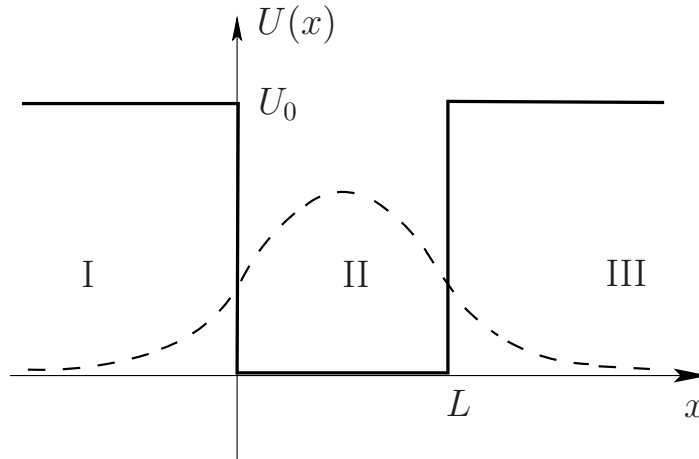


Рис. 5.1. Прямокутна потенціальна яма кінцевої глибини. Пунктиром показано хвильову функцію найнижчого енергетичного стану для випадку $E < U_0$. Хвильова функція не пропадає поза областю ями і тому не зникає ймовірність виявити тут квантову частинку

5.2.2 Хвильові функції у випадку ями скінченної глибини

Нехай потенціал має форму зображену на рис. 5.1. Розглянемо розв'язки стаціонарного рівняння Шрьодінгера в трьох окремих областях I, II і III.

Всередині ями (область II) стаціонарне рівняння Шрьодінгера зведеться до

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

яке, як було показано вище (розд. 5.1.1), має два розв'язки $\psi_1(x) \sim \exp(ikx)$ та $\psi_2(x) \sim \exp(-ikx)$. Тому в цій області загальний розв'язок є суперпозицією $\psi_1(x)$ і $\psi_2(x)$, яку, в свою чергу, завжди можна привести до вигляду

$$\psi_{II}(x) = C \sin(xk + \delta), \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (5.3)$$

Параметри C і δ визначаються з умов «зшивання» (5.2) розв'язку (5.3) з розв'язками в областях I і III. В цих областях рівняння Шрьодінгера є

$$\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + (E - U_0)\psi = 0$$

і має наступні розв'язки

$$\psi_{I,III}(x) = A \exp(\pm iqx), \quad \text{де } q = \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}}. \quad (5.4)$$

Очевидно, що розв'язки (5.4) матимуть різний характер залежно від того, енергія менша або більша U_0 . У першому випадку вони нескінченно зростають або прямують до нуля на нескінченності. У другому випадку вони осцилюють на нескінченності. Розглянемо окремо кожен з цих випадків.

5.2.3 Квантові енергетичні рівні в потенціальній ямі

У випадку $E < U_0$ частинка виконує фінітний рух і тому слід вимагати, щоб хвильова функція прямувала до нуля на нескінченності. Тоді в областях I і III слід вибрати наступні розв'язки

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= A \exp(\kappa x), & \psi_{III}(x) &= B \exp(-\kappa x), \\ \text{де } \kappa &= \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

В області II хвильова функція визначається формулою (5.3).

Слід зауважити, що хвильова функція не дорівнює нулю в областях I і III, рис. 5.1. Тому, на відміну від класичної механіки, в квантовому випадку має місце ненульова ймовірність виявити частинку поза областю ями.

Додатково на розв'язки (5.3), (5.5) необхідно накласти п'ять умов — чотири умови неперервності хвильової функції та її похідної в точках $x = 0$ і $x = L$

$$\begin{aligned} \psi_I(0) &= \psi_{II}(0) & \psi'_I(0) &= \psi'_{II}(0), \\ \psi_{II}(L) &= \psi_{III}(L), & \psi'_{II}(L) &= \psi'_{III}(L) \end{aligned}$$

та умову нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1.$$

В зв'язку з тим, що розв'язки містять тільки чотири константи, A , B , C і δ , отримуємо перевизначену систему, яка має розв'язки лише при певних (квантованих) значеннях енергії E_n .

Для визначення енергії досить розглянути умову зшивання логарифмічних похідних хвильової функції в точках $x = 0$ і $x = L$

$$\begin{aligned} \frac{\psi_I(0)}{\psi'_I(0)} &= \frac{\psi_{II}(0)}{\psi'_{II}(0)}, \\ \frac{\psi_{II}(L)}{\psi'_{II}(L)} &= \frac{\psi_{III}(L)}{\psi'_{III}(L)}. \end{aligned}$$

Звідки отримуємо систему двох рівнянь для двох невідомих k (через яку визначається енергія, $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$) і δ

$$\begin{cases} \kappa = k \operatorname{ctg} \delta, \\ -\kappa = k \operatorname{ctg}(Lk + \delta), \end{cases}$$

яка еквівалентна системі

$$\begin{cases} \sin \delta = \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, \\ \sin(Lk + \delta) = -\frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}. \end{cases} \quad (5.6)$$

В загальному випадку не існує аналітичного розв'язку цих рівнянь. Їх можна знайти лише чисельними методами, або проаналізувати рівняння (5.6) графічним методом [4]. Проте задача має аналітичний розв'язок у граничному випадку, коли яма має нескінченну глибину (тобто, коли $U_0 \rightarrow \infty$). Перейдемо до розгляду цього випадку.

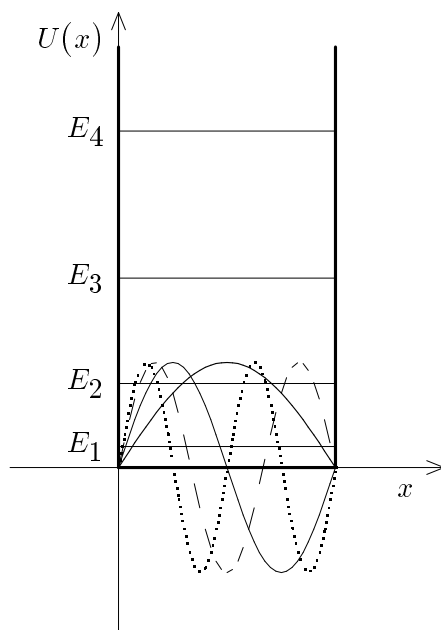


Рис. 5.2. Прямокутна потенціальна яма нескінченної глибини. Криві зображають хвильові функції чотирьох найнижчих енергетичних станів E_1 , E_2 , E_3 і E_4 . Неперервна жирна крива — $\psi_1(x)$, неперервна тонка крива — $\psi_2(x)$, пунктир — $\psi_3(x)$ і точкова крива — $\psi_4(x)$. Число вузлів в хвильовій функції дорівнює $n - 1$

5.2.4 Яма нескінченної глибини

У разі потенціалу нескінченної глибини (рис. 5.2)

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & \text{при } x < 0, \\ 0, & \text{при } 0 < x < L, \\ \infty, & \text{при } x > L \end{cases}$$

рівняння (5.6) зводяться до

$$\begin{cases} \sin \delta = 0, \\ \sin(Lk + \delta) = 0. \end{cases}$$

З верхнього рівняння виходить $\delta = 0$, а з нижнього

$$k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2.$$

При цьому хвильова функція є

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0, & \text{при } x \leq 0, \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), & \text{при } 0 < x < L, \\ 0, & \text{при } x \geq L. \end{cases} \quad (5.7)$$

Специфікою ями нескінченної глибини є те, що в ній ймовірність виявити частинку поза ямою дорівнює нулю.

З (5.7) випливає, що число вузлів хвильової функції визначається квантовим числом n і дорівнює $n - 1$.

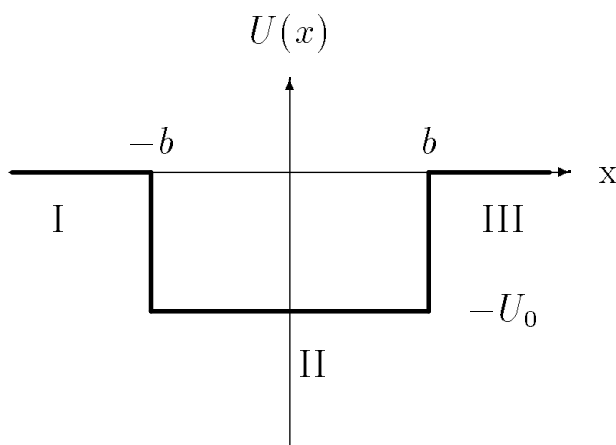


Рис. 5.3. Прямокутна потенціальна яма

5.2.5 Коефіцієнти проходження та відбивання

$$\begin{aligned}
 \psi_{\text{I}} &= A_1 e^{ik_0 x} + B_1 e^{-ik_0 x}, & k_0 &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \\
 \psi_{\text{II}} &= A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}, & k &= \sqrt{\frac{2m(E + U_0)}{\hbar^2}}, \\
 \psi_{\text{III}} &= A_3 e^{ik_0 x} + B_3 e^{-ik_0 x}, & k_0 &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Будемо вважати, що потік частинок падає зліва. Тоді в області I існують дві хвилі, та, що падає, і та, що відбилась, а в області III існує лише та хвиля, яка пройшла яму. Тому коефіцієнт $B_3 = 0$. Отже, маємо 5 констант, A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 і 5 додаткових умов. Очевидно, що в цьому разі розв'язок існує при довільних значення енергії.

Коефіцієнти проходження та відбивання хвилі є не що інше, як відношення

$$D = j'/j, \quad R = j_{\text{в}}/j, \tag{5.9}$$

де, відповідно, j, j' та $j_{\text{в}}$ потоки ймовірності хвилі, яка падає, хвилі, що пройшла, та відбитої хвилі. Виходячи з цього одержуємо, що

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}, \quad R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2}.$$

З умов сшивки розв'язків

$$\begin{aligned}
 A_1 e^{-ik_0 b} + B_1 e^{ik_0 b} &= A_2 e^{-ikb} + B_2 e^{ikb}, \\
 k_0 (A_1 e^{-ik_0 b} - B_1 e^{ik_0 b}) &= k (A_2 e^{-ikb} - B_2 e^{ikb}), \\
 A_2 e^{ikb} + B_2 e^{-ikb} &= A_3 e^{ik_0 b}, \\
 k (A_2 e^{ikb} - B_2 e^{-ikb}) &= k_0 A_3 e^{ik_0 b}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

можна виразити коефіцієнти A_1 та B_1 через коефіцієнт A_3 . З цією метою з перших

двох рівнянь системи (5.10) знайдемо

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{k+k_0}{2k_0} A_2 e^{i(k_0-k)b} + \frac{k_0-k}{2k_0} B_2 e^{i(k_0+k)b}, \\ B_1 &= \frac{k_0-k}{2k_0} A_2 e^{-i(k+k_0)b} + \frac{k_0+k}{2k_0} B_2 e^{i(k-k_0)b}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

а з двох останніх

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{k+k_0}{2k} A_3 e^{i(k_0-k)b}, \\ B_2 &= \frac{k-k_0}{2k} A_3 e^{i(k_0+k)b}. \end{aligned}$$

Підставляючи останні вирази в (5.11) виразимо коефіцієнт A_1 через A_3 . В результаті отримаємо вираз для коефіцієнта проходження

$$D = \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0} \right)^2 \sin^2(2bk) \right]^{-1}. \quad (5.12)$$

Аналогічно розраховується коефіцієнт відбивання. Очевидно, що він задовольняє умові

$$R = 1 - D.$$

З (5.12) видно, що при енергіях

$$E_n = \frac{(\hbar n \pi)^2}{8b^2 m} - U_0, \quad n^2 \geq \frac{8b^2 m U_0}{(\hbar \pi)^2}$$

у ямі укладається ціле число хвиль і хвильове число задовольняє співвідношенню $2kb = n\pi$. В результаті хвиля повністю проходить через потенціальну яму, $D = 1$, $R = 0$.

5.3 Тунельний ефект

Тепер замість потенціальної ями розглянемо потенціальний бар'єр прямокутної форми, рис. 5.4:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{якщо } x < -b, \\ U_0 > 0, & \text{якщо } -b < x < b, \\ 0, & \text{якщо } x > b. \end{cases}$$

Щоб знайти коефіцієнти проходження та відбивання для такого потенціалу можна скористатися формулами (5.8)-(5.12) замінивши в них $U_0 \rightarrow -U_0$. При цьому слід розглянути окремо два випадки: якщо $E > U_0$ і $E < U_0$. У першому випадку коефіцієнт проходження описується формулою (5.12) з новим виразом для хвильового числа

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}}.$$

Проте особливий інтерес становить другий випадок.

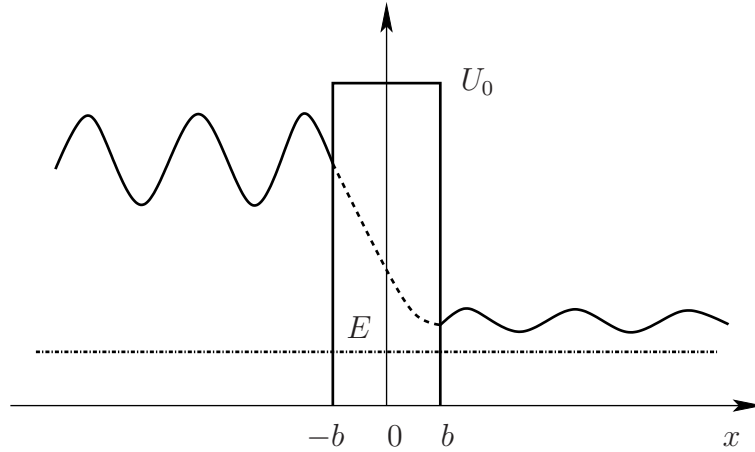


Рис. 5.4. Проходження квантової частинки через потенціальний бар'єр прямокутної форми. Область $-b < x < b$ заборонена для руху класичної частинки. Після проходження бар'єру хвильова функція зменшує свою амплітуду

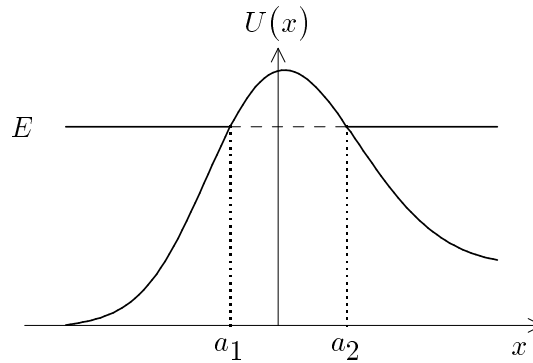


Рис. 5.5. Проходження квантової частинки через потенціальний бар'єр довільної форми. Область $a_1 < x < a_2$ заборонена для руху класичної частинки

У класичній механіці частинка, яка рухається з енергією $E < U_0$, не може перестрибнути потенціальний бар'єр і буде відбита від нього. В квантовій механіці ситуація інша. Дійсно, в формулах (5.8)-(5.12) хвильове число k стане уявним:

$$k = i\kappa, \quad \text{де} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$$

і вираз (5.12) для коефіцієнта проходження перетвориться на

$$D = \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_0}{\kappa} + \frac{\kappa}{k_0} \right)^2 \text{sh}^2(2b\kappa) \right]^{-1}.$$

Це означає, що частинка проходить крізь потенціальний бар'єр навіть у випадку, якщо її енергія менша висоти енергетичного бар'єру. Цей ефект називають *тунельним ефектом*.

Якщо $\kappa b \gg 1$, то ймовірність проходження частинки через бар'єр експоненціально спадає із збільшенням ширини бар'єру:

$$D \approx 16 \left(\frac{\kappa k_0}{k_0^2 - \kappa^2} \right)^2 \exp \left[-\frac{4b}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \right].$$

Вона також спадає із збільшенням висоти бар'єру U_0 і маси частинки.

Корисно також привести формулу для коефіцієнта проходження в разі потенціалу довільної форми. Нехтуючи передекспоненціальним множником маємо наступний вираз

$$D \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{a_1}^{a_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right],$$

де інтеграл береться по області, яка недоступна для руху класичної частинки (див. рис. 5.5).

Тунельний ефект лежить в основі багатьох явищ у фізиці твердого тіла, атомної, молекулярної і ядерної фізики. Так, в атомній фізиці тунельний ефект відповідає за автоіонізацію атома в сильному електричному полі. У ядерній фізиці він відповідає за α -распад ядер. У фізиці твердого тіла тунельний ефект, зокрема, приводить до такого явища, як автоелектронна емісія.

5.3.1 Автоелектронна емісія

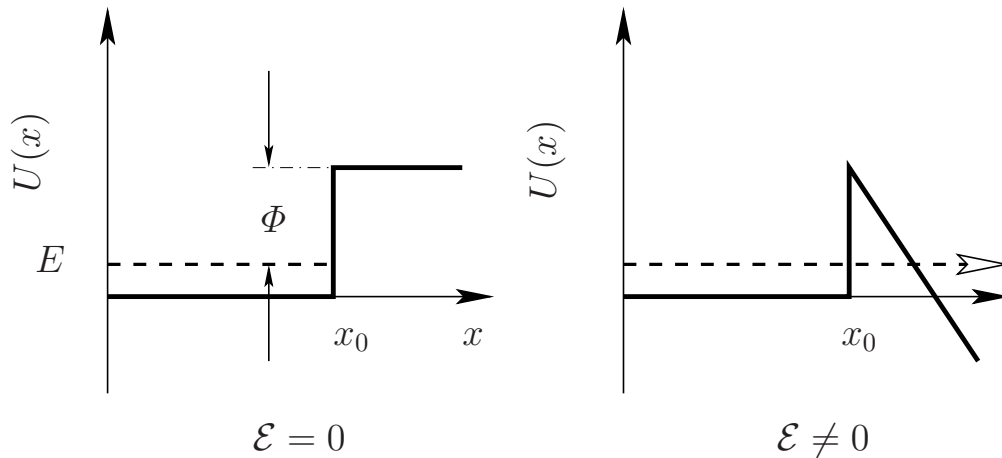


Рис. 5.6. При включенні зовнішнього електричного поля \mathcal{E} електрон отримує можливість тунелювати з металу

Явище вилітання електронів з речовини під дією зовнішнього електричного поля високої напруженості називається автоелектронною емісією (ще це явище називають тунельною або польовою емісією).

За відсутності зовнішнього електричного поля електрону для виходу з металу необхідно надати додаткову енергію Φ (роботу виходу). Тому можна розглядати електрон, як квантову частинку з енергією E , що знаходиться в потенціальній ямі, границя якої x_0 збігається з границею зразка (рис. 5.6, лівий). При включенні зовнішнього електричного поля з правого боку від потенціальної ями створюється додатковий

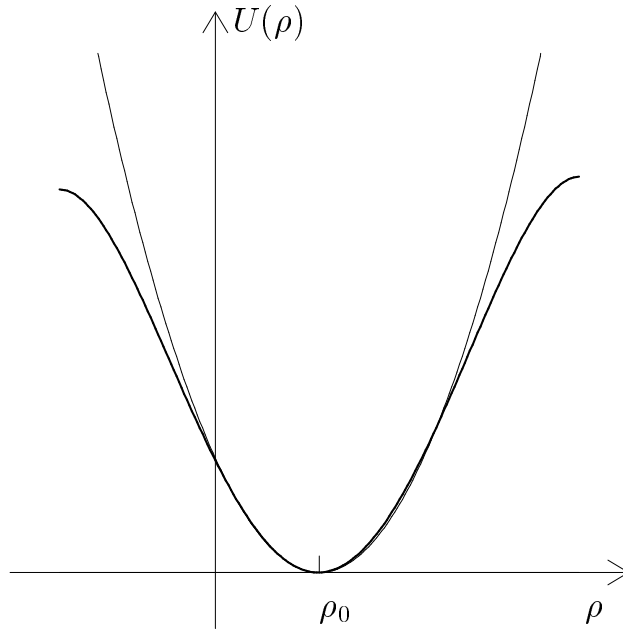


Рис. 5.7. В околі мінімуму $\rho \sim \rho_0$ потенціал $U(\rho)$ може бути замінений на $\frac{\kappa}{2}(\rho - \rho_0)^2$

потенціал $-q_0\mathcal{E}(x - x_0)$ (рис. 5.6, правий). В результаті електрон отримує можливість покинути метал за рахунок тунельного переходу без надання йому додаткової енергії.

5.4 Гармонічний осцилятор

В класичній механіці положенню стійкої рівноваги відповідає така конфігурація системи, для якої потенціальна енергія досягає мінімуму. У разі відхилення від рівноваги система починає виконувати коливання, які в загальному випадку не будуть гармонічними. Проте вони стають такими, якщо відхилення від рівноваги невелике.

Розглянемо одновимірний випадок. Розложимо потенціал в ряд Тейлора навколо положення рівноваги ρ_0 і обмежимося членами не вище квадратичних, рис. 5.7:

$$U(\rho) = U(\rho_0) + \frac{1}{2}\kappa x^2 + \mathcal{O}(x^3), \quad \text{де} \quad \kappa = \left. \frac{d^2U}{d\rho^2} \right|_{\rho=\rho_0}, \quad x = \rho - \rho_0.$$

Далі будемо відраховувати енергію від рівня $U(\rho_0)$. Функція Лагранжа для системи набуває вигляду

$$L = \frac{M\dot{x}^2}{2} - \frac{1}{2}\kappa x^2,$$

звідки одержуємо класичне рівняння руху

$$\ddot{x} = -\omega^2 x, \quad \text{де} \quad \omega^2 = \frac{\kappa}{M}.$$

Воно має такий розв'язок

$$x = a \cos(\omega t + \delta),$$

де амплітуда a і фазовий зсув δ визначаються з початкових умов. Енергія та середньоквадратичне відхилення від положення рівноваги $\langle x^2 \rangle$, які відповідають цьому розв'язку, будуть

$$E_{\text{клас.}} = \frac{1}{2} M a^2 \omega^2, \quad \langle x^2 \rangle_{\text{клас.}} = \frac{1}{2} a^2.$$

З (??) випливає, що

$$E_{\text{клас.}} = M \omega^2 \langle x^2 \rangle_{\text{клас.}}. \quad (5.13)$$

Отже, якщо $\langle x^2 \rangle_{\text{клас.}} = 0$, то енергія теж дорівнює нулю $E_{\text{клас.}} = 0$.

Тепер розглянемо задачу на квантовому рівні. Запишемо стаціонарне рівняння Шрьодінгера (4.11):

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{1}{2} \kappa x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x).$$

Для подальшого аналізу зручно переписати його через безрозмірні «імпульс», «координату» та «енергію»:

$$\hat{Q} = \frac{\hat{p}}{\sqrt{\hbar \omega M}}, \quad \xi = \sqrt{\frac{\omega M}{\hbar}} x, \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar \omega}.$$

Нові координата та імпульс задовольняють наступному комутаційному співвідношенню

$$[\hat{Q}, \xi] = \left[\frac{\hat{p}}{\sqrt{\hbar \omega M}}, \sqrt{\frac{\omega M}{\hbar}} x \right] = \frac{1}{\hbar} [\hat{p}, x] = -i.$$

В нових змінних рівняння Шрьодінгера буде:

$$\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \varphi(\xi) = \varepsilon \varphi(\xi). \quad (5.14)$$

З'ясуємо поведінку хвильової функції при $\xi \rightarrow \pm\infty$. В цьому випадку рівняння зведеться до

$$\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \varphi(\xi) = 0, \quad \text{при } \xi \rightarrow \pm\infty.$$

Воно має два розв'язки

$$\varphi(\xi) = A_{\pm} e^{\pm \frac{1}{2} \xi^2}.$$

Хвильова функція повинна зануляється на нескінченності і тому слід покласти $A_+ = 0$.

Будемо шукати розв'язок рівняння (5.14) у вигляді

$$\varphi(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k e^{-\frac{1}{2} \xi^2}. \quad (5.15)$$

Для того, щоб розв'язок приводив до функцій, які спадають на нескінченності, необхідно вимагати, щоб ряд обривався за деякого значення $k = n$. Тобто

$$\varphi(\xi) = H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2} \xi^2}, \quad (5.16)$$

де $H_n(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k$ поліном степені n .

Підставляючи вираз (5.16) в (5.14) одержимо

$$-\sum_{k=2}^n a_k k(k-1)\xi^{k-2} + \sum_{k=0}^n a_k (2k+1-\varepsilon)\xi^k = 0.$$

Виконуючи в першій сумі заміну $k-2 \rightarrow k$ зведемо це рівняння до

$$\sum_{k=0}^{n-2} [a_k (2k+1-\varepsilon) - a_{k+2} (k+1)(k+2)] \xi^k + a_{n-1} (2n-1-\varepsilon) \xi^{n-1} + a_n (2n+1-\varepsilon) \xi^n = 0.$$

Для того, щоб ця рівність мала місце при довільному ξ , потрібно вимагати, щоб до-рівнювали нулю члени при однакових степенях ξ . Таким чином отримуємо систему алгебраїчних рівнянь

$$\begin{cases} a_n (2n+1-\varepsilon) = 0, \\ a_{n-1} (2n-1-\varepsilon) = 0, \\ a_k (2k+1-\varepsilon) = a_{k+2} (k+1)(k+2), \quad \text{при } k \leq n-2. \end{cases}$$

З першого рівняння одержимо енергетичний спектр $\varepsilon = 2n+1$ або

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

З другого рівняння випливає, що $a_{n-1} = 0$, а з останнього — рекурентні співвідношення:

$$a_{k+2} = 2 \frac{k-n}{(k+1)(k+2)} a_k. \quad (5.17)$$

Слід зауважити, що внаслідок умови $a_{n-1} = 0$ поліном $H_n(\xi)$ містить тільки парні або непарні степені аргументу.

З формули (5.17) одержимо вираз для коефіцієнтів

$$a_{n-2m} = \frac{(-1)^m}{2^{2m} m! (n-2m)!} a_{0,1},$$

де a_0 береться для парних, а a_1 — для непарних n . Якщо коефіцієнт $a_{0,1}$ взяти у вигляді $a_{0,1} = 2^n n!$, тоді остаточно

$$H_n(\xi) = n! \sum_{m=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^m (2\xi)^{n-2m}}{m! (n-2m)!}, \quad (5.18)$$

де $[n/2] = n/2$ або $(n-1)/2$ залежно від того, n парне або непарне. Поліноми $H_n(\xi)$ називають *поліномами Ерміта*.

Підставляючи (5.18) в (5.16) і знаходячи коефіцієнт нормування одержимо ортонормовані хвильові функції:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{\sqrt{\pi} 2^n n! \omega M}} H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}.$$

З означення поліномів Ерміта витікає їх важлива властивість

$$\xi H_n(\xi) = \frac{1}{2}H_{n+1}(\xi) + nH_{n-1}(\xi). \quad (5.19)$$

Використовуючи її можна показати (див. задачу 5.1), що

$$\langle x^2 \rangle_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 |\Psi_n(x)|^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{M\omega}. \quad (5.20)$$

Тому для енергії та середньоквадратичного відхилення $\langle x^2 \rangle_n$ виконується співвідношення

$$E_n = M\omega^2 \langle x^2 \rangle_n,$$

яке є квантовим аналогом співвідношення (5.13). Причому, як це випливає з (5.20), $\langle x^2 \rangle_n$, на відміну від його класичного аналогу, не може дорівнювати нулю.

Задачі

Задача 5.1. Розрахувати коефіцієнти проходження D та відбиття R частинки, яка рухається у полі зображеному на рис. 5.8 (а) та (б).

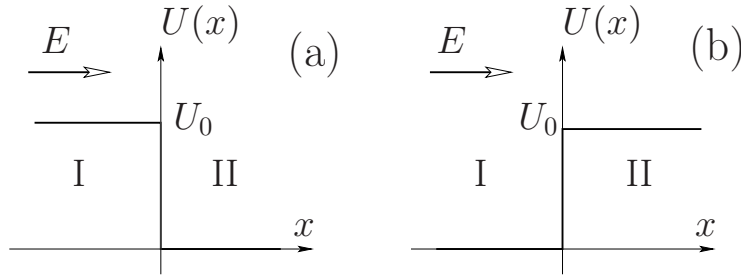


Рис. 5.8. До Задачі 5.1.

Розв'язок

Розглянемо випадок (а). В області I існують дві хвилі, хвиля, що пройшла, та хвиля, що відбилась, а в області II — тільки та хвиля, що поїшла. Тому в окремих областях маємо такі розв'язки рівняння Шрьодінгера:

$$\psi_I(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \quad \psi_{II}(x) = A_2 e^{ik'x},$$

де $k = \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}}$ та $k' = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Використовуючи в точці $x = 0$ умови неперервності отримаємо наступні обмеження на коефіцієнти

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2, \\ k(A_1 - B_1) &= k' A_2. \end{aligned}$$

Звідси маємо

$$A_2 = \frac{2k}{k + k'} A_1, \quad B_1 = \frac{k - k'}{k + k'} A_1.$$

Використовуючи (5.9) одержимо

$$D = 4 \frac{\sqrt{E(E - U_0)}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0})^2}, \quad R = \left(\frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - U_0}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0}} \right)^2. \quad (5.21)$$

Випадок (b) розглядається аналогічно і відповідь співпадає з результатом (5.21).

Задача 5.2. Знайти середньоквадратичне відхилення від рівноваги для гармонічного осцилятора.

Розв'язок

Скориставшись (5.19) одержимо

$$\begin{aligned} x\psi_n(x) &= \frac{\hbar}{\omega M} \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \left[\frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) + n H_{n-1}(\xi) \right] e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{\omega M}} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) + \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) \right]. \end{aligned}$$

Використовуючи ортонормованність хвильових функцій одержимо

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int dx x^2 \psi_n^2(x) = \\ &= \frac{\hbar}{\omega M} \int dx \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(x) + \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(x) \right]^2 = \frac{\hbar}{\omega M} \left(n + \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

Розділ 6

Наближені методи розв'язку рівняння Шрьодінгера

6.1 Теорія збурень

В багатьох задачах, як класичної механіки, так і квантової, неможливо знайти точний розв'язок. Тому в цих випадках користуються наближеними методами. Одним з них є теорія збурень.

Прикладом задачі, яка в класичній механіці розв'язується з допомогою теорії збурень, може бути задача про рух двох планет у гравітаційному полі Сонця з урахуванням взаємодії між планетами. Враховуючи те, що взаємодія між планетами, в порівнянні з взаємодією між Сонцем та планетами, мала, можна нею знехтувати на початковому етапі, а далі методом послідовних наближень враховувати її вплив, розглядаючи взаємодію між планетами, як збурення.

В квантовій механіці теорія збурень одержала подальший розвиток і зараз являє собою один з важливих методів розв'язку багатьох задач. Розглянемо її застосування у найпростішому випадку.

Нехай гамільтоніан системи може бути розділений на дві частини

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1,$$

причому вважається, що розв'язок задачі для гамільтоніану H_0

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (6.1)$$

відомий, а збурення \hat{H}_1 може бути подано, як

$$\hat{H}_1 = \lambda \hat{W}, \quad \lambda \ll 1.$$

Як найпростіший випадок розглянемо випадок, коли спектр $E_n^{(0)}$ невироджений.

Для того, щоб розв'язати задачу

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (6.2)$$

розв'ємо хвильову функцію ψ_n і енергію E_n в ряд за параметром λ :

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots, \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (6.3)$$

Далі будемо розглядати поправку до енергії в першому порядку. Підставимо (6.3) в рівняння (6.2) і залишимо члени порядку λ :

$$\left(\widehat{W} - \varepsilon_n^{(1)}\right) \psi_n^{(0)} + \left(\widehat{H}_0 - E_n^{(0)}\right) \psi_n^{(1)} = 0. \quad (6.4)$$

Скористаємось умовою повноти і розв'ємо функцію $\psi_n^{(1)}$ по незбудженим хвильовим функціям:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m c_{nm} \psi_m^{(0)}.$$

Тоді рівняння (6.4) перетвориться на

$$\left(\widehat{W} - \varepsilon_n^{(1)}\right) \psi_n^{(0)} + \sum_m c_{nm} \left(\widehat{H}_0 - E_n^{(0)}\right) \psi_m^{(0)} = 0.$$

Домножимо це рівняння на $\psi_k^{(0)*}$ і проінтегруємо:

$$W_{kn} - \varepsilon_n^{(1)} \delta_{kn} + c_{nk} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right) = 0. \quad (6.5)$$

Тут $W_{kn} = \int \psi_k^{(0)*} \widehat{W} \psi_n^{(0)} d^3x$. У випадку багаточастинкової задачі хвильова функція залежить від координат усіх частинок $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ і тому елемент об'єму d^3x потрібно замінити на $dV = d^3x_1 d^3x_2 \dots d^3x_N$.

Рівняння (6.5) містить симетричні і антисиметричні члени за індексами n та k . Їх треба розглядати окремо. Симетричні члени дають поправку до енергії

$$\varepsilon_n^{(1)} = W_{nn},$$

а антисиметричні визначають коефіцієнти

$$c_{nk} = \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad n \neq k.$$

Поправка c_{nn} не визначається з рівняння (6.5). Для того, щоб знайти цей коефіцієнт потрібно розглянути умову нормування, звідки випливає, що він пропорційний λ^2 , і тому в першому порядку теорії збурень його потрібно відкинути.

Отже, в першому порядку теорії збурень одержимо наступні поправки до енергії та хвильової функції:

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \lambda W_{nn} = \int \psi_k^{(0)*} \widehat{H}_1 \psi_n^{(0)} dV, \\ \psi_n^{(1)} &= \lambda \sum_{k \neq n} \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Для того, щоб знайти поправки в другому порядку теорії збурень потрібно в стаціонарному рівнянні Шрьодінгера (6.1) розглянути члени порядку λ^2 . Опускаючи проміжні викладки приведемо остаточний результат для поправки до енергії в другому порядку теорії збурень:

$$E_n^{(2)} = \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|W_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Доведення цієї формули пропонуємо читачеві одержати самостійно.

З (6.6) витікає, що розглянута теорія збурень має сенс лише в тому випадку, якщо $|W_{kn}| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|$. Зокрема її не можна застосовувати в тому випадку, якщо стани вироджені, $E_n^{(0)} = E_k^{(0)}$. У випадку близьких рівнів теорія збурень має бути модифікована. Проте цей випадок зараз розглядати не будемо.

6.2 Варіаційний метод Рітца

Розглянемо ще один дуже потужний метод розв'язку рівняння Шрьодінгера, а саме, варіаційний метод Рітца. Він заснований на наступній теоремі.

Середнє значення гамільтоніану по довільній функції, яка нормована на одиницю, завжди більше, ніж енергія основного стану. При цьому функція, яка відповідає найменшому середньому значенню гамільтоніану, збігається з хвильовою функцією основного стану.

Для доведення теореми розглянемо середнє значення від гамільтоніана \hat{H} по хвильовій функції $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int d^3x_1 d^3x_2 \cdots d^3x_n f^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \hat{H} f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n), \\ \int d^3x_1 d^3x_2 \cdots d^3x_n |f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)|^2 &= 1. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Розв'ємо функцію $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ за ортонормованими власними функціями гамільтоніана:

$$f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n), \quad \sum_n c_n^2 = 1.$$

Підставляючи цей вираз в (6.7) одержимо

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_n E_n c_n^2,$$

де E_n власне значення гамільтоніана, яке відповідає власній функції

$$\psi_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n).$$

Якщо в цьому виразі усі E_n замінити на енергію основного стану E_0 , то одержимо нерівність

$$\langle \hat{H} \rangle \geq \sum_n E_0 c_n^2 = E_0. \quad (6.8)$$

З (6.8) також випливає, що рівність $\langle \hat{H} \rangle = E_0$ досягається в тому випадку, коли при $n \neq 0$ усі коефіцієнти $c_n = 0$, а $c_0 = 1$. Інакше кажучи, функція $f(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ збігається з хвильовою функцією основного стану. Теорему доведено.

На практиці береться нормована на одиницю функція

$$\tilde{\psi}(\alpha, \beta, \gamma, \dots; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n),$$

яка залежить від набору параметрів $\alpha, \beta, \gamma, \dots$. Цю функцію називають *пробною функцією*. По ній розраховується середнє значення гамільтоніану:

$$E(\alpha, \beta, \gamma, \dots) = \int d^3x_1 d^3x_2 \cdots d^3x_n \tilde{\psi}^*(\alpha, \beta, \gamma, \dots; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \hat{H} \times \\ \times \tilde{\psi}(\alpha, \beta, \gamma, \dots; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$$

і шукаються такі значення параметрів $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \dots$, при яких $E(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$ досягає мінімального значення. Тоді значення $E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \dots)$ приймається за наближене значення енергії основного стану, а функція

$$\tilde{\psi}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \dots; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \tag{6.9}$$

за хвильову функцію основного стану.

В принципі цей метод можна застосувати і для знаходження енергії збудженого стану. Для цього потрібно знайти пробну функцію, яка за означенням ортогональна до функції (6.9), і провести мінімізацію середнього значення гамільтоніану, розрахованого з цією функцією.

Контрольні запитання і завдання

1. За якої умови може бути застосована теорія збурень?
2. В чому полягає варіаційний метод Рітца?

Розділ 7

Квантова частинка в сферично-симетричному полі

7.1 Момент імпульсу в класичній механіці

З класичної механіки відомо, що момент імпульсу

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (7.1)$$

(де \mathbf{r} та \mathbf{p} — радіус-вектор та імпульс частинки) відіграє важливе значення при описі руху частинки. Зокрема, для ізольованої системи має місце закон збереження моменту імпульсу. Крім того, момент імпульсу зберігається і при русі частинки в сферично-симетричному полі $U(r)$. В цьому випадку, виходячи із симетрії задачі, зручно перейти до сферичних координатах (Додаток А.1).

В сферичних координатах імпульс \mathbf{p} :

$$\mathbf{p} = M \left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial r} \dot{r} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \varphi} \dot{\varphi} \right).$$

Використовуючи (А.1) запишемо цей вираз покомпонентно:

$$\begin{aligned} p_x &= M \left(\dot{r} \sin \theta \cos \varphi + \dot{\theta} r \cos \theta \cos \varphi - \dot{\varphi} r \sin \theta \sin \varphi \right), \\ p_y &= M \left(\dot{r} \sin \theta \sin \varphi + \dot{\theta} r \cos \theta \sin \varphi + \dot{\varphi} r \sin \theta \cos \varphi \right), \\ p_z &= M \left(\dot{r} \cos \theta - \dot{\theta} r \sin \theta \right). \end{aligned}$$

Звідси легко знайти момент імпульсу в сферичних координатах:

$$\begin{aligned} L_x &= -Mr^2(\dot{\theta} \sin \varphi + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi), \\ L_y &= Mr^2(\dot{\theta} \cos \varphi - \dot{\varphi} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi), \\ L_z &= Mr^2\dot{\varphi} \sin^2 \theta, \end{aligned}$$

та його квадрат

$$\mathbf{L}^2 = M^2 r^4 (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta).$$

Тут M — маса частинки.

Дужки Пуассона для компонент вектора моменту імпульсу задовольняють таким співвідношенням

$$\{L_x, L_y\} = -L_z, \quad \{L_y, L_z\} = -L_x, \quad \{L_z, L_x\} = -L_y,$$

або в загальному вигляді

$$\{L_i, L_j\} = -\sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} L_k, \quad (7.2)$$

де ε_{ijk} повністю антисиметричний тензор відносно перестановки його індексів, причому $\varepsilon_{xyz} = +1$.

Запишемо також в сферичних координатах кінетичну енергію частинки

$$T = \frac{\dot{\mathbf{p}}^2}{2M} = \frac{p_r^2}{2M} + \frac{\mathbf{L}^2}{2Mr^2}, \quad \text{де } p_r = M\dot{r} \text{ — радіальний імпульс.}$$

Вона складається з двох доданків — енергії радіального руху, $\frac{p_r^2}{2M}$, і енергії обертання, $\frac{\mathbf{L}^2}{2Mr^2}$. Остаточно, повна енергія частинки в центральному полі записана в сферичних координатах є

$$E = \frac{\dot{\mathbf{p}}^2}{2M} = \frac{p_r^2}{2M} + \frac{\mathbf{L}^2}{2Mr^2} + U(r). \quad (7.3)$$

7.1.1 Оператор моменту імпульсу. Комутаційні співвідношення між його компонентами

Перейдемо до квантового розгляду моменту імпульсу. Згідно загальним правилам квантування (див. розд. 4.1.2) для знаходження оператора моменту імпульсу потрібно в виразі (7.1) замінити координати та імпульси на їх оператори:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \left(\mathbf{r} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right).$$

Розпишемо цей вираз по компонентам

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \\ \hat{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \\ \hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x, \end{aligned}$$

або в загальному випадку

$$\hat{L}_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} x_j \hat{p}_k.$$

Для того, щоб встановити комутаційні співвідношення між компонентами моменту імпульсу досить знайти три комутатори $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z]$ та $[\hat{L}_z, \hat{L}_x]$. Розпишемо перший з них:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] = \\ &= [y\hat{p}_z, z\hat{p}_x] - [y\hat{p}_z, x\hat{p}_z] - [z\hat{p}_y, z\hat{p}_x] + [z\hat{p}_y, x\hat{p}_z]. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Оператор \hat{p}_z пропорційний частковій похідній $\frac{\partial}{\partial z}$ і тому в другому рядку другий та третій доданки дорівнюють нулю. Користуючись комутаційними співвідношеннями між операторами координати та імпульсу перепишемо комутатори, які залишились в (7.4), наступним чином

$$\begin{aligned} [y\hat{p}_z, z\hat{p}_x] &= y\hat{p}_x [\hat{p}_z, z] = \frac{i}{\hbar} y\hat{p}_x, \\ [z\hat{p}_y, x\hat{p}_z] &= \hat{p}_y x [z\hat{p}_z] = -\frac{i}{\hbar} x\hat{p}_y. \end{aligned}$$

В результаті шуканий комутатор є

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z. \quad (7.5)$$

Інші комутатори можна одержати циклічною перестановкою в (7.5)

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y, \quad (7.6)$$

або в загальному випадку

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k. \quad (7.7)$$

Очевидно, що цей результат є прямим квантовим аналогом класичних дужок Пуассона (7.2) для компонент моменту імпульсу.

Використовуючи комутаційні співвідношення (7.7) можна також показати, що окремі компоненти моменту імпульсу комутують з квадратом моменту імпульсу (см. *Задача 6.1*)

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0.$$

Той факт, що оператори різних компонент моменту імпульсу не комутують між собою, означає, що одночасно неможливо виміряти усі компоненти моменту імпульсу. Можливо лише виміряти одну з компонент (наприклад, L_z) і величину $\sqrt{\hat{\mathbf{L}}^2}$.

Запишемо також оператори компонент моменту імпульсу в сферичних координатах:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Слід зауважити, що в класичній механіці кут φ та момент імпульсу L_z є канонічно-спряженими змінними. Тому в квантовій механіці їм повинні відповідати оператори, для яких виконуються наступне комутаційне співвідношення:

$$[\varphi, \hat{L}_z] = i\hbar.$$

Використовуючи явний вигляд оператора \widehat{L}_z легко переконатися в справедливості цього співвідношення.

Використовуючи (7.8) легко також знайти вираз для оператора квадрату моменту імпульсу в сферичних координатах:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (7.9)$$

7.1.2 Гамільтоніан частинки, що знаходиться в сферично-симетричному полі

Запишемо в сферичних координатах гамільтоніан частинки, що знаходиться в сферично-симетричному полі. З цією метою запишемо в сферичних координатах оператор Лапласа

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda(\theta, \varphi), \quad (7.10)$$

де

$$\Lambda(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Порівнюючи цей вираз з (7.9) одержимо

$$\Lambda(\theta, \varphi) = -\frac{1}{\hbar^2} \widehat{\mathbf{L}}^2.$$

В результаті гамільтоніан набуває вигляду

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2Mr^2} + U(r) = \\ &= \frac{\widehat{p}_r^2}{2M} + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2Mr^2} + U(r), \end{aligned} \quad (7.11)$$

де $\widehat{p}_r \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$ — оператор радіального імпульсу. Цей вираз є очевидним квантовим аналогом класичного виразу (7.3) для енергії частинки в сферично-симетричному полі. Перший член в (7.11) є частиною кінетичної енергії частинки, яка пов'язана з її радіальним рухом. Другий член є енергію обертання.

З (7.7) випливає, що рівняння Шрьодінгера для частинки в сферично-симетричному полі

$$\left[\frac{\widehat{p}_r^2}{2M} + \frac{\widehat{\mathbf{L}}^2}{2Mr^2} + U(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

допускає розділення радіальної r та кутових θ, φ змінних:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = Y(\theta, \varphi)\phi(r),$$

де $Y(\theta, \varphi)$ є власною функцією операторів $\widehat{\mathbf{L}}^2$ та \widehat{L}_z ,

$$\widehat{L}_z Y(\theta, \varphi) = L_z Y(\theta, \varphi), \quad (7.12)$$

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta, \varphi) = \mathcal{L} Y(\theta, \varphi), \quad (7.13)$$

а $\phi(r)$ — розв'язок радіального рівняння Шрьодінгера

$$\left[\frac{\widehat{p}_r^2}{2M} + \frac{1}{2M} \frac{\mathcal{L}}{r^2} + U(r) \right] \phi(r) = E\phi(r). \quad (7.14)$$

Функції $Y(\theta, \varphi)$ називають *сферичними функціями*.

7.1.3 Власні значення та власні функції операторів \widehat{L}^2 та \widehat{L}_z

Знайдемо власні значення та власні функції операторів \widehat{L}^2 та \widehat{L}_z .

Явний вигляд оператора \widehat{L}^2 (7.9) допускає розділення змінних θ та φ ,

$$Y(\theta, \varphi) = \alpha(\varphi)\Theta(\theta),$$

після чого рівняння (7.12) і (7.13) зведуться до

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \alpha(\varphi) = L_z \alpha(\varphi), \quad (7.15)$$

$$\hbar^2 \left[-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) = \mathcal{L} \Theta(\theta). \quad (7.16)$$

Спочатку розглянемо перше з них.

Взявши до уваги, що при повороті на кут 2π навколо осі z система переходить в початковий стан, диференційне рівняння (7.15) необхідно доповнити умовою періодичності хвильової функції:

$$\alpha(\varphi) = \alpha(\varphi + 2\pi).$$

Розв'язуючи рівняння (7.15) знаходимо

$$\alpha(\varphi) = N \exp\left(\frac{i}{\hbar} L_z \varphi\right).$$

Для того, щоб виконувалась умова періодичності, на власні значення L_z необхідно накласти умову

$$L_z = \hbar m, \quad \text{де} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

(яка є ніщо інше, як умова квантування моменту імпульсу). В результаті хвильова функція набіває вигляду

$$\alpha_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi).$$

Множник $(2\pi)^{-1/2}$ введено для нормування хвильової функції

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \alpha_{m'}^*(\varphi) \alpha_m(\varphi) = \delta_{m'm}.$$

Слід зауважити, що L_z обмежені. Справді, з рівнянь (7.13) випливає

$$\langle \widehat{L}_x^2 \rangle + \langle \widehat{L}_y^2 \rangle = \mathcal{L} - L_z^2, \quad (7.17)$$

де $\langle \widehat{L}_x^2 \rangle$ та $\langle \widehat{L}_y^2 \rangle$ — середні значення операторів \widehat{L}_x^2 та \widehat{L}_y^2 :

$$\langle \widehat{L}_{x,y}^2 \rangle = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y^*(\theta, \varphi) \widehat{L}_{x,y}^2 Y(\theta, \varphi).$$

Середнє значення від квадрату ермітового оператора невід'ємне (див. *Задачу 4.2*). Тоді з (7.17) випливає, що власні значення \widehat{L}_z обмежені:

$$-\sqrt{\mathcal{L}} \leq L_z \leq \sqrt{\mathcal{L}}. \quad (7.18)$$

Замість операторів \widehat{L}_x и \widehat{L}_y зручно ввести їх наступні лінійні комбінації

$$\widehat{L}_{\pm} = \widehat{L}_x \pm i\widehat{L}_y.$$

Користуючись (7.6)-(7.7) легко знайти комутатори для нових операторів

$$[\widehat{L}_+, \widehat{L}_-] = 2\hbar\widehat{L}_z, \quad [\widehat{L}_z, \widehat{L}_{\pm}] = \pm\hbar\widehat{L}_{\pm}. \quad (7.19)$$

З отриманих комутаційних співвідношень виходить, що якщо $Y_{\mathcal{L}m}$ є ортонормованою власною функцією операторів $\widehat{\mathbf{L}}^2$ і \widehat{L}_z з власними значеннями \mathcal{L} і $\hbar m$, то (див. *Задачу 6.2*)

$$\widehat{L}_{\pm} Y_{\mathcal{L}m} = \sqrt{\mathcal{L} - \hbar^2 m(m \pm 1)} Y_{\mathcal{L}(m \pm 1)}. \quad (7.20)$$

Діючи декілька разів оператором \widehat{L}_{\pm} на хвильову функцію $Y_{\mathcal{L}m}$ отримуємо хвильову функцію з довільно великим за абсолютною величиною m , що, в зв'язку з обмеженням (7.18), неможливо. Це означає, що на якомусь етапі корінь в правій частині (7.20) перетвориться на нуль. Таким чином, максимальне та мінамальне значення m визначатиметься з умов

$$\mathcal{L} = \hbar^2 m_{\text{мак.}}(m_{\text{мак.}} + 1) = \hbar^2 m_{\text{мін.}}(m_{\text{мін.}} + 1).$$

Далі будемо позначати $\ell \equiv m_{\text{мак.}} = -m_{\text{мін.}}$. Тоді

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \hbar^2 \ell(\ell + 1), \\ L_z &= \hbar m, \quad \text{причому} \quad -\ell \leq m \leq \ell, \end{aligned} \quad (7.21)$$

де ℓ — ціле невід'ємне число, а m — ціле (додатне чи від'ємне) число. Отже, кожному значенню ℓ відповідають $2\ell + 1$ значень m .

Квантові числа ℓ та m прийнято називати *орбітальним* та *магнітним* квантовими числами. У спектроскопії прийняті наступні позначення для квантових станів з певним орбітальним квантовим числом:

- стан з $\ell = 0$ називають *s*-станом (від англійського слова sharp),
- з $\ell = 1$ — *p*-станом (principal),
- с $\ell = 2$ — *d*-станом (diffuse),
- с $\ell = 3$ — *f*-станом (fundamental),
- і далі в порядку латинського алфавіту пропускаючи літеру *j*.

Далі сферичні функції будемо позначати $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$, тобто замість індексу \mathcal{L} будемо вживати ℓ .

Розглянемо диференційне рівняння (7.16). Функція $\Theta(\theta)$ характеризується квантовими числами ℓ та m , тому цій функції слід дописати відповідні індекси, $\Theta_\ell^m(\theta)$. Зробимо в рівнянні (7.16) заміну $u = \cos \theta$:

$$-\frac{d}{du} \left((1-u^2) \frac{dP_\ell^m(u)}{du} \right) + \frac{m^2}{1-u^2} P_\ell^m(u) = \ell(\ell+1) P_\ell^m(u).$$

де $P_\ell^m(\cos \theta) = \Theta_\ell^m(\theta)$. З курсу рівнянь математичної фізики відомо, що для цілих невід'ємних ℓ розв'язком цього рівняння є приєднані поліноми Лежандра. При $m \geq 0$ їх явний вигляд дається формулою Родріга

$$P_\ell^m(\cos \theta) = \frac{\sin^m \theta}{2^\ell \ell!} \frac{d^{m+\ell}}{(d \cos \theta)^{m+\ell}} (\cos^2 \theta - 1)^\ell.$$

Для сферичних функцій використовують наступну умову нормування

$$\int d\Omega Y_{\ell'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm},$$

де елемент об'єму

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Тоді при $m \geq 0$ сферичні функції є

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (7.22)$$

При від'ємних m сферичні функції визначаються з умови

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell |m|}^*(\theta, \varphi). \quad (7.23)$$

Наведемо явний вигляд сферичних функцій для s , p та d хвиль:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}, \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \quad Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}, \\ Y_{22} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}. \end{aligned} \quad (7.24)$$

7.2 Радіальна хвильова функція

З урахуванням (7.21) радіальне рівняння Шрьодінгера (7.14) є:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + U(r) \right] \phi(r) = E\phi(r). \quad (7.25)$$

Зручно ввести нову функцію

$$\phi(r) = \frac{1}{r}R(r).$$

При цьому рівняння (7.25) набуває вигляду одномірного рівняння Шрьодінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + U_{\text{еф.}}(\ell, r)R(r) = ER(r) \quad (7.26)$$

з ефективним потенціалом

$$U_{\text{еф.}}(\ell, r) = U(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2Mr^2}.$$

Останній включає енергію обертання.

Для радіальної хвильової функції $R(r)$ умова нормування для дискретного спектру є:

$$\int_0^\infty dr R^2(r) = 1.$$

З умови скінченності хвильової функції $\phi(r)$ в точці $r = 0$ отримуємо граничну умову

$$R(0) = 0. \quad (7.27)$$

Слід зауважити, що ліва частина рівняння (7.26) не залежить від m і, відповідно, енергія дискретного спектру не залежать від магнітного квантового числа. Таким чином, кожен енергетичний рівень $2\ell + 1$ раз вироджений за магнітним квантовим числом.

Цей результат очевидний з точки зору симетрії задачі. Оскільки поле сферично-симетричне, то енергія не може залежити від проекції моменту кількості руху на якийсь виділений напрям, бо цього напрямку не існує. Якщо ж сферична симетрія порушена, то виникне виділений напрям і енергія частинки буде залежити від проекції моменту кількості руху на виділений напрям. Порушити сферичну симетрію гамільтоніану можна помістивши частинку в зовнішнє магнітне або електричне поле.

На завершення визначимо поведінку хвильової функції при $r \rightarrow 0$. Будемо вважати, що в цьому випадку абсолютне значення потенціалу може зростати не швидше, ніж $r^{-2+\varepsilon}$, де ε довільне додатне число. Тоді в радіальному рівнянні Шрьодінгера (7.26) при $r \rightarrow 0$ залишаються лише члени порядку r^{-2} :

$$-\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{\ell(\ell + 1)}{2mr^2}R = 0.$$

Звідси отримуємо два розв'язки: $r^{\ell+1}$ та $r^{-\ell}$. Для того, щоб забезпечити граничну умову (7.27), потрібно залишити тільки перший з них:

$$R_\ell(r) \sim r^{\ell+1}.$$

7.3 Парність

7.3.1 Оператор інверсії простору та його власні значення

Відомо, що існують дві системи координат — права та ліва, рис. 7.1. Ці системи не можуть бути перетворені одна в іншу з допомогою обертання координат. Для того, щоб виконати таке перетворення, обертання потрібно доповнити перетворенням

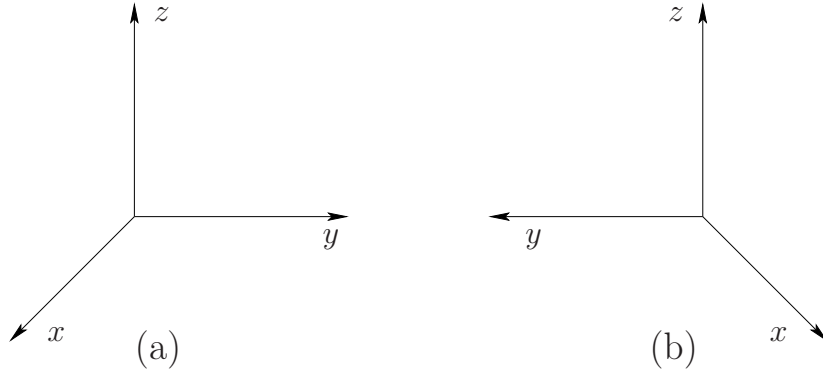


Рис. 7.1. Права (а) та ліва (b) системи координат

інверсії простору

$$\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}.$$

Розглянемо тепер, що відбувається з квантовою системою при інверсії простору. Позначати оператором \hat{P} перетворення хвильової функції, яке відбувається при інверсії, маємо:

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{x}, t) = \Psi(-\mathbf{x}, t). \quad (7.28)$$

Перетворенню (7.28) можна надати зміст переходу до процесів, які є зеркальним відображенням до процесів, які описує хвильова функція $\Psi(\mathbf{x}, t)$. В такому разі законно задати питання, чи будуть збігатися процеси, які описуть хвильові функції $\Psi(\mathbf{x}, t)$ і $\Psi(-\mathbf{x}, t)$? Якщо так, то хвильова функція має таку властивість:

$$|\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 = |\Psi(-\mathbf{x}, t)|^2.$$

Звідси випливає, що

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{x}, t) = e^{i\alpha}\Psi(\mathbf{x}, t).$$

Відповідно визначенню оператора інверсії $\hat{P}^2 = 1$ і тому власні значення оператора інверсії дорівнюють ± 1 :

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{x}, t) = \pm\Psi(\mathbf{x}, t).$$

Іншими словами, хвильова функція має бути симетричною або антисиметричною при перетворенні інверсії, а стан характеризується ще одним квантовим числом — *парністю*, P , яке набуває два значення $P = +1$ або $P = -1$.

7.3.2 Парність частинки, яка знаходиться в сферично-симетричному полі

Прикладами парної та непарної хвильових функцій відносно інверсії простору можуть бути хвильові функції частинки в сферично-симетричному потенціалі. Для цього слід розглянути як перетворюються сферичні функції (7.22) та (7.23) при інверсії. При інверсії $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$ і сферичні координати змінюється наступним чином:

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi.$$

Легко бачити, що при такій заміні

$$P_\ell^m(\theta) \rightarrow (-1)^{\ell+m} P_\ell^m(\theta),$$

а

$$e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^m e^{im\varphi}.$$

Отже:

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \rightarrow (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \varphi).$$

Цей результат має важливе значення для визначення парності квантового стану. Якщо частинка A розпадається на дві інші, $A \rightarrow B + C$, причому парності частинок B та C відомі і дорівнюють P_B та P_C , то у випадку, якщо при розпаді парність зберігається, парність частинки A буде

$$P_A = (-1)^\ell P_B P_C, \quad (7.29)$$

де ℓ — орбітальний момент відносного руху продуктів розпаду. Останній визначається з кутового розподілу частинок B та C .

Питання про те, чи зберігається парність в процесі розпаду, зрештою вирішує дослід. Виявляється, що розпади, які йдуть за рахунок сильної (її іще називають ядерною) і електромагнітної взаємодій, парність зберігається. Зокрема, вона зберігається при переходах в атомах з випромінюванням світла. Проте в процесах, які йдуть за рахунок слабкої взаємодії, парність не зберігається. Типовим прикладом таких розпадів є β -розпад ядра.

Контрольні запитання і завдання

1. Чому у квантової частинки, яка має ненульовий момент імпульса, не можуть бути одночасно виміряні усі три проекції моменту імпульса?
2. Які значення набуває орбітальне квантове число ℓ ?
3. Які значення може набувати магнітне квантове число m , якщо орбітальне квантове число є ℓ ?
4. Скільки значень може набувати магнітне квантове число m , якщо орбітальне квантове число є ℓ ?
5. Як поводить себе радіальна хвильова функція $R_\ell(r)$ при $r \rightarrow 0$?
6. Що таке парність квантового стану?
7. Чому дорівнює парність частинки, яка знаходиться у стані з орбітальним квантовим числом ℓ ?

Задачі

Задача 7.1. Виходячи з комутаційних співвідношень (7.7) довести, що коммутатор $[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0$.

Розв'язок

Використовуючи властивість 4 дужки Пуассона (розділ 4.1.2) одержимо:

$$\sum_{j=1}^3 [\widehat{L}_j^2, \widehat{L}_i] = \sum_{j=1}^3 \left(\widehat{L}_j [\widehat{L}_j, \widehat{L}_i] + [\widehat{L}_j, \widehat{L}_i] \widehat{L}_j \right). \quad (7.30)$$

Скориставшись (7.7) перепишемо праву частину:

$$\sum_{j=1}^3 [\widehat{L}_j^2, \widehat{L}_i] = 2i\hbar \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \epsilon_{jik} \left(\widehat{L}_j \widehat{L}_k + \widehat{L}_k \widehat{L}_j \right). \quad (7.31)$$

Оскільки в дужках стоїть симетричний тензор, цей вираз дорівнює нулю.

Задача 7.2. Довести, що якщо $Y_{\mathcal{L}L_z}$ є ортонормованою власною функцією операторів $\widehat{\mathbf{L}}^2$ та \widehat{L}_z з власними значеннями \mathcal{L} і L_z , то

$$\widehat{L}_{\pm} Y_{\mathcal{L}L_z} = \sqrt{\mathcal{L} \mp \hbar L_z - L_z^2} Y_{\mathcal{L},(L_z \pm \hbar)}. \quad (7.32)$$

Розв'язок

Функція (7.32) є власною функцією оператора $\widehat{\mathbf{L}}^2$. Дійсно, на основі результату попередньої задачі одержимо

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 \widehat{L}_{\pm} Y_{\mathcal{L}L_z} = \widehat{L}_{\pm} \widehat{\mathbf{L}}^2 Y_{\mathcal{L}L_z} = \mathcal{L}^2 \widehat{L}_{\pm} Y_{\mathcal{L}L_z}. \quad (7.33)$$

З (7.19) випливає, що ця функція є власною функцією оператора \widehat{L}_z із власним значенням $L_z \pm \hbar$:

$$\begin{aligned} \widehat{L}_z \widehat{L}_{\pm} Y_{\mathcal{L}L_z} &= \widehat{L}_{\pm} (\widehat{L}_z \pm \hbar) Y_{\mathcal{L}L_z} = \\ &= (L_z \pm \hbar) \widehat{L}_{\pm} Y_{\mathcal{L}L_z}. \end{aligned}$$

Це означає що

$$\widehat{L}_{\pm} Y_{\mathcal{L}L_z} = N Y_{\mathcal{L},(L_z \pm \hbar)}. \quad (7.34)$$

Для того, щоб знайти константу N , перепишемо оператор $\widehat{L}_{\mp} \widehat{L}_{\pm}$ наступним чином:

$$\begin{aligned} \widehat{L}_{\mp} \widehat{L}_{\pm} &= \left(\widehat{L}_x \mp i \widehat{L}_y \right) \left(\widehat{L}_x \pm i \widehat{L}_y \right) = \\ &= \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 \mp \hbar \widehat{L}_z = \widehat{\mathbf{L}}^2 \mp \hbar \widehat{L}_z - \widehat{L}_z^2. \end{aligned} \quad (7.35)$$

Тоді

$$\begin{aligned} N^2 &= \int d\Omega Y_{\mathcal{L}L_z}^* \widehat{L}_{\mp} \widehat{L}_{\pm} Y_{\mathcal{L}L_z} = \\ &= \int d\Omega Y_{\mathcal{L}L_z}^* (\widehat{\mathbf{L}}^2 \mp \hbar \widehat{L}_z - \widehat{L}_z^2) Y_{\mathcal{L}L_z} = \\ &= \int d\Omega Y_{\mathcal{L}L_z}^* (\mathcal{L} \mp \hbar L_z - L_z^2) Y_{\mathcal{L}L_z} = \\ &= (\mathcal{L} \mp \hbar L_z - L_z^2) \int d\Omega Y_{\mathcal{L}L_z}^* Y_{\mathcal{L}L_z} = \\ &= \mathcal{L} \mp \hbar L_z - L_z^2. \end{aligned} \quad (7.36)$$

Слід зауважити, що в загальному випадку фаза хвильової функції довільна і тому її завжди можна зафіксувати так, що $N = \sqrt{\mathcal{L} \mp \hbar L_z - L_z^2}$.

Розділ 8

Механічний та магнітний моменти квантової частинки

8.1 Магнітний момент орбітального руху зарядженої частинки

Спочатку розглянемо рух зарядженої частинки по круговій орбіті з точки зору класичної фізики. Далі, використовуючи принцип відповідності, узагальнемо цей результат для квантового випадку.

Нехай частинка з масою M рухається з кутовою частотою ω круговою орбітою радіусу r . Її енергія дорівнює

$$E = \frac{M\omega^2 r^2}{2} + U(r). \quad (8.1)$$

Відзначимо, що існує нескінченна кількість траєкторій частинки, рухаючись вздовж яких частинка має сталу енергію, яка визначається формулою (8.1), проте різні напрямки моменту імпульсу \mathbf{L} .

Якщо частинка має заряд Q тоді орбіту можна розглядати як рамку з електричним струмом, величина якого I дорівнює добутку заряду частинки на число її обертів навколо центру за одиницю часу (рис. 8.1):

$$I = Q \frac{v}{2\pi r}.$$

Відомо, що в рамці виникає магнітний момент рівний (в гауссовій системі)

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{I\boldsymbol{\sigma}}{c},$$

де $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{n}\pi r^2$ — направлена поверхня, а \mathbf{n} — нормаль до площини орбіти. Цей вираз легко переписати у вигляді

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{Q}{2Mc} \mathbf{L} = \gamma \mathbf{L}, \quad (8.2)$$

з якого випливає, що магнітний момент $\boldsymbol{\mu}$ пропорційний механічному моменту $\mathbf{L} = \mathbf{n}Mvr$. Коефіцієнт пропорційності γ , називають *гіромагнітним співвідношенням*.

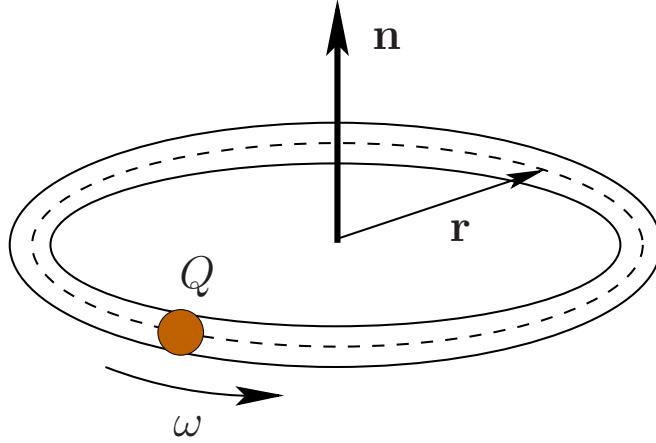


Рис. 8.1. Рух зарядженої частинки круговою орбітою можна розглядати як рамку з електричним струмом

Якщо частинку помістити у зовнішнє магнітне поле \mathbf{B} , то в результаті взаємодії останнього з магнітним моментом частинки енергія змінюється на величину

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B},$$

а сам момент почне здійснювати прецесію навколо напрямку магнітного поля \mathbf{B} з частотою Лармора

$$\Omega = \frac{QB}{2Mc}.$$

Очевидно, що вектор \mathbf{L} вже не буде величиною, яка зберігається. Зберігається лише модуль L та проекція L_z моменту імпульсу на напрямок магнітного поля¹ (див. рис. 8.2). Проекції моменту L_x та L_y змінюються з часом і їх середнє значення дорівнює нулю.

В квантовому випадку слід вважати, що зв'язок (8.2) повинен виконуватись і для операторів магнітного та орбітального моментів:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{Q}{2Mc} \hat{\mathbf{L}}. \quad (8.3)$$

Підставляючи в праву частину (8.3) власні значення \hat{L}_z (7.21), знаходимо власні значення проекції магнітного моменту на вісь z

$$\mu_z = \frac{Q\hbar}{2Mc} m \equiv \mu_0 m.$$

Отже, як магнітний, так і механічний моменти приймають не довільну орієнтацію у просторі, а тільки такі, при яких проекція механічного моменту на магнітне поле набуває ціле, в одиницях \hbar , значення (рис. 8.3). Тому можна говорити про просторове квантування магнітного та механічного моментів. Якщо орбітальне квантове число дорівнює ℓ , то число можливих значень проекцій цих моментів дорівнює $2\ell + 1$.

¹Тут і далі, не втрачаючи загальності, вважається, що поле \mathbf{B} направлено вздовж осі z .

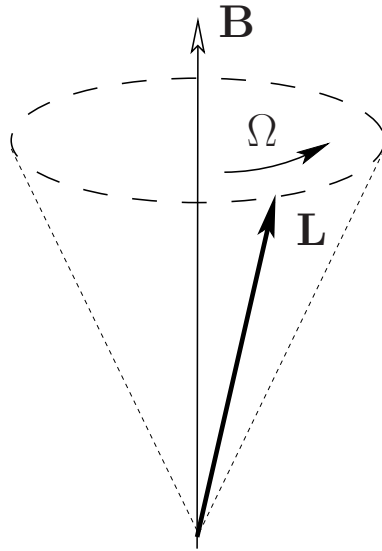


Рис. 8.2. Ларморовська прецесія. Модуль та z -проекція моменту кількості руху \mathbf{L} залишаються сталими, але компоненти перпендикулярні до магнітного поля змінюються з часом

Слід зауважити, що в квантовому випадку \mathbf{L} не може бути паралельним полю \mathbf{B} . Це видно з того, що абсолютне значення моменту кількості руху $L = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$ більше, ніж максимальне значення проєції моменту $L_z^{\max} = \hbar\ell$. Тільки у разі, коли $\ell \gg 1$ (і, відповідно, $L \gg \hbar$) квантовий опис моменту кількості руху переходить у класичний, $L_z^{\max} \rightarrow L$.

Якщо Q і M рівні значенням елементарного заряду e і масі електрона M_e , то величину

$$\mu_0 = \mu_B = \frac{e\hbar}{2M_e c}$$

називають *електронним магнетонем Бора* або просто *магнетонем Бора*. Його числове значення є

$$\mu_B = 9,274078 \times 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}.$$

Електронний магнетон Бора є природним масштабом в атомній фізиці. Аналогічну роль в ядерній фізиці та фізиці елементарних частинок відіграє *ядерний магнетон Бора* (його також часто називають просто *ядерним магнетонем*)

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p c},$$

де M_p — маса протона. Значення ядерного магнетону приблизно у 2000 разів менше, ніж електронного

$$\mu_N = 5,050824 \times 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}.$$

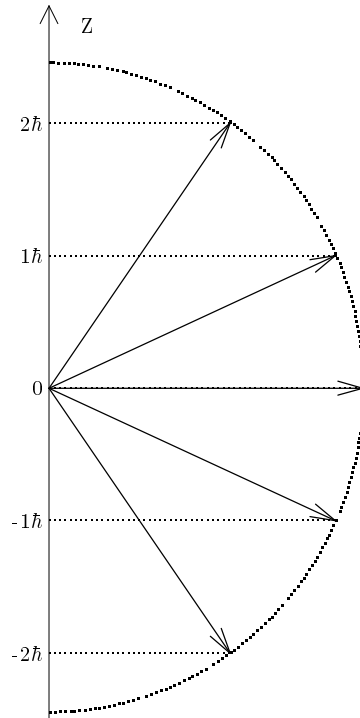


Рис. 8.3. Просторове квантування моменту імпульсу по відношенню до зовнішнього магнітного поля, яке направлено вздовж осі z . L_x та L_y компоненти не мають певного значення

8.2 Спін електрона та інших частинок

8.2.1 Дослід Штерна-Герлаха

В попередньому розділі говорилось, що квантовий розгляд приводить до просторового квантування механічного (а також пов'язаного з ним магнітного) моменту. З метою перевірки цього фундаментального висновку квантової механіки в 1921 р. О. Штерном і В. Герлахом був поставлений дослід.

Ідея досліду полягала в тому, щоб виявити відхилення потоків атомів з різною просторовою орієнтацією моментів при їх проходженні крізь сильно неоднорідне магнітне поле. Для створення необхідного поля був виготовлений магніт спеціальної форми (рис. 8.6), який забезпечував необхідний градієнт поля $\frac{dB}{dz}$. На атом, який пролітає через таке поле, діє сила

$$F_z = \mu_z \frac{dB}{dz},$$

яка відхиляє атом вгору або вниз, залежно від знаку μ_z . Якщо μ_z квантується, то на екрані, на який попадають атоми після проходження через магніт, будуть спостерігатися $2\ell + 1$ пляма. Якщо ж квантування немає, то буде одна розмита пляма.

Схема досліду зображена на рис. 8.7. Внаслідок випарювання речовини (в якості якої в першому досліді Штерна та Герлаха використовувалось срібло) у високому вакуумі створювався потік атомів. З допомогою коліматора **B** створювався вузький пучок атомів, який попадав у магніт **C**. Після проходження через магніт атоми осідали на скляній пластині **D**. В результаті 8 годин експозиції на екрані виникли дві



Рис. 8.4. Отто Штерн



Рис. 8.5. Вальтер Герлах

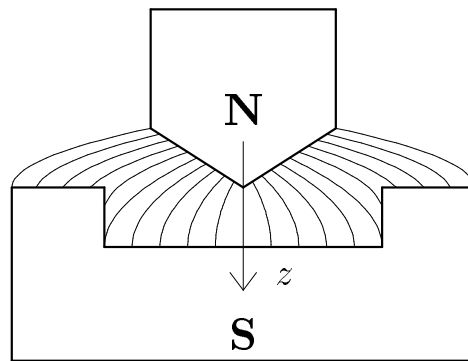


Рис. 8.6. Конструкція магніту з сильно неоднорідним магнітним полем, який використовувався в досліді Штерна-Герлаха

плями, які знаходились симетрично відносно вісьової лінії. Таким чином просторове квантування моменту було доведено експериментально. Більше того, по відстані між плямами і значенню градієнта поля можна було встановити і значення магнітного моменту, яке з точністю до експериментальної похибки, яка складала в досліді Штерна-Герлаха 10%, виявилось рівним одному магнетону Бора. Пізніше (в 1924 р.) були виконані експерименти з іншими атомами, які підтвердили просторове квантування магнітних моментів інших атомів.

Результати досліді справили велике враження на наукову спільноту. Із цього приводу відомий фізик А. Зоммерфельд писав: «Своїм сміливим дослідом Штерн та Герлах не тільки продемонстрували існування просторового квантування, вони довели атомістичну природу магнітного моменту, його квантовомеханічне походження та його зв'язок з атомістичною структурою електрики».

8.2.2 Спін електрона

Знаючи число плям n можна з умови $n = 2\ell + 1$ визначити величину «орбітального» квантового числа ℓ . Тоді з результату досліді Штерна-Герлаха витікає, що $\ell = \frac{1}{2}$. Це знаходиться в повному протиріччі з тим висновком квантової теорії, що орбітальне

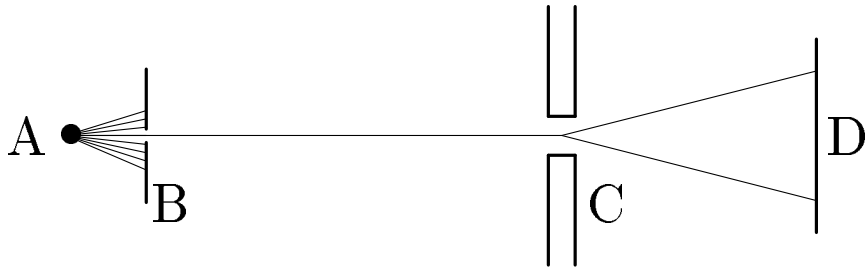


Рис. 8.7. Схема досліду Штерна-Герлаха. **A** — джерело атомів, **B** — коліматор, **C** — магніт з високим градієнтом поля, **D** — екран



Рис. 8.8. Джорж Улунбек



Рис. 8.9. Самуель Гаудсміт

квантове число дорівнює цілому числу.

Цей факт знайшов природне пояснення після того, як було сформульоване поняття *спіну* електрона. На основі аналізу атомних спектроскопічних даних В. Паулі дійшов до висновку, що у електрона є додаткове квантове число, яке може набувати тільки два значення. Проте він це «зробив формально, і ніякого конкретного образу з цим не пов'язувалось», розповідав пізніше один з авторів цього відкриття Дж. Гаудсміт [23]. Він і С. Уленбек були незадоволені цією обставиною і тому вирішили надати цій величині фізичного змісту. Єдине, що можна було припустити це лише те, що електрон обертається як веретено (звідси і назва «спін» (spin), що англійською означає «веретено») і тому нове квантове число є не що інше, як момент кількості руху цього обертання.

Для того, щоб спін мав тільки два напрямки слід припустити, що його квадрат дорівнює

$$s^2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4} \hbar^2.$$

Тут і надалі спіновий момент позначається **s**.

Головна проблема такої інтерпретації полягала в тому, що для того, щоб отримати необхідне значення спіну електрона слід припустити, що поверхня електрону обертається із швидкістю, яка перевищує швидкість світла. Це означає, що спін не пов'язаний з обертанням навколо своєї осі. Спін це чисто квантове поняття яке не може бути інтепретовано в межах класичних понять. Спін є внутрішньою характери-

стикою електрона, такою самою, як, наприклад, його маса та електричний заряд.

Як з механічним моментом електрона пов'язаний магнітний момент, так само і з спіном пов'язаний відповідний магнітний момент. Його називають *спіновим магнітним моментом електрона*.

Тут виникає закономірне питання, чому вивчаючи магнітний момент атому срібла Штарн та Герлах фактично вивчали спіновий магнітний момент електрона? Справа ось в чому. Далі буде показано (розд. 11), що атом срібла має один валентний електрон і 46 так званих внутрішніх електронів, тобто таких електронів, які не беруть участі в хімічних реакціях. Орбітальні та спінові моменти (як механічні, так і магнітні) усіх внутрішніх електронів взаємно скомпенсовані. Тому магнітний і механічний моменти атома визначаються магнітним і механічним моментами валентного (зовнішнього) електрона. Останній знаходиться у стані з орбітальним моментом $\ell = 0$ і, таким чином, механічний та магнітний моменти атому срібла збігаються з спіном та спіновим магнітним моментом електрона.

Заради справедливості потрібно відмітити, що ідея про власний момент кількості руху електрона, висловлювалася іншими вченими ще до Уленбека та Гаудсмита. Проте саме з роботи останніх концепція спіну частинки одержала своє «громдянство» у фізиці. Більш детально ознайомитись з історією відкриття спіну електрона можна в книзі [10].

8.2.3 Спін і магнітні моменти частинок

Не тільки електрони мають спін, його мають й усі інші мікрочастинки. Для протона та нейтрона спін, як і для електрона, дорівнює $\frac{1}{2}\hbar$. Для фотона спін дорівнює \hbar , для π -мезона він дорівнює нулю. Існують частинки з спіном $\frac{3}{2}\hbar$, $2\hbar$ і т.д.

Із спіном, як правило, пов'язаний власний магнітний момент частинки $\boldsymbol{\mu}$. Тому частинка, яка знаходиться у зовнішньому магнітному полі \mathbf{B} , одержує додаткову енергію $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Проте розрахувати її для більшості частинок (як це було зроблено для взаємодії орбітального моменту з магнітним полем) неможливо². Єдине, що можна зробити, це допустити, що механічний момент частинки \mathbf{s} і її магнітний момент $\boldsymbol{\mu}$ колінарні:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_s \mathbf{s}.$$

Величину γ_s називають *спіновим гіромагнітним співвідношенням*. Спінове гіромагнітне співвідношення для електрона з великою точністю дається виразом

$$\gamma_e = 2\gamma_\ell, \tag{8.4}$$

де $\gamma_\ell = \frac{e}{2M_e c} = \frac{\mu_B}{\hbar}$ — орбітальне гіромагнітне співвідношення.

Величиною магнітного моменту частинки прийнято називати значення його максимальної проекції на напрямок спіну. В зв'язку з тим, що абсолютне значення проекції спіна електрона $s_z = \frac{1}{2}\hbar$, магнітний момент електрона є

$$\mu_e = \mu_B. \tag{8.5}$$

²Одне з виключень складає магнітний момент електрону, див. далі.

Слід зауважити, що саме таке значення магнітного моменту електрона витікає з релятивістського рівняння для електрона запропонованого П. Діраком. Проте експериментальне значення магнітного моменту електрона приблизно на $\approx 0,1\%$ більше, ніж те, яке дається цим рівнянням:

$$\mu_e^{\text{експ}} = 1,00115965241(21)\mu_B. \quad (8.6)$$

Різницю між (8.6) і (8.5) називають *аномальним магнітним моментом електрона*. Останній пов'язаний з взаємодією електрона з вакуумом, яка розраховується в квантовій електродинаміці. Результат розрахунку

$$\mu_e^{\text{теор}} = 1,00115965236(28)\mu_B$$

чудово узгоджується з експериментом. Такий блискучий збіг теорії та експерименту є унікальним і свідчить про те, наскільки точно відома електромагнітна структура електрону.

Для магнітних моментів протона та нейтрона експеримент дає такі значення:

$$\begin{aligned} \mu_p &= (2,7928456 \pm 0,0000011)\mu_{\text{яд}}, \\ \mu_n &= -(1,91304211 \pm 0,00000088)\mu_{\text{яд}}. \end{aligned}$$

Нейтрон, є нейтральною частинкою, проте має ненульовий магнітний момент. Це означає, що в нейтроні, як і в протоні, існує розподіл електричних зарядів. Тому магнітні моменти протона та нейтрона, багато в чому, зумовлені їх внутрішньою структурою. Структурними складовими протону та нейтрону є кварки.

8.3 Магнітомеханічні явища

Як було показано в попередньому розділі, між механічним та магнітним моментами атому існує тісний зв'язок. Тому обертання магнетика викликає його намагніченість і намагніченість магнетика надає механічного моменту зразка. Ці явища спостерігаються в експерименті і називаються магнітомеханічними або гіромагнітними явищами.

Перше явище, намагніченість феромагнетика при його обертанні без впливу зовнішнього магнітного поля, спостерігалось С. Барнетом в 1909 р. і називається ефектом Барнета. Ефект пояснюється тим, що при обертанні феромагнетика виникає гіроскопічний момент, який примушує механічні моменти атомів орієнтуватися вздовж вісі обертання. При цьому магнітні моменти, які пов'язані з відповідними механічними моментами, теж орієнтуються вздовж вісі обертання. В результаті виникає магнітний момент зразка. Ефект Барнета дозволяє встановити гіромагнітне співвідношення для атома. Так для заліза, кобальта та нікеля було встановлено, що гіромагнітне співвідношення вдвічі більше, ніж співвідношення для орбітального моменту. Таке співвідношення характерне для спіна (8.4).

Другий ефект, виникнення механічного моменту при намагніченні зразка, був відкритий в 1915 р. А. Ейнштейном і В. де-Гаазом і носить назву ефекта Ейнштейна-де-Гааза.

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке гіромагнітне співвідношення?
2. Чому дорівнює гіромагнітне співвідношення для орбітального моменту електрона?
3. Що таке спін? Чому дорівнює спін електрона, протона, нейтрона, фотона?
4. Чому дорівнює гіромагнітне співвідношення для спіну електрона?
5. Що таке електронний магнетон Бора?
- 6 Чому дорівнює магнітний момент електрона?
7. Що таке аномальний магнітний момент електрона?

Розділ 9

АТОМ ВОДНЮ

9.1 Енергетичні рівні та хвильові функції атома водню

В розд. 2.4 на основі напівкласичної моделі Бора, були розраховані енергетичні рівні електрона в атомі водню. Одержаний спектр чудово узгоджується з експериментом. Тепер, коли сформульовано послідовний квантово-механічний підхід, необхідно впевнитися, що останній приводить до того самого результату; потрібно також встановити усі квантові числа відповідних електронних станів, знайти відповідні хвильові функції та описати переходи між різними станами.

Атом водню є системою, яка складається з двох частинок — протона (ядра) і електрона, тому рівняння Шрьодінгера для цієї системи буде:

$$\left(\hat{T}_p + \hat{T}_e - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e|} \right) \Psi(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_e) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_e),$$

де \mathbf{r}_p та \mathbf{r}_e — координати протона та електрона, а \hat{T}_p та \hat{T}_e — оператори їх кінетичної енергії. Явний вигляд операторів кінетичної енергії наступний:

$$\hat{T}_p = -\frac{\hbar^2}{2M_p} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_p^2}, \quad \hat{T}_e = \frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_e^2}, \quad (9.1)$$

де M_p та M_e — маси протона та електрона; енергія \mathcal{E} є сумою кінетичної енергії атома як цілого та енергії зв'язку атома.

Як і в класичній фізиці (див. [17], § 13) виділемо рух центра мас. З цією метою введемо нові координати:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M_p + M_e} (M_p \mathbf{r}_p + M_e \mathbf{r}_e), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e.$$

Тоді рівняння (9.1) прийме вигляд

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2(M_p + M_e)} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{r} \right) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad r = |\mathbf{r}|,$$

де $\mu = \frac{M_e M_p}{M_e + M_p}$ — зведена маса системи електрон-протон, а $\Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2}$ і $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2}$. Це рівняння допускає розділення змінних, в результаті чого отримуємо наступні два рівняння

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_p + M_e)} \Delta_R \psi_{\text{цм}}(\mathbf{R}) = T_{\text{цм}} \psi_{\text{цм}}(\mathbf{R}), \quad (9.2)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (9.3)$$

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{\text{цм}}(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}), \quad \mathcal{E} = T_{\text{цм}} + E. \quad (9.4)$$

Перше з них описує рух атома як цілого. Рівняння такого типу вже розглядалися раніше (розд. 5.1.2). Тепер розглянемо рівняння (9.3), яке описує зв'язаний стан атома водн, і є рівнянням Шрьодінгера для електрона із зміненою масою, який знаходиться у зовнішньому колонівському полі.

Внаслідок сферичної симетрії хвильова функція $\psi(\mathbf{r})$, як і хвильова функція для усякої частинки, що знаходиться в сферично-симетричному полі, допускає розділ кутових, (θ, φ) , і радіальної, r , змінних (див. розд. 7):

$$\psi_{\ell m}(r, \theta, \varphi) = Y_{\ell m}(\theta, \varphi) r^{-1} R_{\ell}(r),$$

причому радіальна хвильова функція $R_{\ell}(r)$ задовольняє рівнянню

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 R_{\ell}(r)}{dr^2} + U_{\text{еф.}}(r, \ell) R_{\ell}(r) = E R_{\ell}(r), \quad (9.5)$$

а ефективний потенціал є

$$U_{\text{еф.}}(r, \ell) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (9.6)$$

Перший доданок в (9.6) є енергію обертання електрона, а другий — кулонівський потенціал взаємодії електрона з ядром (рис. 9.1). Мінімум потенціалу досягається при

$$r_{\text{мін.}} = a_0 \ell(\ell + 1) \quad (9.7)$$

та дорівнює

$$U_{\text{еф.}}(r_{\text{мін.}}, \ell) = -\frac{e^2}{2a_0 \ell(\ell + 1)},$$

де a_0 — боровський радіус. З (9.7) зразу випливає, що з ростом орбітального моменту $r_{\text{мін.}}$ зростає та прямує до безмежності, коли $\ell \rightarrow \infty$, а $U_{\text{еф.}}(r_{\text{мін.}}, \ell) \rightarrow 0$.

З'ясуємо асимптотичну поведінку радіальної хвильової функції $R_{\ell}(r)$ при $r \rightarrow \infty$. В цьому випадку $U_{\text{еф.}}(r, \ell) \rightarrow 0$ і рівняння Шрьодінгера (9.5) зводиться до

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 R_{\ell}^{\text{аси.}}(r)}{dr^2} = E R_{\ell}^{\text{аси.}}(r),$$

яке має два розв'язки $e^{\pm\alpha r}$, де

$$\alpha = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}}.$$

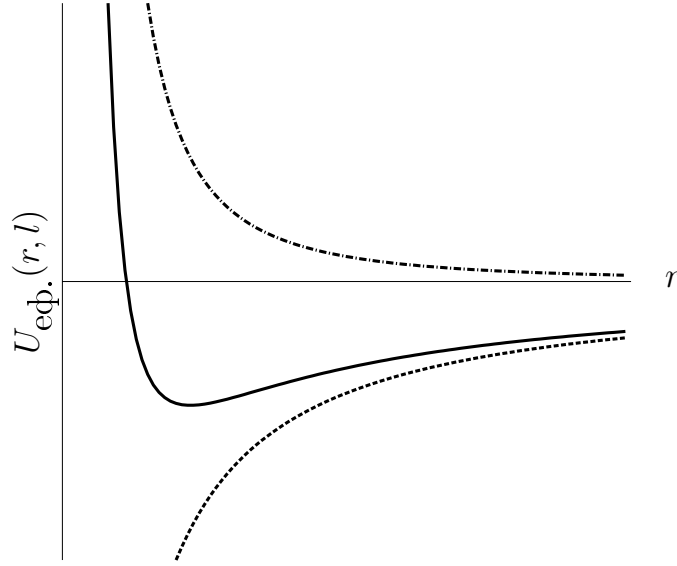


Рис. 9.1. Ефективний потенціал (неперервна лінія) представляє суму кулонівського потенціала (штрихова лінія) та енергії обертання (штрих-пунктирна лінія)

Варто нагадати, що енергія електрона від'ємна і тому параметр α дійсний і додатний. Для того, щоб при $r \rightarrow \infty$ хвильова функція прямувала до нуля, потрібно вибрати наступний розв'язок

$$R_{\ell}^{\text{аси.}}(r) = Ae^{-\alpha r}.$$

Враховуючи те, що при $r \rightarrow 0$ радіальна хвильова функція $R_{\ell}(r) \sim r^{\ell+1}$ (див. розд. 7.2) розв'язок рівняння (9.5) слід шукати у вигляді

$$R_{\ell}(r) = r^{\ell+1} \sum_{\nu=0}^{n_r} \beta_{\nu} r^{\nu} \exp(-\alpha r). \quad (9.8)$$

Підставляючи (9.8) в (9.5) і прирівнюючи в правій і лівій частинах коефіцієнти при однакових степенях r одержимо рекурентне рівняння

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2[\mu e^2 - \hbar^2 \alpha(\ell + \nu + 1)]}{\hbar^2 [\ell(\ell + 1) - (\ell + \nu + 1)(\ell + \nu + 2)]} \beta_{\nu}.$$

Слід вимагати, щоб ряд в (9.8) обривався. Це означає що коефіцієнт $\beta_{n_r+1} = 0$, звідки випливає

$$\mu e^2 - \hbar^2 \alpha n = 0, \quad \text{де} \quad n = n_r + \ell + 1.$$

Отже, параметр α квантується

$$\alpha_n = \frac{1}{a_0 n}, \quad (9.9)$$

відповідно квантується і енергія:

$$E_n = -\frac{e^4 \mu}{2\hbar^2 n^2}. \quad (9.10)$$

Останній вираз співпадає з результатом напівкласичної моделі атома Бора. Квантове число n називають *головним квантовим числом*, а n_r — *радіальним квантовим числом*.

Використовуючи (9.9) рекурентна формула зведеться до

$$\beta_{\nu+1} = \frac{2(n - \ell - \nu - 1)}{a_0 n [\ell(\ell + 1) - (\ell + \nu + 1)(\ell + \nu + 2)]} \beta_{\nu}.$$

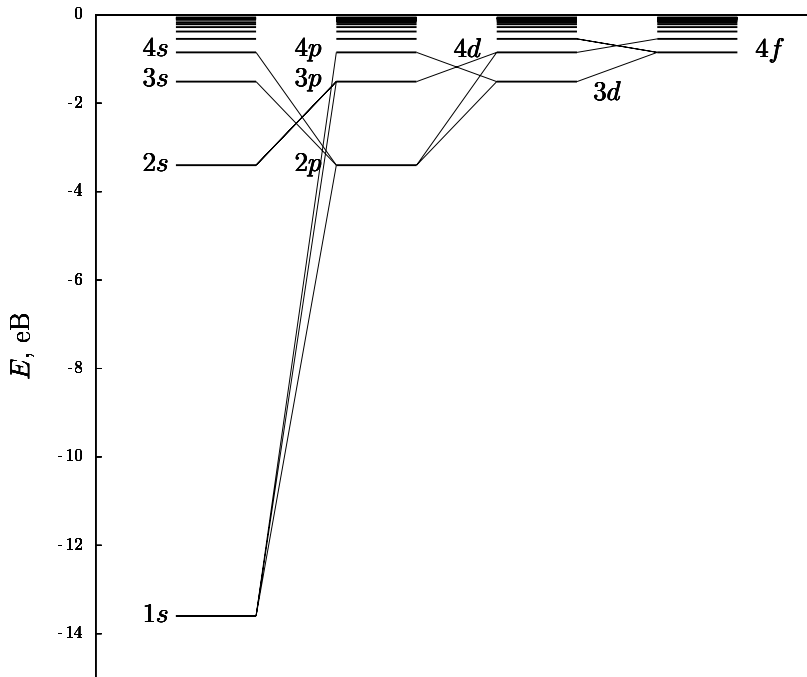


Рис. 9.2. Спектр термів атома водню. Тонкими лініями вказані дипольні переходи (див. розд. 9.4.1)

З (9.10) випливає, що в атомі водню енергія електрона залежить тільки від головного квантового числа n , а значення орбітального квантового числа обмежені нерівністю

$$\ell \leq n - 1.$$

Магнітне квантове число приймає одне з цілих значень, які знаходяться в інтервалі

$$-\ell \leq m \leq \ell.$$

Отже, кожен рівень (крім основного стану, де $n = 1$, $n_r = 0$ і $\ell = 0$) вироджений, як по орбітальному, так і по магнітному квантовим числам. Кратність виродження дорівнює

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

В спектроскопії головне квантове число ставлять зліва від орбітального моменту. Найнижчі енергетичні рівні (їх зовуть термами) приведені на рис. 9.2.

На закінчення випишемо в явному вигляді радіальні хвильові функції для найнижчих станів електрона:

$$\begin{aligned}
R_{1s}(r) &= \frac{2\rho}{\sqrt{a_0}} e^{-\rho}, \\
R_{2s}(r) &= \frac{\rho}{\sqrt{2a_0}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\frac{1}{2}\rho}, \quad R_{2p}(r) = \frac{\rho^2}{2\sqrt{6a_0}} e^{-\frac{1}{2}\rho}, \\
R_{3s}(r) &= \frac{2\rho}{3\sqrt{3a_0}} \left(1 - \frac{2\rho}{3} + \frac{2\rho^2}{27}\right) e^{-\frac{1}{3}\rho}, \quad R_{3p}(r) = \frac{8\rho^2}{27\sqrt{6a_0}} \left(1 - \frac{\rho}{6}\right) e^{-\frac{1}{3}\rho}, \\
R_{3d}(r) &= \frac{4\rho^3}{81\sqrt{30a_0}} e^{-\frac{1}{3}\rho}, \\
R_{4s}(r) &= \frac{\rho}{4\sqrt{a_0}} \left(1 - \frac{3\rho}{4} + \frac{\rho^2}{8} - \frac{\rho^3}{192}\right) e^{-\frac{1}{4}\rho}, \\
R_{4p}(r) &= \frac{\rho^2}{16\sqrt{\frac{5}{3a_0}}} \left(1 - \frac{\rho}{4} + \frac{\rho^2}{80}\right) e^{-\frac{1}{4}\rho}, \\
R_{4d}(r) &= \frac{\rho^3}{64\sqrt{5a_0}} \left(1 - \frac{\rho}{12}\right) e^{-\frac{1}{4}\rho}, \quad R_{4f}(r) = \frac{\rho^4}{768\sqrt{35a_0}} e^{-\frac{\rho}{4}}, \\
R_{5s}(r) &= \frac{2\rho}{5\sqrt{5a_0}} \left(1 - \frac{4\rho}{5} + \frac{4\rho^2}{25} - \frac{4\rho^3}{375} + \frac{2\rho^4}{9375}\right) e^{-\frac{1}{5}\rho}, \\
R_{5p}(r) &= \frac{4\rho^2}{25\sqrt{\frac{2}{15a_0}}} \left(1 - \frac{3\rho}{10} + \frac{3\rho^2}{125} - \frac{\rho^3}{1875}\right) e^{-\frac{1}{5}\rho}, \\
R_{5d}(r) &= \frac{2\rho^3}{625\sqrt{\frac{14}{5a_0}}} \left(1 - \frac{2\rho}{15} + \frac{2\rho^2}{525}\right) e^{-\frac{1}{5}\rho}, \\
R_{5f}(r) &= \frac{8\rho^4}{9375\sqrt{\frac{2}{35a_0}}} \left(1 - \frac{\rho}{20}\right) e^{-\frac{1}{5}\rho}, \quad R_{5g}(r) = \frac{2\rho^5}{140625\sqrt{\frac{2}{35a_0}}} e^{-\frac{1}{5}\rho},
\end{aligned} \tag{9.11}$$

де введено безрозмірну змінну $\rho = \frac{r}{a_0}$. Хвильові функції нормовані умовою

$$\int_0^\infty dr R_{n\ell}^2(r) = 1.$$

9.2 Густина розподілу електронної «хмари» в атомі водню

Розглянемо розподіл радіальної густини ймовірності для електрона в атомі водню, який знаходиться в стані $n\ell$. Ймовірність знайти електрон в елементі тілесного кута $d\Omega$ у шарі від r до $r + dr$ є

$$dw_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega.$$

Враховуючи, що розподіл радіальної густини ймовірності $\rho_{n\ell m}$ наступним чином зв'язаний з $dw_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$ співвідношенням

$$dw_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \rho_{n\ell m} dr d\Omega,$$

одержимо

$$\rho_{n\ell m} = r^2 |\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)|^2 = R_{n\ell}^2(r) |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2.$$

В зв'язку з тим, що φ -залежність хвильової функції дається множником $e^{im\varphi}$, в розподілах залежність від кута φ пропадає, а залежність від кута θ залишається.

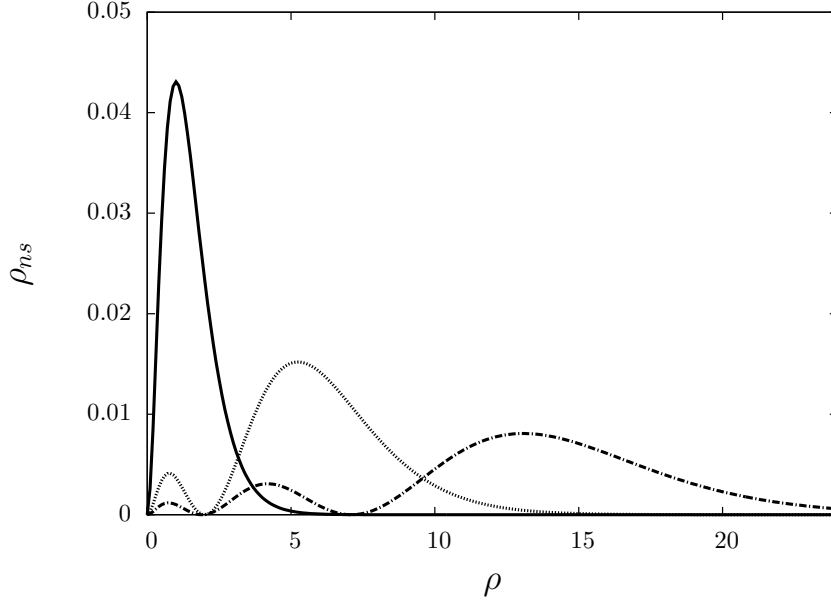


Рис. 9.3. Радіальний розподіл ймовірності для електрона в атомі водню в станах $1s$ (неперервна лінія), $2s$ (точкова лінія) та $3s$ (штрих-пунктирна лінія). Розподіли дано в a_0^{-1}

Іншими словами, розподіл виявляється симетричним відносно поворотів навколо осі z . Остаточно:

$$\rho_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \Lambda_{nl}(r)\Phi_{nlm}(\theta),$$

де

$$\Lambda_{nl}(r) = R_{nl}^2(r), \quad \Phi_{nlm}(\theta) = \frac{(2\ell + 1)(\ell - m)!}{4\pi(\ell + m)!} (P_\ell^m(\cos \theta))^2.$$

При $\ell = 0$ сферична функція стає константою і тому в s -станах розподіл ймовірності сферично-симетричний. Для трьох найнижчих s -станів він дається формулами

$$\begin{aligned} \rho_{1s} &= \frac{1}{\pi a_0} \rho^2 e^{-2\rho}, \\ \rho_{2s} &= \frac{1}{8\pi a_0} \rho^2 \left(1 - \frac{1}{2}\rho\right)^2 e^{-\rho}, \\ \rho_{3s} &= \frac{1}{27\pi a_0} \rho^2 \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right)^2 e^{-\frac{2}{3}\rho} \end{aligned}$$

і зображений на рис. 9.3.

Розподіл $\rho_{ns}(r)$ має n максимумів. Області, в яких розподіл досягає максимуму, чередуються з областями, в яких розподіл досягає нуля. Максимум для $1s$ -стану відповідає значенню $r = a_0$. Останній максимум для розподілів з $n = 2$ та 3 відповідає значенням $r = 5, 25a_0$ та $13, 1a_0$, відповідно. Отже, середня відстань електрона від ядра зростає при збільшенні головного квантового числа. Розподіли $\Lambda_{2p}(r)$, $\Lambda_{3p}(r)$ та $\Lambda_{3d}(r)$ показано на рис. 9.4.

Густину розподілу ρ_{nlm} досить зобразити на будь-якій площині, яка проходить через вісь z . На рис. 9.5 показано поведінку розподілу для різних станів на площині (x, z) .

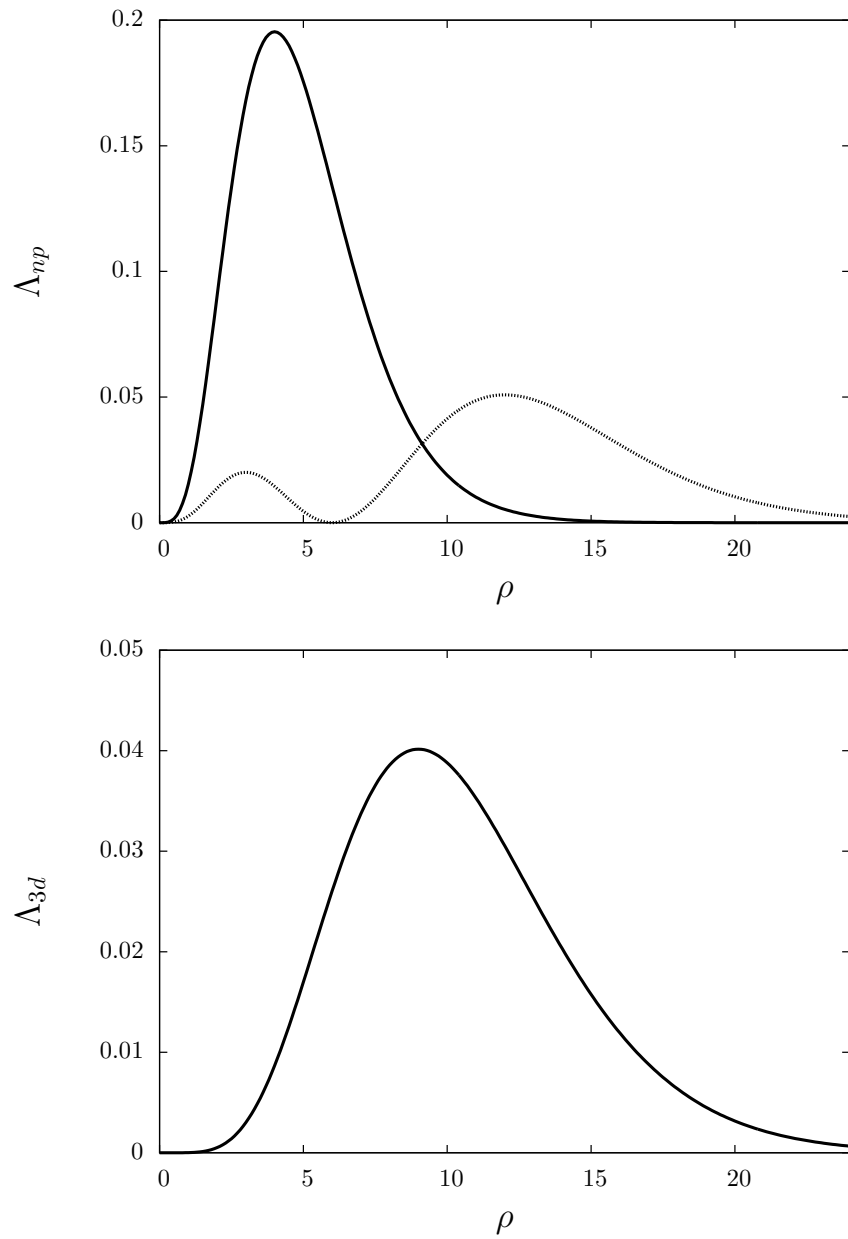


Рис. 9.4. Розподіли $\Lambda_{2p}(r)$ (неперервна лінія), $\Lambda_{3p}(r)$ (точкова лінія) та $\Lambda_{3d}(r)$. Розподіли дано в a_0^{-1}

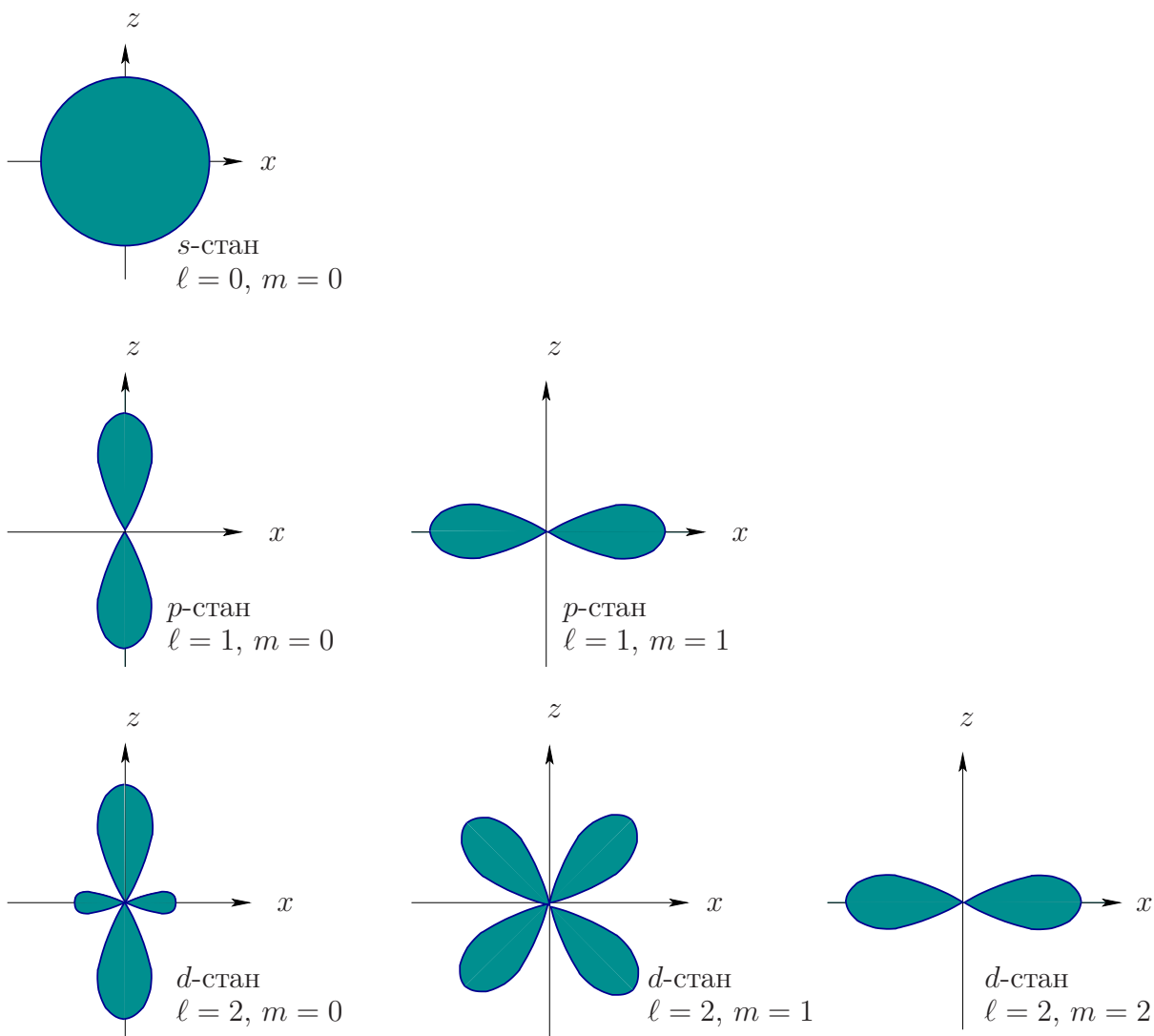


Рис. 9.5. Розподіл густини ймовірності електронної хмари в атомі водню в (x, z) -площині

Легко бачити, що для p -хвилі при значенні магнітного квантового числа $m = 0$ розподіл максимальний вздовж осі z і досягає нуля у площині (x, y) . При $m = \pm 1$ максимум знаходиться на площині (x, y) і досягає нуля на осі z .

9.3 Системи, які подібні до атому водню

Структуру, дуже схожу на структуру атома водню, мають цілий ряд інших квантових систем. Розглянемо деякі з них.

9.3.1 Дейтерій та тритій

На початку 20-го сторіччя було встановлено, що практично кожен хімічний елемент представляє собою суміш атомів, які мають однакові хімічні властивості, але різну масу. Їх називають ізотопами. Існування ізотопів пояснюється тим, що атомне

Табл. 9.1. Ізотопи водню та їх властивості

Познач. ізоотопу	число прот.	число нейтрон.	$M_{\text{яд}}$ в а.о.м.	період напіврозпаду
^1H або H	1	0	1,00782503207(10)	стаб.
^2H або D	1	1	2,0141017778(4)	стаб.
^3H або T	1	2	3,0160492777(25)	12,32(2) років
^4H	1	3	4,02781(11)	$1,39(10) \times 10^{-22}$ с
^5H	1	4	5,03531(11)	$> 9,1 \times 10^{-22}$ с
^6H	1	5	6,04494(28)	$2,90(70) \times 10^{-22}$ с
^7H	1	6	7,05275(108)	$2,3(6) \times 10^{-23}$ с

ядро даного елемента може містити однакову кількість протонів, але різну кількість нейтронів.

Водень не є виключенням з цього правила. Встановлено, що в газ водню крім атомів “звичайного” водню, тобто атомів, ядро яких є протоном, входить так званий важкий водень. Його називають *дейтерієм*. Ядро дейтерія складається з одного протона та одного нейтрона і тому маса дейтерію приблизно в два рази більша, ніж маса звичайного водню. Розповсюдженість важкого водню на Землі невелика, вона складає лише $0,0115 \pm 0,0070\%$ від усього запасу водню. Дейтерій був відкритий Г. Юрі з співробітниками в 1932 році.

Існують також інші, більш важкі ніж дейтерій, ізотопи водню, див. табл. 9.1¹. Але усі вони містять нестабільні ядра і тому в природних умовах не зустрічаються, а можуть бути тільки штучно утворені в лабораторії. Одним із таких ізотопів є тритій. Його ядро складається з одного протона та двох нейтронів.

Очевидно, що терми важкого водню, як і терми звичайного водню, залежать лише від головного квантового числа,

$$E_n = \frac{R_D}{n^2},$$

проте для них значення сталої Рідберга R_D трохи більше, ніж для звичайного водню. Дійсно, для атома, маса ядра якого $M_{\text{яд}}$, стала Рідберга є

$$R_{\text{яд}} = \frac{R_{\infty}}{1 + \frac{M_e}{M_{\text{яд}}}},$$

де R_{∞} — стала Рідберга для атома, маса якого прямує до безмежності. Тому спектр важкого водню виявляється зміщений відносно спектру звичайного атома водню. Такий зсув рівнів називають ізотопічним зсувом. Саме спостереження ізотопічного зсуву в спектрах водню дозволило Юрі з співробітниками відкрити дейтерій.

9.3.2 Воднеподібні атоми

Воднеподібними атомами називають позитивно заряджені іони, в яких залишився один електрон, наприклад, He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , V^{4+} та ін. Тут число, яке стоїть з правої

¹Масу дано в атомних одиницях маси (а.о.м.); а.о.м. визначається як $1/12$ маси атому ^{12}C і складає $1,66053886(28) \times 10^{-27}$ кг або $931,494043(80)$ MeV/ c^2 .

сторони зверху, дорівнює $Z - 1$, де Z — порядковий номер елемента в таблиці Менделєєва. Електрон воднеподібного атома знаходиться в кулонівському полі, яке в Z разів більше заряду протона, і тому терми воднеподібного атома легко одержати з термів атома водню простою заміною

$$e^4 \rightarrow Z^2 e^4, \quad \mu \rightarrow \frac{M_e M_{\text{яд}}}{M_e + M_{\text{яд}}}.$$

Хвильові функції воднеподібних атомів теж легко одержати з хвильових функцій атома водню заміною $\rho \rightarrow \rho/Z$.

9.3.2.1 Історія відкриття воднеподібних атомів

Дослідження спектрів в зірках, які були проведені наприкінці 19-го сторіччя астрономом Пікерінгом, дозволили відкрити нову серію, яка мала дещо незвичайні властивості. Лінії серії Пікерінга розбиваються на дві групи. Одна з них складається з ліній дуже близьких до ліній серії Бальмера в атомі водню. Друга — знаходиться між лініями серії Бальмера.

Спочатку вважали, що серія Пікерінга відповідає переходам в атомі водню, який знаходиться в якомусь особливому стані. Проте прецизійні на той час дослідження показали, що в парах водню серія Пікерінга відсутня і тому цю гіпотезу було відкинуто. З іншого боку, існування серії Пікерінга було виявлено в досліджах Фаулера по вивченню спектрів суміші газів водню та гелію. Причому Фаулер відкрив ще одну серію. Виявилось, що як серія Пікерінга, так і серія Фаулера добре описуються формулою Бальмера-Рідберга

$$\nu = R \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right),$$

де $\tau_{1,2}$ цілі або напівцілі числа. Для серії Пікерінга $\tau_2 = \frac{1}{2}$, а для серії Фаулера $\tau_2 = \frac{3}{2}$.

Проблему вдалося розв'язати Бору, який допустив, що наспривді серії Пікерінга та Фаулера відповідають не водню, а іонам He^+ . Дійсно, приймаючи до уваги, що заряд гелію дорівнює $2e$ одержимо для частоти переходу

$$\nu = \frac{4R_\infty}{1 + \frac{M_e}{M_{\text{He}}}} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \frac{R_\infty}{1 + \frac{M_e}{M_{\text{He}}}} \left(\left(\frac{1}{\frac{n_2}{2}} \right)^2 - \left(\frac{1}{\frac{n_1}{2}} \right)^2 \right), \quad n_1 > n_2,$$

де M_{He} маса ядра гелію.

9.3.3 Рідберговські атоми

Рідберговським атомом називають атом, в якому валентний електрон знаходиться у стані з великим значенням головного квантового числа. Користуючись формулою (2.4) легко оцінити, що при значеннях $n \sim 1000$ розмір атома досягає макроскопічної величини, порядку 10^{-2} мм. Валентний електрон рідберговського атома, завдяки екранізації заряду ядра іншими електронами, знаходиться у полі $U(r) = -\frac{e^2}{r}$ і тому його спектр співпадає з спектром атома водню.

Енергія переходу між двома сусідніми рідберговськими станами є

$$\Delta E = 2Rn^{-3}.$$

При значенні $n \sim 1000$ вона має величину $\sim 10^{-8}$ еВ, а частота випромінювання досягає частоти радіохвилі мегагерцового діапазону. Час життя атома в рідберговському стані, як показують оцінки, досягає ~ 10 с.

Звичайно, при взаємодії з атомами та молекулами газу, кінетична енергія яких при кімнатній температурі $\sim 10^{-2}$ еВ, рідберговський атом легко руйнується і перетворюється на іон. Тому в земних умовах рідберговські атоми спостерігаються лише в лабораторії. З цією метою пучок атомів в високому вакуумі опромінюють лазерним світлом, яке переводить атом з основного в рідберговський стан.

Проте в космічному просторі ніщо не заважає утворенню рідберговських атомів. Це біло підтверджено в 1964 р. на 22-метровому дзеркальному радіотелескопі Фізичного інституту АН СРСР, коли в туманності Омега було виявлено лінію з довжиною хвилі $\lambda \approx 3,4$ см, яка відповідає переходу в атомі водню між станами з $n = 91$ та $n = 90$. Пізніше в ряді лабораторій світу було одержано інші дані щодо існування рідберговських атомів в космічному просторі. Зокрема, на Харківському радіотелескопі в 1979 р. при вивченні радіоджерела Касіопея А було знайдено лінії спектра атома вуглецю з рекордно великими значеннями n від 600 до 732.

9.3.4 Екзотичні атоми водню

Якщо електрон в атомі водню замінити на одну з інших негативно заряджених частинок або/та протон замінити на одну з позитивно заряджених частинок, то виникає так званий екзотичний атом водню. Звичайно, усі ці атоми нестабільні і мають невеликий час життя. Проте, як і звичайні атоми, вони можуть вступати в хімічні реакції утворюючи відповідні екзотичні молекули.

9.3.4.1 Мюонний атом водню

При заміні електрона в атомі водню на мюон (частинку з властивостями дуже схожими на властивості електрона, але маса якої приблизно в 200 разів більша маси електрона) то утворюється мюонний атом водню. Час життя такого атома визначається часом життя мюона $\tau_\mu \approx 2,19 \times 10^{-6}$ с.

Радіус Бора в мюонному атомі приблизно в 200 разів менший, ніж радіус Бора в звичайному атомі водню. Тому в такому атомі більш яскраво проявляються ефекти, пов'язані з розподілом заряду в ядрі. Зокрема вважається, що вивчення переходів в мюонному атомі водню дозволяє провести точні вимірювання радіуса протона.

9.3.4.2 Мезонні атоми водню

Мезонні атоми водню це системи, в яких електрон звичайного атома водню замінюється на π^- - або K^- -мезони. Останні взаємодіють з ядром не тільки за рахунок електромагнітних взаємодій, але й сильних. Тому ці атоми представляють гарний «полігон» для вивчення властивостей сильних взаємодій при низьких енергіях.

9.3.4.3 Позитроній

При опромінюванні речовини повільними позитронами², останні, внаслідок кулонівських сил притягання, можуть захопити електрон і утворити зв'язаний стан, який дуже нагадує атом водню, у якого ядро і електрон мають однакову масу. Таку систему називають позитронієм. Її хімічне позначення Ps.

Приведена маса e^+e^- пари вдвічі менша маси електрона, і тому її розмір вдічі більший розміра звичайного атома водню, а енергія зв'язку — вдвічі менша.

Позитроній нестабільна система. Він, в залежності від взаємної орієнтації спінів електрона та позитрона, розпадається на два або три γ -кванти:

$$\begin{aligned}(e^+e^-)_{\downarrow\uparrow} &\rightarrow 2\gamma \quad \text{парапозитроній,} \\(e^+e^-)_{\uparrow\uparrow} &\rightarrow 3\gamma \quad \text{ортопозитроній.}\end{aligned}$$

Час життя парапозитронію $\approx 1,25 \times 10^{-10}$ с, а ортопозитронію $\approx 1,4 \times 10^{-7}$ с.

Вивчення властивостей позитронію та порівняння їх з результатами теоретичних розрахунків відіграє особливу роль а перевірки електродинаміки.

Вперше атом Ps спостерігався в дослідях Мартіна Дойча в 1951 р. В 2007 р. в Каліфорнійському університеті Девід Кассіді та Аллен Мілс спостерігали на досліді утворення молекули Ps_2 , яка є аналогом молекули H_2 . Гіпотезу про можливість існування молекул Ps_2 було висловлено Дж. Уїллером ще в 1946 р.

9.3.4.4 Мюоній

Мюоній це зв'язаний стан електрона та антимюона (μ^+). Експериментально був відкритий в 1960 р. В. Хьюзом. Хімічний символ мюонія Mu.

Мюоній має дуже високу хімічну активність утворюючи при цьому сполуки, наприклад, MuCl , MuNa та ін. Тому його можна розглядати як найлегший ізотоп водню.

Внаслідок того, що маса мюона набагато більша маси електрона, боровський радіус мюонія близький до боровського радіуса звичайного водню. Час життя мюонія $\tau \approx 2,19 \times 10^{-6}$ с.

Властивості мюонія добре узгоджуються з теоретичними розрахунками, виконаними в рамках квантової електродинаміка. Тому вважається, що мюоній, як і позитроній, є гарним «полігоном» для перевірки останньої.

Теоретично також обговорюється можливість існування так званого «істинного мюонія», зв'язаного стану мюона та антимюона ($\mu^- \mu^+$). Проте експериментально така система ще не спостерігалась.

9.4 Електромагнітні переходи в атомі водню

В атомі завжди мають місце переходи з одних енергетичних станів на інші. Якщо атом вільний, то ці переходи пов'язані з поглинанням або випромінюванням кванта світла, частота якого визначається відповідно з 3-м постулатом Бора. У разі, коли

²Позитрон це античастинка електрона. Вона має додатній заряд, а її маса співпадає з масою електрона. Позначають позитрон e^+ , в той час як електрон позначають e^- .

атом зв'язаний в кристалічній ґратці, переходи можуть бути і безвипромінювальними: енергія, що звільнилася, йде на розгойдування ґратки. Далі розглянемо лише переходи, які відбуваються у вільних атомах.

Дослідження процесів випромінювання і поглинання світла атомом важливе, зокрема, тому, що на експерименті безпосередньо не спостерігаються енергетичні рівні атома (терми). Їх встановлюють з аналізу спектрів випромінювання та поглинання світла.

9.4.1 Правила відбору. Електричні дипольні переходи

Не усі енергетично дозволені переходи дають відповідні лінії спектрів. Річ у тому, що мають місце певні закони, які дозволяють чи забороняють (точніше придушують) ті чи інші переходи в залежності від значень квантових чисел електрона в початковому і кінцевому станах. Ці закони називають *правилами відбору*. Без їх врахування неможливо провести правильну відповідність між енергетичними рівнями в атомі і спектральними лініями.

Для того, щоб встановити правила відбору, слід познайомитися з основами квантово-механічного опису переходів атома з одного стану (позначимо його як « a ») в інший (« b »). Початковий та кінцевий стани електрона визначаються такими наборами квантових чисел: n, ℓ, m та n', ℓ', m' . Тому надалі під символами a і b будемо розуміти, відповідно саме ці два набори.

В тому випадку, коли довжина хвилі випромінюваного світла набагато більша розміра атома, можна, ґрунтуючись на аналогії з класичною фізикою, вважати, що інтенсивність випромінювання атома визначається, як і для радіоантени, скалярним добутком його дипольного моменту на вектор поляризації світла. Такі переходи називають *дипольними* або *$E1$ переходами*.

Єдина відмінність полягає в тому, що при розгляді переходів в атомі слід розглядати не дипольний момент, а його матричний елемент між станами a і b

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{a \rightarrow b} &= \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{d}_{a \rightarrow b} = e \int \Psi_b^*(\mathbf{r}, t) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} \Psi_a(\mathbf{r}, t) d^3r = \\ &= e \exp(-i\omega_{a \rightarrow b} t) \int \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} \psi_b^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) d^3r, \end{aligned} \quad (9.12)$$

де $\boldsymbol{\varepsilon}$ — вектор поляризації світла, $\Psi_{a,b}(\mathbf{r}, t)$ — хвильові функції електрона, а

$$\omega_{a \rightarrow b} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}.$$

У випадку, коли $E_a > E_b$, має місце перехід з випромінюванням кванта світла з частотою $\omega_{a \rightarrow b}$. У випадку, коли $E_a < E_b$, має місце перехід з поглинання кванта світла з частотою $\omega_{b \rightarrow a}$. Причому ймовірність переходу пропорційна $|\mathcal{M}_{a \rightarrow b}|^2$. Тому для того щоб встановити правила відбору потрібно з'ясувати умови, при яких матричний елемент (9.12) відмінний від нуля.

Вектор $\boldsymbol{\varepsilon}$ обираємо в залежності від того, яку має поляризацію світло:

1. *лінійна поляризація*: в цьому випадку обираємо $\boldsymbol{\varepsilon}_{\parallel} = (0, 0, 1)$; світло розповсюджується в площині (x, y) .
2. *кругові поляризації*: в цьому випадку обираємо $\boldsymbol{\varepsilon}_{\pm} = 1/\sqrt{2}(1, \pm i, 0)$; світло розповсюджується вздовж OZ -осі.

Запишемо інтеграл (9.12) в сферичних координатах. У випадку лінійної поляризації маємо

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{a \rightarrow b} = & e \int_0^\infty dr \phi_{n'\ell'}^*(r) \phi_{n\ell}(r) r^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \times \\ & \times \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos \theta Y_{\ell'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (9.13)$$

де $\phi_{n'\ell'}(r)$ та $\phi_{n\ell}(r)$ — радіальні хвильові функції кінцевого та початкового станів. Підставляючи в (9.13) явний вигляд сферичних функцій і інтегруючи по $d\varphi$ отримаємо

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{a \rightarrow b} = & A_{n'\ell'n\ell}^{mm'} \int_{-1}^1 dz z P_{\ell'}^{m'}(z) P_\ell^m(z) \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m-m')\varphi} = \\ = & 2\pi \delta_{mm'} A_{n'\ell'n\ell}^{mm'} \int_{-1}^1 dz z P_{\ell'}^m(z) P_\ell^m(z), \end{aligned} \quad (9.14)$$

де $z \equiv \cos \theta$ і

$$\begin{aligned} A_{n'\ell'n\ell}^{mm'} = & \frac{e}{4\pi} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)(\ell-m)! (\ell'-m')!}{(\ell+m)! (\ell'+m')!}} \times \\ & \times \int_0^\infty dr r^3 \phi_{n'\ell'}^*(r) \phi_{\ell m}(r). \end{aligned} \quad (9.15)$$

(9.14) дає правило відбору по магнітному квантовому числу для виромінювання та поглинання світла з лінійною поляризацією:

$$m' = m.$$

Коефіцієнт (9.15) визначає інтенсивність переходу і зараз не представляє інтересу. Важливо лише те, що він відмінний від нуля для будь-яких значень головних квантових чисел і тому по n правила відбору відсутні.

Проаналізуємо тепер в (9.14) інтеграл по dz . З теорії приєднаних функцій Лежандра відомо, що (див. Додаток А.3)

$$z P_\ell^m(z) = \frac{1}{2\ell+1} [(\ell-m+1) P_{\ell+1}^m(z) + (\ell+m) P_{\ell-1}^m(z)]. \quad (9.16)$$

Користуючись (9.16) і умовою ортогональності приєднаних функцій Лежандра (див. Додаток А.3)

$$\int_{-1}^1 dz P_\ell^m(z) P_{\ell'}^m(z) = \frac{(\ell+m)!}{(\ell+\frac{1}{2})(\ell-m)!} \delta_{\ell\ell'}$$

відразу отримуємо правило відбору по орбітальному квантовому числу

$$\ell' = \ell \pm 1.$$

Тепер розглянемо випадок кругової поляризації. Маємо:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{a \rightarrow b} = & \sqrt{\frac{1}{2}} A_{n'\ell'n\ell}^{mm'} \int_{-1}^1 dz \sqrt{1-z^2} P_{\ell'}^{m'}(z) P_\ell^m(z) \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m-m'\pm 1)\varphi} = \\ = & \sqrt{2} \pi \delta_{m\pm 1, m'} A_{n'\ell'n\ell}^{mm'} \int_{-1}^1 dz \sqrt{1-z^2} P_{\ell'}^{m'}(z) P_\ell^m(z). \end{aligned} \quad (9.17)$$

Отже, отримуємо наступне правило відбору для магнітного квантового числа для вимірювання та поглинання світла з круговою поляризацією

$$m' = m \mp 1.$$

Для того, щоб обчислити інтеграл по dz скористуємось наступною властивістю приєднаних функцій Лежандра

$$\sqrt{1-z^2}P_\ell^{m-1}(z) = \frac{1}{2\ell+1}[P_{\ell+1}^m(z) - P_{\ell-1}^m(z)]. \quad (9.18)$$

Підставляючи (9.18) в (9.17) одержимо

$$\ell' = \ell \pm 1.$$

В зв'язку з тим, що орбітальні квантові числа атома відрізняються на одиницю, на основі (7.29) виходить, що парність станів змінює знак.

На рис. 9.2 дипольні переходи між найнижчими термами в атомі водню позначені тонкими лініями. Слід зауважити, що правила відбору по орбітальному моменту забороняють дипольні переходи з стану $2s$ в стан з меншою енергією $1s$. Тому стан $2s$ є метастабільним. Час життя атома водню в цьому стані складає макроскопічну величину, $\tau_{2s} = 0,1212$ с. Для порівняння, час життя стану $2p$ на 8 порядків менший, $\tau_{2p} = 1,596 \times 10^{-9}$ с.

9.4.2 Інші типи переходів

Сформульовані вище правила відбору не є строгими. Тому, якщо між деякими станами атома $E1$ переходи заборонені, то слід розглядати інші переходи. Проте виявляється, що їх ймовірність на багато порядків менша, ніж ймовірність $E1$ переходів.

Наступними по інтенсивності переходам за $E1$ є переходи, які пов'язані з взаємодією квадрупольного та магнітного моментів атома з електромагнітною хвилею. Тому їх називають, відповідно, *дипольними* (або $E2$) та *магнітними* (або $M1$) переходами.

У випадку $E2$ переходів матричний елемент переходу $\mathcal{M}_{a \rightarrow b}$ буде

$$\mathcal{M}_{a \rightarrow b} \sim e \int \Psi_b^*(\mathbf{r}, t) r_i r_j \Psi_a(\mathbf{r}, t) d^3r, \quad \text{де } i \neq j,$$

а у випадку $M1$ переходів

$$\mathcal{M}_{a \rightarrow b} \sim e \int \Psi_b^*(\mathbf{r}, t) \hat{L}_i \Psi_a(\mathbf{r}, t) d^3r.$$

Розглянемо магнітні переходи. Використовуючи той факт, що оператор \hat{L}_i в сферичній системі координат не залежить від r зразу одержимо правило відбору по головному квантовому числу:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{a \rightarrow b} &\sim e \int_0^\infty dr r^2 \phi_{n'\ell'}(r) \phi_{n\ell}(r) \int_0^{2\pi} d\varphi \times \\ &\times \int_{-1}^1 d \cos \theta Y_{\ell'm'}^*(\theta, \varphi) \hat{L}_i Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \sim \delta_{n'n} \langle \ell' m' | \hat{L}_i | \ell m \rangle, \end{aligned}$$

де використано наступне позначення

$$\langle \ell' m' | \widehat{L}_i | \ell m \rangle \equiv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d \cos \theta Y_{\ell' m'}^*(\theta, \varphi) \widehat{L}_i Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (9.19)$$

Раніше було показано, що оператор \widehat{L}_i діючи на сферичну функцію не змінює орбітальний момент (розд. 7.1.3). Це означає, що матричний елемент (9.19) пропорційний $\delta_{\ell' \ell}$.

Тепер слід розглянути правило відбору по магнітному квантовому числу. У випадку, коли в (9.19) $i = z$ цей матричний елемент пропорційний $\delta_{m' m}$, тобто ніякого переходу немає. Проте, якщо $i = x$ або y , можна розглянути лінійно незалежні комбінації $\widehat{L}_{\pm} = \widehat{L}_x \pm i \widehat{L}_y$. Використовуючи властивість (7.20) цих операторів одержимо, що

$$\langle \ell' m' | \widehat{L}_{\pm} | \ell m \rangle \sim \delta_{\ell' \ell} \delta_{m', m \mp 1}$$

тобто правила відбору $M1$ переходів наступні:

$$\Delta n = 0, \quad \Delta \ell = 0, \quad \Delta m = \pm 1.$$

Звичайно, якщо електрон знаходиться в центрально-симетричному полі, то при однакових n та ℓ має місце виродження енергетичних станів атома по магнітному квантовому числу і такі переходи відбуваються без випромінювання або поглинання світла. Проте, якщо атом знаходиться у зовнішньому магнітному полі, то виродження знімається (це явище відомо як ефект Зеемана і буде докладно розглянуто далі в розд. 15.2) і виникає можливість переходів з поглинанням або випромінювання електромагнітної хвилі.

Потрібно відмітити, що проведений аналіз магнітних переходів був зроблений без врахування спіна. Виявляється, що спін дає важливий внесок в такі переходи, проте аналіз таких ефектів виходить за рамки нашого курсу.

9.5 Релятивістські ефекти в атомі водню

9.5.1 Тонка структура атомних спектрів

Скурпульозні дослідження атомних спектрів показали, що, як правило, кожна лінія спектру має складну структуру і являє собою сукупність декількох ліній, які лежать дуже близько одна від одної. Така структура носить назву *тонкої структури спектрів*, сукупність ліній називають *мультиплетом*, а число окремих ліній в мультиплеті — *мультиплетністю*. У випадку, коли в мультиплет входить одна лінія, говорять про синглетну лінію, мультиплет, який складається з двох ліній, називають дублетом, якщо мультиплетність дорівнює трьом — триплетом і т.д. Окремі лінії мультиплету називають *компонентами мультиплету*.

Характерним прикладом може бути так звана D -лінія, найбільш яскрава лінія головної серії натрія (докладно про класифікацію спектрів лужних металів буде сказано далі в розд. 12.4). Вона насправді представляє собою дублет, тобто складається з двох ліній, які позначають D_1 та D_2 , з довжинами хвиль $\lambda_1 = 5889,953 \text{ \AA}$ та $\lambda_2 = 5885,930 \text{ \AA}$. Отже, порядок тонкого розщеплення для D -лінії натрія складає 0,1% від її довжини хвилі.

Схожа картина має місце для головної серії усіх лужних металів. Єдина відмінність полягає в тому, що відстань між компонентами дублету різко зростає при збільшенні атомного номера елемента.

Інші серії лужних металів також мають складну структуру. Так для різкої серії натрія має місце «складний дублет», дві яскраві лінії доповнює слабкий супутник.

9.5.2 Спін-орбітальна взаємодія

Виявляється, що тонка структура атомних спектрів пов'язана, перш за все, з взаємодією між орбітальним моментом електрона та його спіном. В результаті спін-орбітальної взаємодії виникає кореляція між напрямком орбітального та спінового моментів і обидва моменти додаються утворюючи один повний механічний момент, який далі будемо позначати \mathbf{j} :

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}. \quad (9.20)$$

З'ясуємо, які значення приймають \mathbf{j}^2 та j_z . По аналогії з (7.21) для модуля моменту \mathbf{j} можна написати

$$|\mathbf{j}| = \hbar \sqrt{j(j+1)},$$

а його проекція приймає одне з наступних значень

$$j_z = \hbar m_j, \quad \text{де} \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j.$$

Будемо називати m_j повним магнітним квантовим числом.

З (9.20) випливає, що z -проекція повного моменту є сумою z -проекцій орбітального та спінового моментів:

$$j_z = \hbar (m_\ell + m_s) \quad \text{або} \quad m_j = m_\ell + m_s,$$

де m_ℓ та m_s орбітальне та спінове магнітні квантові числа; m_ℓ приймає одне із значень $-\ell, -\ell+1, \dots, \ell$, а m_s одне із двох значень $-\frac{1}{2}$ та $+\frac{1}{2}$. Тому при заданому m_ℓ проекція m_j може мати одне з двох значень

$$m_j = m_\ell - \frac{1}{2} \quad \text{або} \quad m_j = m_\ell + \frac{1}{2}.$$

Відповідно величина j приймає такі значення:

$$\begin{aligned} j &= \ell \pm \frac{1}{2}, & \text{при} & \quad \ell \neq 0, \\ j &= \frac{1}{2}, & \text{при} & \quad \ell = 0. \end{aligned} \quad (9.21)$$

В класичній механіці додавання двох моментів відбувається по правилу паралелограма. Так само повинні додаватися моменти в квантовій механіці, за виключенням тією обставини, що «кути» між моментами \mathbf{l} та \mathbf{s} не можуть бути довільними. Спін-орбітальна взаємодія викликає зміну, як орієнтації спіну, так і орбітального моменту, проте вона не може привести до зміни напрямку сумарного моменту \mathbf{j} . Це означає, що відбувається прецесія орбітального та спінового моментів навколо моменту \mathbf{j} , рис. 9.6.

Неважко знайти кут між орбітальним та спіновим моментами (звичайно, при умові, що $\ell \neq 0$). Для цього піднесемо до квадрату праву та ліву частини (9.20):

$$\mathbf{j}^2 = \mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2 + 2\sqrt{\mathbf{l}^2\mathbf{s}^2} \cos \varphi.$$

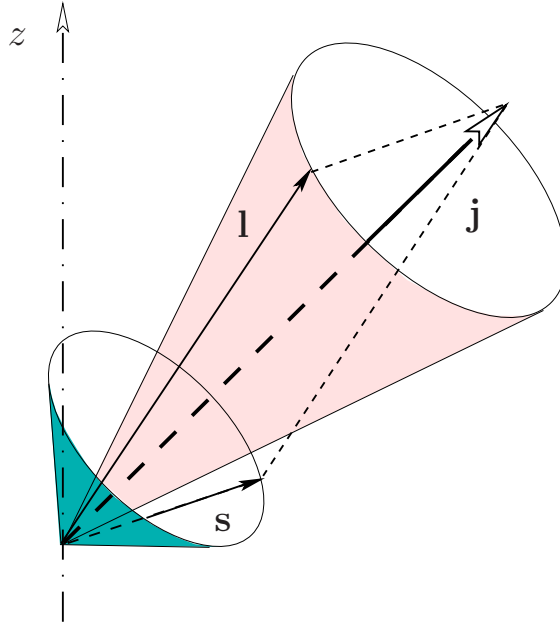


Рис. 9.6. Додавання орбітального та спінового моментів

Підставляючи сюди власні значення \mathbf{j}^2 , \mathbf{l}^2 та \mathbf{s}^2 одержимо

$$\cos \varphi = \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\sqrt{j(j+1)s(s+1)}}.$$

З рис. 9.6 очевидно, що при фіксованому значенні m_j орбітальний та спіновий моменти не мають певного значення z -проекції, проте їх сума є величиною сталою. Іншими словами, стан з певними значеннями j , m_j , ℓ та $s = \frac{1}{2}$ (будемо його позначати $|l s j m_j\rangle^3$) є суперпозицією станів з різними значеннями m_ℓ та m_s :

$$|\ell \frac{1}{2} j m_j\rangle = c_1 |\ell, m_j - \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle + c_2 |\ell, m_j + \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle,$$

де $|\ell m_\ell\rangle$ та $|\frac{1}{2} m_s\rangle$ — орбітальна та спінова хвильові функції (в позначеннях Дірака), а дійсні коефіцієнти c_1 та c_2 називають коефіцієнтами Клебша-Гордана.

Звичайно, для ортонормованості хвильової функції $|\ell \frac{1}{2} j m_j\rangle$ на коефіцієнти c_1 та c_2 потрібно наложити умову

$$c_1^2 + c_2^2 = 1.$$

Той факт, що при фіксованому значенні m_j орбітальний та спіновий моменти не мають певного значення z -проекції математично виражається в тому, що оператор $\hat{\mathbf{j}}^2$

³Зараз нам немає потреби знати явний вираз для хвильової функції, нас цікавлять лише квантові числа відповідних станів. Тому ми використовуємо символічне позначення Дірака $|l s j m_j\rangle$ (його називають «кет-вектор») для хвильової функції, яка відповідає квантовим числам ℓ , s , j , m_j . Спряжена хвильова функція позначається $\langle l s j m_j|$ і носить назву «бра-вектора». В цих позначеннях умова нормування записується як символічний скалярний добуток $\langle \ell' s' j' m'_j | l s j m_j \rangle = \delta_{\ell' \ell} \delta_{s' s} \delta_{j' j} \delta_{m'_j m_j}$. Слова *бра* та *кет* утворюються від умовного розрізання англійського слова bracket (брати в дужки): *bracket*.

не комутує з операторами $\widehat{\ell}_z$ та \widehat{s}_z . Покажемо це для орбітального моменту. Користуючись тим, що оператори $\widehat{\mathbf{l}}$ та $\widehat{\mathbf{s}}$ комутують між собою, а також, що $\widehat{\mathbf{l}}^2$ комутує з $\widehat{\ell}_z$, одержимо

$$\begin{aligned} [\widehat{\mathbf{j}}^2, \widehat{\ell}_z] &= [\widehat{\mathbf{l}}^2 + \widehat{\mathbf{s}}^2 + 2\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}, \widehat{\ell}_z] = 2[\widehat{\mathbf{l}} \cdot \widehat{\mathbf{s}}, \widehat{\ell}_z] = \\ &= 2\left([\widehat{\ell}_x, \widehat{\ell}_z] \widehat{s}_x + [\widehat{\ell}_y, \widehat{\ell}_z] \widehat{s}_y\right). \end{aligned}$$

Приймаючи до уваги комутаційні співвідношення $[\widehat{\ell}_i, \widehat{\ell}_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{i,j,k} \widehat{\ell}_k$ одержимо

$$[\widehat{\mathbf{j}}^2, \widehat{\ell}_z] = 2i\hbar \left(-\widehat{\ell}_y \widehat{s}_x + \widehat{\ell}_x \widehat{s}_y\right) \neq 0. \quad (9.22)$$

Аналогічний результат має місце для комутатора з \widehat{s}_z :

$$[\widehat{\mathbf{j}}^2, \widehat{s}_z] = 2i\hbar \left(-\widehat{\ell}_x \widehat{s}_y + \widehat{\ell}_y \widehat{s}_x\right) \neq 0. \quad (9.23)$$

Звичайно, з (9.22) та (9.23) випливає очікуваний результат:

$$[\widehat{\mathbf{j}}^2, \widehat{\ell}_z + \widehat{s}_z] = [\widehat{\mathbf{j}}^2, \widehat{j}_z] = 0.$$

Таким чином виходить, що електрон в атомі характеризується такими квантовими числами: j , ℓ , $s = \frac{1}{2}$ та m_j . Орбітальне квантове число ℓ завжди ціле і тому, згідно з (9.21), j завжди напівціле.

Для того, щоб більш повно характеризувати стан електрона в атомі, потрібно доповнити позначення, які були зроблені в попередньому розділі. А саме, латинські літери (s , p , d , f , ...) так і будуть означати орбітальне квантове число. Проте справа знизу ставлять j . Наприклад, $1s_{\frac{1}{2}}$ означає, що електрон має головне квантове число $n = 1$, його орбітальне квантове число $\ell = 0$, а $j = \frac{1}{2}$; $2p_{\frac{3}{2}}$ — стан, у якого $n = 2$, $\ell = 1$ та $j = \frac{3}{2}$.

Строга теорія спіно-орбітальної взаємодії виходить з релятивістського рівняння Дірака для електрона і тому спіно-орбітальна взаємодія є чисто релятивістським ефектом. Проте можна її розглянути виходячи з деяких якісних міркувань. Що зараз і зробимо.

Розглянемо електрон, в електричному полі ядра заряду Ze . За визначенням його спіно-орбітальна взаємодія дорівнює скалярному добутку

$$\Delta \widehat{H}_{s\ell} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_\ell,$$

де $\boldsymbol{\mu}_s$ — магнітний момент спіну, а \mathbf{B}_ℓ — магнітне поле створене орбітальним рухом електрона. Для визначення останнього перейдемо до системи координат, в якій електрон покоїться, а ядро рухається із швидкістю чисельно рівній швидкості електрона v , але протилежно направленою (будеми називати таку систему системою електрона). У ній, відповідно до закону Біо-Савара-Лапласа, ядро створює магнітне поле

$$\mathbf{B} = -\frac{Ze}{cr^3}[\mathbf{v} \times \mathbf{r}] = \frac{Ze}{M_e cr^3} \mathbf{l}.$$

В результаті в системі електрона спіно-орбітальна поправка до гамільтоніану буде

$$\Delta H_{\ell s}^{\text{сист. ел.}} = \frac{Ze^2}{M_e^2 c^2 r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}.$$

Тут було використано, що $\boldsymbol{\mu}_s = \frac{e}{M_e c} \mathbf{s}$.

Як показав Л. Томас і декілька пізніше Я.І. Френкель при переході до системи координат пов'язаною з нерухомим ядром цей вираз, відповідно до перетворення Лоренца, змінюється. В результаті з'являється додатковий множник $\frac{1}{2}$ і для спіно-орбітальної поправки до гамільтоніану одержимо такий вираз

$$\Delta \hat{H}_{\ell s} = \frac{2\mu_B^2 Z}{\hbar^2 r^3} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}. \quad (9.24)$$

Величина (9.24) є малою поправкою і приводить до невеликих зсувів відповідних енергетичних рівнів. Тому для розрахунку останніх можна скористатись теорією збурень в першому порядку (див. розд. 6.1):

$$\Delta E_{\ell s} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \Delta \hat{H}_{\ell s} \psi(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (9.25)$$

Хвильові функції $\psi(\mathbf{r})$ є власними функціями операторів квадрата спіна \mathbf{s}^2 , квадрата орбітального моменту \mathbf{l}^2 , квадрата повного моменту \mathbf{j}^2 і z -проекції повного моменту j_z і тому вони характеризуються квантовими числами n , ℓ , j та m_j :

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{n\ell s j m_j}(\mathbf{r}).$$

Незбурений гамільтоніан не містить спінових змінних і допускає розділення кутових (θ і φ) і радіальної (r) змінних. Тому хвильову функцію $\psi_{n\ell s j m_j}(\mathbf{r})$ можна представити у вигляді

$$\psi_{n\ell s j m_j}(\mathbf{r}) = \chi_{\ell s j m_j}(\theta, \varphi) \phi_{n\ell}(r), \quad (9.26)$$

де $\phi_{n\ell}(r)$ — орбітальна хвильова функція. Підставляючи (9.26) в (9.25) одержимо

$$\begin{aligned} \Delta E_{\ell s} &= \frac{2\mu_B^2 Z}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{dr}{r} \phi_{n\ell}^2(r) \times \\ &\times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \chi_{\ell s j m_j}^*(\theta, \varphi) \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \chi_{\ell s j m_j}(\theta, \varphi). \end{aligned}$$

Використовуючи $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$, запишемо оператор $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ у вигляді

$$\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2).$$

Приймаючи до уваги умову ортонормованості функцій $\chi_{\ell s j m_j}(\theta, \varphi)$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \chi_{\ell' s' j' m'_j}^*(\theta, \varphi) \chi_{\ell s j m_j}(\theta, \varphi) = \delta_{\ell' \ell} \delta_{j' j} \delta_{m'_j m_j}$$

одержимо

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \chi_{\ell s j m_j}^*(\theta, \varphi) \hat{\mathbf{1}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \chi_{\ell s j m_j}(\theta, \varphi) = \\ & = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] \end{aligned}$$

та

$$\Delta E_{\ell s} = \mu_B^2 Z [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] \int_0^\infty \frac{dr}{r} \phi_{n\ell}^2(r). \quad (9.27)$$

В якості радіальної хвильової функції $\phi_{n\ell}(r)$ візьмемо хвильові функції воднеподібного атома. Інтеграл в (9.27) обчислюється точно

$$\int_0^\infty \frac{dr}{r} \phi_{n\ell}^2(r) = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)},$$

де a_0 — боровський радіус. Підставляючи цей результат в (9.27) і виконуючи нескладні перетворення отримаємо у випадку, коли $\ell \neq 0$

$$\Delta E_{\ell s} = \frac{Z^4 e^2 M_e \alpha^2}{4a_0 n^3 (\ell + \frac{1}{2})} \times \begin{cases} \frac{1}{\ell + 1}, & \text{якщо } j = \ell + \frac{1}{2}, \\ -\frac{1}{\ell}, & \text{якщо } j = \ell - \frac{1}{2}, \end{cases}$$

де

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

Константа α називається *сталюю тонкої структури*.

У випадку, коли електрон знаходиться в s стані спіно-орбітальна поправка, очевидно, дорівнює нулю.

9.5.3 Інші релятивістські поправки

Існують також інші релятивістські поправки, які мають той самий порядок малості в розкладі по константі α . З цією метою розглянемо спочатку релятивістський вираз для класичного гамільтоніана електрона

$$H = \sqrt{M_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2} - M_e c^2 + U(r).$$

Вважаючи величину $\frac{\mathbf{p}^2}{M_e^2 c^2} = \left(\frac{v}{c}\right)^2$ малою розкладемо корінь в ряд і обмежимося першими трьома його членами (це так зване квазірелятивістське наближення):

$$H \approx \frac{\mathbf{p}^2}{2M_e} - \frac{\mathbf{p}^4}{8M_e^2 c^2} + U(r). \quad (9.28)$$

Квантовий квазірелятивістський гамільтоніан одержимо заміною в (9.28) імпульса \mathbf{p} на оператор імпульсу $\hat{\mathbf{p}}$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M_e} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8M_e^2 c^2} + U(r)$$

і стаціонарне рівняння Шрьодінгера прийме вигляд

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Знову розглянемо релятивістську поправку по теорії збурень вважаючи незбуреним гамільтоніаном $\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U(r)$. Тоді релятивістська поправка ΔE_1 , пов'язана з релятивістською залежністю маси від швидкості, буде

$$\Delta E_1 = - \int \psi_{nlsjm_j}^*(\mathbf{r}) \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8M^3c^2} \psi_{nlsjm_j}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (9.29)$$

де $\psi_{nlsjm_j}(\mathbf{r})$ — власна функція оператора \hat{H}_0 . В зв'язку з тим, що оператор $\hat{\mathbf{p}}^2$ комутує з потенціалом $U(r)$, можна вираз (9.29) переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= - \frac{1}{2M_e c^2} \int \psi_{nlsjm_j}^*(\mathbf{r}) [E_{nl}^{(0)} - U(r)]^2 \psi_{nlsjm_j}(\mathbf{r}) d^3r = \\ &= - \frac{1}{2M_e c^2} \int_0^\infty \phi_{nl}^2(r) [E_{nl}^{(0)} - U(r)]^2 r^2 dr. \end{aligned}$$

У випадку воднеподібних атомів інтеграл береться точно:

$$\Delta E_1 = - \frac{e^2 Z^2}{2n^2 a_0} \times \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{\ell + \frac{1}{2}} \right).$$

Проте цим не вичерпуються усі релятивістські поправки. Ще є так звана *поправка Дарвіна*:

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \times \frac{\alpha^2 Z^2 \phi_{nl}^2(r=0)}{8a_0} = \\ &= \begin{cases} 0, & \text{якщо } \ell \neq 0, \\ \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \times \frac{\alpha^2 Z^2}{n}, & \text{якщо } \ell = 0. \end{cases} \end{aligned}$$

Фізична інтерпретація цієї поправки пов'язана з квантовомеханічним тремтінням електрона, яке відбувається на відстанях порядку комптонівської довжини хвилі електрона $\delta r \sim \frac{\hbar}{M_e c}$. В цьому випадку електрон взаємодіє з розмазаним кулонівським полем. Для грубої оцінки такого ефекту можна розглянути усереднене значення відхилення поля на таких відстанях [7]

$$\begin{aligned} \langle \delta V \rangle &\approx \langle V(r + \delta r) \rangle - \langle V(r) \rangle = \\ &= \langle \delta \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle \delta r_i \delta r_j \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right\rangle. \end{aligned}$$

Після усереднення перший член дає нуль, а другий буде пропорційний

$$\begin{aligned} \langle \delta V \rangle (\delta r)^2 \Delta V &\sim \left(\frac{\hbar}{M_e c} \right)^2 \Delta V \sim \\ &\sim 4\pi \delta(\mathbf{r}) Z e^2 \left(\frac{\hbar}{M_e c} \right)^2. \end{aligned}$$

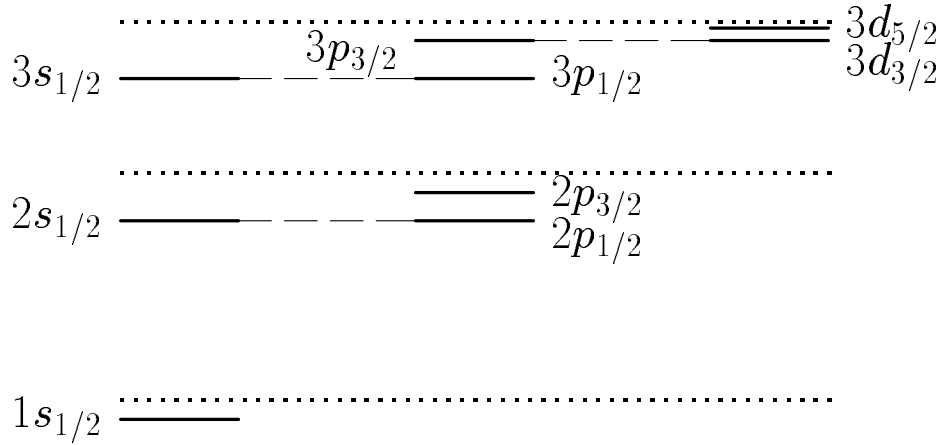


Рис. 9.7. Схема тонкого розщеплення енергетичних рівнів атома водню для $n = 1, 2$ і 3 . Штрих-пунктирні лінії вказують розташування нерозщеплених рівнів. Схема виконана без збереження масштабу

Тут було використано відому рівність

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

Усереднюючи цей вираз по хвильовій функції одержимо, що поправка пропорційна $\delta_{\ell 0} \phi_{n\ell}^2|_{r=0}$.

Сумуючи усі розглянуті вище релятивістські поправки отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{ls} + \Delta E_1 + \Delta E_2 = \\ &= \frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \times \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right). \end{aligned} \quad (9.30)$$

Отже, поправка (9.30) залежить від n і j , але не залежить від орбітального квантового числа ℓ . Тому компоненти мультиплету, з однаковими значеннями n і j , але з різними ℓ , матимуть однакову енергію. Розглянемо два приклади. У випадку $n = 2$ маємо триплет з компонентами $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ і $2p_{3/2}$. При цьому стани $2s_{1/2}$ і $2p_{1/2}$ мають однакове $j = \frac{1}{2}$ і тому мають однакові енергії. У випадку $n = 3$ маємо п'ять компонент $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ і $3d_{5/2}$; серед них стани $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$ і $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ вироджені (рис. 9.7).

Величина розщеплення між рівнями $j + 1$ та j дається формулою

$$\delta_{j,j+1} = \Delta_{n,j+1} - \Delta_{n,j} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3(j + \frac{1}{2})(j + \frac{3}{2})}.$$

Для $n = 2$ ця величина складає

$$\begin{aligned} \text{для водню} \quad \delta_{1/2,3/2} &= \frac{R\alpha^2}{16} = 0,366 \text{ см}^{-1}, \\ \text{для He}^+ \quad \delta_{1/2,3/2} &= R\alpha^2 = 5,86 \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (9.31)$$

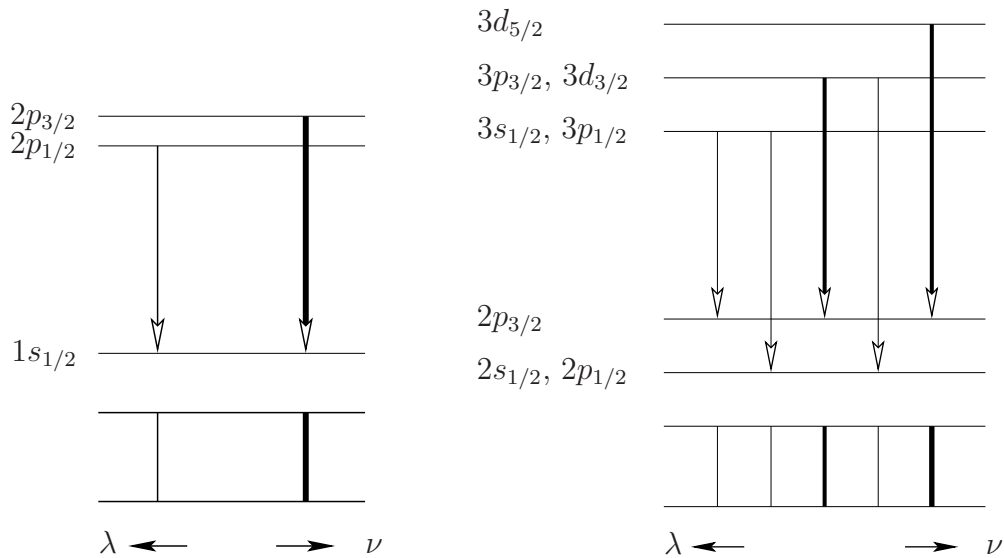


Рис. 9.8. Тонке розщеплення L_α (ліворуч) та H_α (праворуч) ліній в воднеподібних атомах

Ця величина дуже мала порівнянно з переходами між станами з різним значення n . Так для H_α лінії серії Бальмера (перехід $n = 3 \rightarrow n = 2$) $\lambda = 6\,563 \text{ \AA}$ або в хвильових числах $15\,234 \text{ см}^{-1}$. Отже, величина тонкого розщеплення складає величину порядку $\frac{1}{40\,000}$.

З (9.31) видно, що величина спин-орбітального розщеплення обернено пропорційна n^3 і тому швидко зменшується із зростанням головного квантового числа. Також з (9.30) випливає, що розщеплення пропорційне Z^4 . Тому експериментально його простіше вивчати для воднеподібних атомів, ніж для атому водню.

Для того, щоб встановити компоненти тонкої структури потрібно доповнити правила відбору по $\Delta\ell$ (див. розд. 9.4.1) правилами відбору по Δj . В загальному випадку вони є ніщо інше, як закон збереження моменту кількості руху:

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad \text{переходи } 0 \rightarrow 0 \text{ заборонені.}$$

На рис. 9.7 тонкими лініями вказані дозволені переходи тонкого розщеплення в L_α та H_α лініях воднеподібних атомів. Розглянемо більш докладно тонке розщеплення цих ліній, рис. 9.8.

Правила відбору дозволяють переходи з обох $2p$ -рівнів на $1s$ -рівень. Тому L_α лінія являється дублетом. Перехід $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ виявляється більш інтенсивним. Тому відповідна лінія є більш яскравою. Аналогічну структуру мають усі інші лінії серії Лаймана.

Тепер розглянемо розщеплення спектральної лінії H_α . Правила відбору дозволяють 7 переходів:

$$\begin{aligned} 3p_{1/2} &\rightarrow 2s_{1/2}, & 3p_{3/2} &\rightarrow 2s_{1/2}, & 3s_{1/2} &\rightarrow 2p_{1/2}, & 3d_{3/2} &\rightarrow 2p_{1/2}, \\ 3s_{1/2} &\rightarrow 2p_{3/2}, & 3d_{3/2} &\rightarrow 2p_{3/2}, & 3d_{5/2} &\rightarrow 2p_{3/2}. \end{aligned}$$

Спектральні лінії двох пар цих переходів, $(3p_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2}, 3s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2})$ та $(3p_{3/2} \rightarrow 2s_{1/2}, 3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2})$, зливаються і тому H_α лінія, як і інші лінії серії Бальмера, розщеплюється на п'ять ліній.

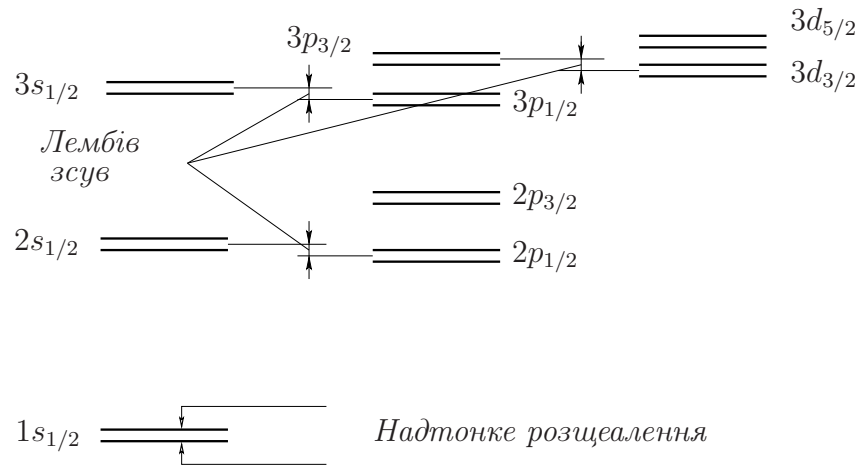


Рис. 9.9. Схема надтонкого розщеплення та лембів зсув енергетичних рівнів для $n=1, 2$ і 3 у воднеподібному атомі з $I = 1/2$. Схему виконано без збереження масштабу

9.5.4 Надтонке розщеплення

Отриманий вище спектр енергетичних рівнів атома водню з урахуванням тонкого розщеплення якісно узгоджується з дослідом. Проте спостерігаються і деякі відмінності від нього. Першою особливістю є те, що усі рівні (для звичайного атома водню) виявляються подвійними. Це явище називається *надтонким розщепленням*. Воно пов'язано з взаємодією магнітного моменту ядра з магнітним моментом електрона.

Якщо ядро атома має ненульовий спін \mathbf{I} , то воно має також магнітний момент

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_I \mu_N \mathbf{I},$$

де g_i — фактор Ланде для ядра, а μ_N — ядерний магнетон. В результаті гамільтоніан надтонкої взаємодії буде

$$\hat{H}_{\text{н.т.}} = A \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}},$$

де $\hat{\mathbf{J}}$ — повний електронний момент атома⁴. Скалярний добуток $\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}$ легко переписати у вигляді

$$\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{F}}^2 - \hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{J}}^2 \right),$$

де $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{J}}$ — повний механічний момент атома. Тому зсув енергетичного рівня за рахунок надтонкої взаємодії буде

$$\Delta E_{\text{н.т.}} = \frac{1}{2} \langle A \rangle [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)].$$

Для звичайного атома водню спін ядра I рівний $\frac{1}{2}$ (у одиницях \hbar), а $J = j$. Тому F приймає два значення, $F = j + \frac{1}{2}$ і $F = j - \frac{1}{2}$. Отже, кожен рівень розщеплюється на два підрівня.

⁴В атомній фізиці великі літери \mathbf{J} , \mathbf{L} та \mathbf{S} прийнято використовувати для позначення суми відповідних моментів усіх електронів атома, в той час як малі літери \mathbf{j} , \mathbf{l} та \mathbf{s} використовують для позначень моментів окремого електрона. У разі воднеподібних атомів ці величини співпадають і тому досі ми не робили різниці між ними.

Для дейтерія спин $I = 1$, тому

$$F = \begin{cases} 1/2, 3/2, & \text{при } j = 1/2, \\ J - 1, J, J + 1, & \text{при } j > 1/2. \end{cases}$$

Отже, в дейтерії, при $j = 1/2$ рівні розщеплюються на два, а при $j > 1/2$ — на три підрівня.

У зв'язку з тим, що магнітний момент протона по порядку величини в 1000 разів менше, ніж магнітний момент електрона, надтонке розщеплення виявляється приблизно в стільки ж раз слабшим тонкого.

9.5.5 Лембів зсув

Друга особливість спектру пов'язана з так званим *зсувом Лемба*. У 1947 г. точні дослідження структури спектру водню, проведені В. Лембом та Р. Різерфордом, показали наявність зсуву рівня $2p_{1/2}$ відносно $2s_{1/2}$. Експериментальне значення величини лембового зсуву (у одиницях частоти) рівне $\Delta\nu = \Delta E_{\text{Лемб}}/h = 1057,86(2)$ МГц. Ще до експерименту Лемба і Різерфорда було висловлено припущення про існування цього ефекту, але тоді точність експерименту була недостатня, щоб підтвердити його існування.

На рис. 9.9 приведено остаточну схему рівнів з $n \leq 3$ воднеподібного атома з $I = 1/2$, яка враховує тонке та надтонке розщеплення і зсув Лемба.

Лембів зсув пояснюється в рамках квантової електродинаміки, як ефект взаємодії електрона з флюктуаціями електромагнітного поля. В результаті радіус орбіти електрона змінюється на δr , а, значить, і кулонівська взаємодія електрона з ядром збільшується:

$$E_{\text{кул.}} \rightarrow E'_{\text{кул.}} = - \left\langle \frac{Ze^2}{r + \delta r} \right\rangle.$$

Для s станів величина лембового зсуву дорівнює

$$\Delta E_{\text{Лемб}} = \alpha^5 M_e c^2 \frac{k(n, 0)}{4n^3},$$

де $k(n, 0)$ приблизно дорівнює 13 трохи змінюючись з n . Для станів з $\ell \neq 0$

$$\Delta E_{\text{Лемб}} = \alpha^5 M_e c^2 \frac{1}{4n^3} \left[k(n, \ell) \pm \frac{1}{\pi(j + 1/2)(\ell + 1/2)} \right],$$

де $j = \ell \pm 1/2$, а $k(n, \ell) < 0,05$.

Інший важливий ефект, який має місце в квантовій електродинаміці, поляризація вакуума, дає незначний внесок в лембів зсув в порівнянні з внеском від флюктуацій електромагнітного поля.

Теоретичні оцінки величини лембового зсуву в спектрах водню і воднеподібних атомів знаходяться в блискучій згоді з експериментом. Це, у свою чергу, підтверджує правильність основних положень квантової електродинаміки, зокрема, її висновку про складну структуру вакууму.

В важких воднеподібних атомах величина лембового зсуву набагато більша. Так в Центрі дослідження важких іонів імені Гельмгольца (Дармштадт, Німеччина) в 2005 р. були проведені виміри лембового зсуву основного стану воднеподібного атома урану U^{91+} . Одержана величина зсуву $460,2 \pm 4,6$ еВ знаходиться у згоді з передбаченнями квантової електродинаміки.

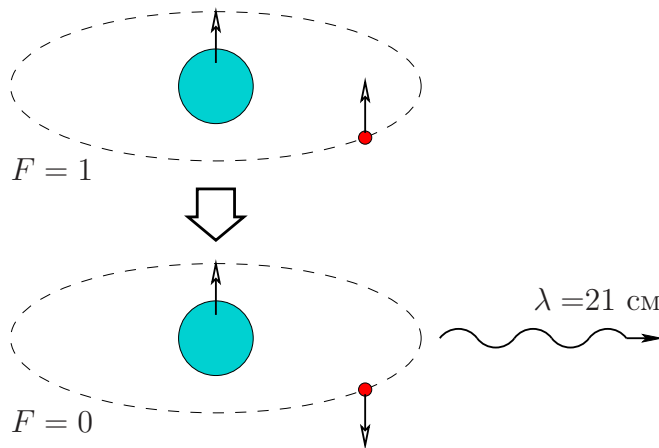


Рис. 9.10. Перехід між рівнями надтонкого розщеплення в атомі водню

9.5.5.1 Ще декілька слів про надтонке розщеплення

Радіолінія водню 21 см. При переході між рівнями надтонкого розщеплення основного стану водню випромінюється квант світла з довжиною хвилі $\lambda = 21,12$ см (частота $\nu = 1420,405752$ МГц), рис. 9.10. При цьому переході $\Delta\ell = 0$ і тому він заборонений правилами відбору дипольних переходів. Тому його ймовірність дуже мала, в середньому в одному атомі відбувається такий перехід один раз за 11 мільйонів років. Це є причиною того, що в земних умовах спостерігати цю лінію важко. Проте у Всесвіті, завдяки високому розповсюдженню атомарного водню у міжзоряному середовищі інтенсивність радіохвилі 21 см достатня для її спостереження. Вперше на важливість спостереження цієї лінії в космічному радіовипромінюванні вказав в 1944 р. Г. ван де Хюлст. В 1949 р. І.С. Шкловським були виконані розрахунки інтенсивності лінії 21 см і показано, що існуючими на той час приладами її можна спостерігати. В 1951 р. дві групи вчених (Х. Юен, Е. Перселл та К. Мюллер, Я. Оорт) майже одночасно відкрили цю лінію в астрофізичних спостереженнях.

Вивчення випромінювання на довжині хвилі 21 см дає інформацію про будову Всесвіту, яку часто неможливо одержати іншим шляхом. Так по величині доплеровського зсуву лінії визначається швидкість водню в міжзоряному просторі відносно спостерігача, що дає можливість встановити розподіл в Галактиці атомарного водню, найбільш розповсюдженго елементу у Всесвіті. Також важливі дані про галактики, які розлітаються, вдається отримати на основі червоного зміщення радіолінії 21 см.

Більш докладно про результати щодо будови Всесвіту, які було отримано на основі вивчення лінії 21 см в космічному випромінюванні, можна знайти в книзі [15].

Контрольні запитання і завдання

1. По яким квантовим числам енергетичні рівні в нерелятивістському атомі водню вироджені?
2. Яка кратність виродження енергетичного рівня в атомі водню?
3. Що таке ізотопічний зсув спектру?
4. Які атоми називають воднеподібними?

5. Що таке дипольні (E1) переходи, що їх викликає? Які ще типи переходів ви знаєте?
6. Сформулюйте правила відбору дипольних переходів по $\Delta\ell$, Δm та Δj .
7. Що таке тонке розщеплення спектру і внаслідок чого воно виникає?
8. Чому дорівнює стала тонкого розщеплення?
9. По якому квантовому числу залишається виродження при тонкому розщепленні?
10. Що таке надтонке розщеплення спектру і що його викликає?
11. Що таке Лембів зсув і що є його причиною?

Розділ 10

Систематика станів багатоелектронних атомів

10.1 Принцип нерозрізнюваності частинок та принцип Паулі

10.1.1 Тотожні частинки в квантовій механіці

Перед тим, як перейти до атомів, які мають більш ніж один електрон, розглянемо особливості, в порівнянні з класичною фізикою, що виникають при квантовому описі систем однакових (тотожних) частинок.

Перед усім слід зазначити, що в класичній фізиці немає поняття принципової нерозрізнюваності частинок. Дійсно, якщо допустити, що усі характеристики двох частинок (маси, електричні заряди, тощо) виявляться однаковими, завжди, принаймі в принципі, можна прослідкувати за їх траєкторіями і, тим самим, ідентифікувати кожна з них.

Інша картина виникає в квантовій механіці, де відсутнє поняття траєкторії, в результаті чого стає неможливим прослідкувати за рухом окремих тотожних частинок і ідентифікувати їх.

Пояснемо це на прикладі зіткнення двох тотожних частинок. В початковий момент частинки знаходяться далеко одна від одної і їх положення добре локалізовано. Тому кожній з них можна присвоїти свій номер. В результаті зіткнення частинки розлітаються і спостерігач може судити про їх зіткнення реєструючи розсіянні частинки лічильниками **A** та **B** (рис. 10.1). В зв'язку з тим, що частинки тотожні, в принципі неможливо встановити, яка з частинок попала в лічильник **A**, а яка в **B**.

Принципова неможливість відрізнити одну від одної частинки одного сорту складає одне з важливих положень квантової механіки і називається *принципом нерозрізнювальності*.

10.1.2 Принцип Паулі

Принцип нерозрізнювальності приводить до додаткових вимог, які потрібно наложити на хвильову функцію тотожних частинок. З цією метою розглянемо ще один приклад. Нехай в одній потенціальній ямі містяться дві тотожні частинки. Їх описує

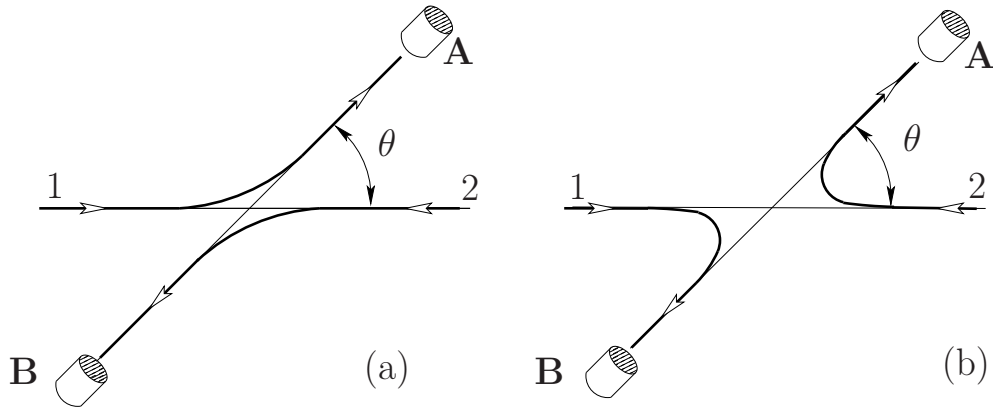


Рис. 10.1. Для тотожніх частинок 1 і 2 в принципі неможливо встановити, яка з них попала в лічильник **A**, а яка в **B**

хвильова функція $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, де \mathbf{x}_1 та \mathbf{x}_2 — координати частинок. Зміст хвильової функції $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ очевидний, вона представляє амплітуду ймовірності знайти одночасно частинку номер 1 в точці \mathbf{x}_1 , а частинку 2 — в точці \mathbf{x}_2 . Тобто

$$dw(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)|^2 d^3x_1 d^3x_2$$

є ймовірність того, що в момент часу t частинка 1 знаходиться в елементі об'єму d^3x_1 , а частинка 2 в елементі об'єму d^3x_2 .

Тепер поставимо питання, чи досить знати рівняння Шрьодінгера разом з граничними умовами, щоб визначити хвильову функцію тотожних частинок $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$?

Якщо частинки тотожні, то їх перестановка місцями нічого не змінить. Значить

$$dw(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = dw(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, t).$$

Звідси випливає, що хвильові функції $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ та $\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, t)$ повинні відрізнятися фазою:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = e^{i\varphi} \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, t). \quad (10.1)$$

Визначимо фазовий множник. З цією метою в правій частині співвідношення (10.1) переставимо частинки іще раз:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = e^{2i\varphi} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t),$$

з чого випливає, що фазовий множник приймає одне з двох значень

$$e^{i\varphi} = \pm 1.$$

Таким чином принцип нерозрізнювальності приводить до того, що хвильова функція повинна бути або симетричною, або антисиметричною при перестановці тотожних частинок. Звичайно, ця симетрія не міститься в рівнянні Шрьодінгера і тому відповідь на поставлене вище запитання негативна.

Виявляється, що обидві симетрії реалізуються в природі. Причому, як показав в 1924 р. В. Паулі, тип симетрії тісно пов'язаний з спіном тотожних частинок (*принцип Паулі*):

Система тотожних частинок з цілим (в одиницях \hbar) спіном описується симетричною, а система частинок з напівцілим спіном описується антисиметричною відносно перестановки тотожних частинок хвильовою функцією.

Перестановочна симетрія хвильової функції, зокрема, приводить до того, що статистичні властивості багаточастинкової системи залежні від спіну частинок. Статистичні властивості частинок з цілим спіном були встановлені Ш. Бозе та А. Ейнштейном. Такі частинки називають *бозонами*, а статистику — *статистикою Бозе-Ейнштейна*. Статистиці Бозе-Ейнштейна, зокрема, підпорядковується газ фотонів. Статистичні властивості частинок з напівцілим спіном були вивчені Е. Фермі та П. Діраком. Такий тип статистики називають *статистикою Фермі-Дірака*, а частинки, які їй підпорядковуються — *ферміонами*. Ферміонами являються електрони, протони, нейтрони, кварки та ряд інших частинок.

Нехай система складається з N невзаємодіючих друг з другом ферміонів, а $\Psi_{\xi_i}(i)$ — хвильова функція окремого ферміона, який знаходиться в квантовому стані ξ_i . (Значок в дужках $i = 1, 2, \dots, N$ означає набір змінних, від яких залежить i -й ферміон; у випадку електронів це спін та координата.) Якщо ферміони не тотожні, то хвильова функція такої системи є просто добутком хвильових функцій окремих ферміонів. Але для тотожних ферміонів вона має бути додатково антисиметризована по перестановкам ферміонів.

Повністю антисиметризовану хвильову функцію N ферміонів записують через детермінант Слетера:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \sqrt{\frac{1}{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\xi_1}(1) & \psi_{\xi_1}(2) & \dots & \psi_{\xi_1}(N) \\ \psi_{\xi_2}(1) & \psi_{\xi_2}(2) & \dots & \psi_{\xi_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\xi_N}(1) & \psi_{\xi_N}(2) & \dots & \psi_{\xi_N}(N) \end{vmatrix}. \quad (10.2)$$

Заміна одного стовпчика на інший відповідає перестановці двох ферміонів. Звісно, що при цьому хвильова функція змінює знак.

Нехай дві частинки мають однакові квантові числа, $\xi_{j_1} = \xi_{j_2}$. Тоді два рядки співпадають і, як це впливає з властивостей детермінанта, хвильова функція перетворюється на нуль, а, значить, *два ферміони не можуть бути в однакових квантових станах*. Це твердження часто розглядається як інше формулювання принципу Паулі для ферміонів.

10.2 Електронні конфігурації

Хвильова функція багатоелектронного атома визначається з стаціонарного багаточастинкового рівняння Шрьодінгера

$$\left[-\sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hbar^2}{2M_e} \Delta_i + \frac{e^2 Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_Z) = E \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_Z), \quad (10.3)$$

де

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2},$$

Z — номер елемента в таблиці Менделєєва,

$r_i = |\mathbf{x}_i|$ — відстань i -го електрона від ядра,

$r_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$ — відстань між i -м та j -м електронами.

Перша сума в лівій частині рівняння (10.3) є сума гамільтонів для окремих електронів, кожний з яких знаходяться в полі ядра, а друга — сумарна енергія взаємодії електронів між собою.

На хвильову функцію слід наложити граничні умови. А саме, вимагати, щоб хвильова функція перетворювалась на нуль, коли $r_i \rightarrow \infty$, а при $r_i \rightarrow 0$ була скінчена. Також необхідно наложити умови симетрії, про які йшла мова вище. Проте знайти точний розв'язок такого складного рівняння є практично нерозв'язною задачею. Тому для опису багатоелектронних атомів використовують наближені методи.

Одним з таких методів є *метод самоузгодженого потенціала*. Його суть в тому, щоб багаточастинкову функцію замінити на добуток одночастинкових хвильових функцій

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_Z) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \psi_Z(\mathbf{x}_Z), \quad (10.4)$$

а багаточастинкове рівняння Шрьодінгера (10.3) замінити на систему Z одночастинкових рівнянь для хвильових функцій $\psi_i(\mathbf{x}_i)$ окремих електронів в потенціальному полі, яке є усередненим по усім іншим електронам. Таке поле має бути самоузгодженим: поле, в якому рухається окремий електрон, залежить від хвильових функцій інших електронів, а хвильові функції інших електронів — від поля. Існуючий метод знаходження самоузгодженого потенціалу і розв'язок системи відповідних рівнянь називається методом Хартрі. Для урахування принципу Паулі метод Хартрі був удосконалений В.О. Фоком і називається методом Хартрі-Фока. Проте розв'язок задачі, як одним, так і іншим методом, досить складний. Тому безпосередньо вказаними методами далі користуватись не будемо, а розглянемо тільки деякі якісні висновки з допущення (10.4).

Тут треба зробити одне зауваження. Представлення (10.4) є певним наближенням до хвильової функції багатоелектронного атома. Насправді хвильова функція атома не розбивається на добуток одночастинкових хвильових функцій і тому, строго кажучи, саме поняття окремого електрона в атомі втрачає зміст. Проте наближення (10.4) значно спрощує розгляд складних атомів і дає можливість зрозуміти багато їх властивостей, як на якісному, так і на кількісному рівнях.

Якщо самоузгоджене поле є центрально-симетричним, то хвильову функцію атома можна представити як добуток хвильових функцій окремих електронів, кожний з яких знаходиться в стані з відповідним значенням головного та орбітального квантових чисел:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \psi_{n_1 \ell_1 m_{\ell_1} m_{s_1}}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 \ell_2 m_{\ell_2} m_{s_2}}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{n_Z \ell_Z m_{\ell_Z} m_{s_Z}}(\mathbf{r}_Z),$$

де m_{ℓ_i} та m_{s_i} — орбітальне та спінове магнітні квантові числа i -го електрона.

Табл. 10.1. Електронні конфігурації деяких атомів в основному стані

елемент	конфіг.	елемент	конфіг.	елемент	конфіг.
H	$1s^1$	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	F	$1s^2 2s^2 2p^5$
He	$1s^2$	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
Li	$1s^2 2s$	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Be	$1s^2 2s^2$	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	Mg	$1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$

Набір квантових чисел

$$n_1 \ell_1, n_2 \ell_2, \dots, n_Z \ell_Z \quad (10.5)$$

називають *електронною конфігурацією*, а стан окремого електрона $n_i \ell_i$ — *орбіталю*.

Відмітимо, що декілька електронів можуть мати однакові значення n і ℓ . Але, як це впливає з принципу Паулі, мають різні значення магнітних квантових чисел m_ℓ та m_s . Їх називають *еквівалентними електронами*. В формулі для електронної конфігурації для еквівалентних електронів пишуть $n\ell^N$, де N — число еквівалентних електронів. Очевидно, що число еквівалентних електронів не може бути більше величини

$$g_\ell = 2(2\ell + 1),$$

тобто числа незалежних станів, які при заданому ℓ відрізняються значеннями m_ℓ та m_s .

У якості приклада в табл. 10.1 приводимо електронні конфігурації основного стану деяких атомів¹.

10.3 Повний електронний механічний момент

У випадку, коли електронний стан повністю заповнений, тобто коли при фіксованих значеннях n і ℓ число орбіталей $n\ell$ дорівнює g_ℓ , повний механічний момент цієї групи електронів дорівнює нулю. Справді, в конфігурації $n\ell^{g_\ell}$ завжди можна знайти два електрони, у яких m_ℓ і m_s відрізняються знаком. Тому в конфігурації $n\ell^{g_\ell}$ моменти усіх електронів взаємно компенсуються і її повний момент дорівнює нулю. Наприклад, у атома He в основному стані є лише одна орбіталь $1s$, на якій міститься два електрони, див. табл. 10.1. Вона повністю заповнена і тому повний електронний механічний момент атома гелію в основному стані дорівнює нулю. Так само у атома неону всі 3 орбіталі повністю заповнені і його повний електронний механічний момент дорівнює нулю. У атома літія частково заповненою орбіталлю є $2s$ орбіталь, яка містить лише один електрон. Тому саме цей електрон і визначає повний електронний механічний момент цього атома.

Отже при визначенні повного електронного механічного моменту атома потрібно враховувати лише електрони, що знаходяться на орбіталях, які заповнені не повністю.

¹Електронні конфігурації усіх атомів можна знайти на сайті https://ru.wikipedia.org/wiki/Список_химических_элементов_по_электронной_конфигурации.

10.3.1 Додавання двох механічних моментів. Загальний випадок

При обговоренні атома водню було розглянуто додавання орбітального та спінового моментів одного електрона, розд. 9.5.2. Ці результати легко узагальнити на додавання двох довільних моментів \mathbf{j}_1 та \mathbf{j}_2 .

В класичній фізиці модуль сумарного моменту

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$$

приймає, в залежності від кута між моментами \mathbf{j}_1 та \mathbf{j}_2 , любе значення в інтервалі

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2, \quad (10.6)$$

де $j_1 = |\mathbf{j}_1|$, $j_2 = |\mathbf{j}_2|$ та $j = |\mathbf{j}|$ — величина відповідних моментів. Максимальне значення j приймає, коли моменти \mathbf{j}_1 та \mathbf{j}_2 паралельні, а мінімальне, коли вони антипаралельні.

В квантовій механіці величина моментів є

$$|\mathbf{j}_1| = \hbar\sqrt{j_1(j_1 + 1)}, \quad |\mathbf{j}_2| = \hbar\sqrt{j_2(j_2 + 1)}, \quad |\mathbf{j}| = \hbar\sqrt{j(j + 1)},$$

де j_1 , j_2 та j цілі, або півцілі числа. Їх називають величиною моментів в одиницях \hbar . Далі для простоти будемо їх називати просто величиною моментів. В зв'язку з просторовим квантуванням проекції моментів приймають значення

$$\begin{aligned} j_{1z} &= -\hbar j_1, \hbar(-j_1 + 1), \dots, \hbar j_1, \\ j_{2z} &= -\hbar j_2, \hbar(-j_2 + 1), \dots, \hbar j_2, \\ j_z &= -\hbar j, \hbar(-j + 1), \dots, \hbar j. \end{aligned}$$

На відмінку від класичної фізики в квантовій механіці кут між моментами \mathbf{j}_1 та \mathbf{j}_2 не може бути довільним, а, в залежності від величини моментів j_1 , j_2 та j , приймає дискретні значення:

$$\cos \varphi = \frac{j(j + 1) - j_1(j_1 + 1) - j_2(j_2 + 1)}{2\sqrt{j_1(j_1 + 1)j_2(j_2 + 1)}},$$

причому j приймає одне з значень

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| + 2, \dots, j_1 + j_2.$$

Остання формула є квантовим аналогом формули (10.6).

Як і у випадку додавання орбітального та спінового моментів, хвильова функція $|jm_j\rangle$ представляє суперпозицію добутку хвильових функцій $|j_1m_{j_1}\rangle$ та $|j_2m_{j_2}\rangle$ з різними значеннями проекції моментів m_{j_1} та m_{j_2} , таких, що $m_{j_1} + m_{j_2} = m_j$:

$$|jm_j\rangle = \sum_{m_{j_1}, m_{j_2}} C_{j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2}}^{jm_j} |j_1 m_{j_1}\rangle |j_2 m_{j_2}\rangle.$$

Вважається, що коефіцієнти Клебша-Гордана $C_{j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2}}^{jm_j}$ дорівнюють нуля, якщо умова $m_{j_1} + m_{j_2} = m_j$ не виконується².

²Часто для коефіцієнтів Клебша-Гордана також використовують інші позначення, наприклад, $\langle jm_j | j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2} \rangle$.

Умова ортонормованості хвильових функцій $|jm_j\rangle$ приводить до такої умови на коефіцієнти Клебша-Гордана:

$$\sum_{m_{j_1} m_{j_2}} C_{j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2}}^{j' m'} C_{j_1 j_2 m_{j_1} m_{j_2}}^{j m} = \delta_{j' j} \delta_{m' m_j}. \quad (10.7)$$

Існують інші умови на коефіцієнти Клебша-Гордана (їх зараз не будемо обговорювати докладно), які, разом з умовою (10.7), дають можливість розрахувати ці коефіцієнти. Коефіцієнти Клебша-Гордана можна знайти в таблицях (див., наприклад, <http://pdg.lbl.gov/2014/tables>).

Зауважимо, що при додаванні двох цілих, або двох напівцілих моментів сумарний момент завжди цілий. При додаванні цілого та напівцілого моментів сумарний момент завжди напівцілий.

10.3.2 Додавання моментів в багатоелектронному атомі

10.3.2.1 Схеми додавання моментів

При додаванні моментів в атомі, який містить на зовнішній оболонці декілька електронів, виникає проблема, в якому порядку додавати моменти.

Так можна спочатку додати окремо усі орбітальні та спінові моменти утворивши повні орбітальний та спіновий моменти атома:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}^{(i)}, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}^{(i)}. \quad (10.8)$$

У формулі (10.8) сума береться по усім електронам, які знаходяться на зовнішній оболонці. Далі ці два моменти додаються в повний механічний момент атома:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}.$$

Таку схему називають *LS-схему* або *схемою Саудерса-Рассела*. Її також називають *нормальною схемою зв'язку*.

Слід відмітити, що у випадку, коли йде мова про моменти атома, то вживаються великі літери, на відмінку від окремого електрона, для якого вживають маленькі літери.

Інша можлива схема, коли спочатку додають орбітальний та спіновий моменти окремого електрона утворюючи його повний момент

$$\mathbf{j}^{(i)} = \mathbf{l}^{(i)} + \mathbf{s}^{(i)},$$

а потім повний момент атома утворюють як суму повних моментів його електронів:

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}^{(i)}.$$

Таку схему називають *jj-схемою*.

Табл. 10.2. Класифікація рівнів для системи двох електронів в LS схемі

ℓ_1	ℓ_2	синглетні	триплетні	парність
0	0	1S_0	3S_1	+
1	0	$^1P_1^o$	$^3P_0^o, ^3P_1^o, ^3P_2^o$	-
2	0	1D_2	$^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$	+
1	1	1S_0	3S_1	+
		1P_1	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$	+
		1D_2	$^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$	+
2	1	$^1P_1^o$	$^3P_0^o, ^3P_1^o, ^3P_2^o$	-
		$^1D_2^o$	$^3D_1^o, ^3D_2^o, ^3D_3^o$	-
		$^1F_3^o$	$^3F_2^o, ^3F_3^o, ^3F_4^o$	-
2	2	1S_0	3S_1	+
		1P_1	$^3P_0, ^3S_1, ^3S_2$	+
		1D_2	$^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$	+
		1F_3	$^3F_2, ^3F_3, ^3F_4$	+
		1G_4	$^3G_3, ^3G_4, ^3G_5$	+

Якщо число електронів більше трьох, то можуть існувати також проміжні схеми між саудерс-раселовською та jj -схемами.

Звичайно, та чи інша схема визначається тим, який зв'язок більш міцний, спіно-орбітальний, чи орбітально-орбітальний. Для більшості атомів, а саме, атомів на початку та в середині таблиці Менделєєва, реалізується саудерс-раселовський зв'язок. На прикінці таблиці реалізується jj -схема.

У випадку, коли реалізується саудерс-раселовська схема, прийнято використовувати такі спектроскопічні позначення

$${}^{\kappa}L_J, \quad (10.9)$$

де повний орбітальний момент позначається великими літерами S, P, D, F, G, \dots , а знизу справа ставиться значення повного моменту в одиницях \hbar . Величину $\kappa = 2S + 1$ називають мультиплетністю. Для станів з від'ємною парністю справа зверху пишуть літеру "o" (від англійського слова odd — непарний), наприклад

$${}^2P_{1/2}^o, {}^2P_{3/2}^o, {}^2F_{5/2}^o.$$

Для парних станів не пишуть нічого.

Стан (10.9) називають термом. Якщо потрібно вказати більш точно стан атома, то перед термом вказують електронну конфігурацію. Наприклад, повний запис основного стану гелію є $2s^2 {}^1S_0$.

10.3.2.2 Двоелектронна система

На прикладі системи двох електронів розглянемо можливі стани.

Згідно з правилом додавання моментів повний спін S двох електронів може набувати двох значень:

$$S = 0, 1.$$

Тому в LS схемі всі терми, залежно від S , розбиваються на дві групи, які називають синглетними або триплетними, в залежності від того $S = 0$ або $S = 1$, див. табл. 10.2.

Співставимо класифікацію станів в LS та jj схемах. Класифікація тих самих станів, що і в табл. 10.2, але в схемі jj , наведено в табл. 10.3. У випадку, коли $\ell_1 = \ell_2 = 0$ очевидно, що стан 1S_0 співпадає³.

Табл. 10.3. Класифікація рівнів для системи двох електронів в jj схемі

ℓ_1	ℓ_2	$(j_1, j_2)_J$	парність
0	0	$(1/2, 1/2)_0, (1/2, 1/2)_1$	+
1	0	$(1/2, 1/2)_0, (1/2, 1/2)_1$ $(3/2, 1/2)_1, (3/2, 1/2)_2$	- -
2	0	$(3/2, 1/2)_1, (3/2, 1/2)_2$ $(5/2, 1/2)_2, (5/2, 1/2)_3$	+ +
1	1	$(1/2, 1/2)_0, (1/2, 1/2)_1$ $(3/2, 1/2)_1, (3/2, 1/2)_2$ $(1/2, 3/2)_1, (1/2, 3/2)_2$ $(3/2, 3/2)_0, (3/2, 3/2)_1, (3/2, 3/2)_2, (3/2, 3/2)_3$	+ + + +
2	1	$(3/2, 1/2)_1, (3/2, 1/2)_2$ $(3/2, 3/2)_0, (3/2, 3/2)_1, (3/2, 3/2)_2, (3/2, 3/2)_3$ $(5/2, 1/2)_2, (5/2, 1/2)_3,$ $(5/2, 3/2)_1, (5/2, 3/2)_2, (5/2, 3/2)_3, (5/2, 3/2)_4$	- - - -

Для станів з іншими значеннями ℓ_1 та ℓ_2 ситуація більш складна. Як приклад розглянемо випадок, коли $\ell_1 = 1$, а $\ell_2 = 0$. Очевидно, що стани з однаковими значеннями $J = 0$ та $J = 2$ співпадають в обох схемах: ${}^3P_0^o$ співпадає з $(1/2, 1/2)_0$, а ${}^3P_2^o$ з $(3/2, 1/2)_2$. Але, як в LS , так і в jj схемах міститься по два стани з $J = 1$. Виявляється, що можна знайти такі лінійні комбінації хвильових функцій ${}^1P_1^o$ та ${}^3P_1^o$, які будуть співпадати з станами $(1/2, 1/2)_1$ та $(3/2, 1/2)_1$, і навпаки.

Для інших наборів ℓ_1 та ℓ_2 усе повторюється, стани з максимальним та мінімальним значеннями J співпадають в обох схемах, а для проміжних станів, одержаних в одній із схем, можна побудувати такі суперпозиції станів, які співпадають з відповідними станами іншої схеми.

Контрольні запитання і завдання

1. Сформулюйте принцип нерозрізнювальності тотожних частинок в квантовій механіці.
2. Які частинки називають бозонами і які ферміонами? Наведіть приклади бозонів та ферміонів.
3. Сформулюйте принцип Паулі.
4. Що таке електронна конфігурація?
5. Що таке орбіталь?

³В табл. 10.3 $(j_1, j_2)_J$ означає стан двох електронів, індивідуальні моменти яких дорівнюють j_1 і j_2 , а повний момент дорівнює J .

6. Які електрони називаються еквівалентними? Яка максимальна кількість еквівалентних електронів може бути в атомі на одній орбіталі?
7. Чим відрізняється схема додавання моментів Саудерса-Рассела від схеми jj ?

Розділ 11

Електронні оболонки в атомах та періодична система елементів Менделєєва

11.1 Електронні оболонки та порядок їх заповнення

Якщо електрон знаходиться в кулонівському полі, то його кожному головному квантовому числу n відповідає $G_n = 2n^2$ станів, вироджених по орбітальному і магнітному квантовим числам,

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

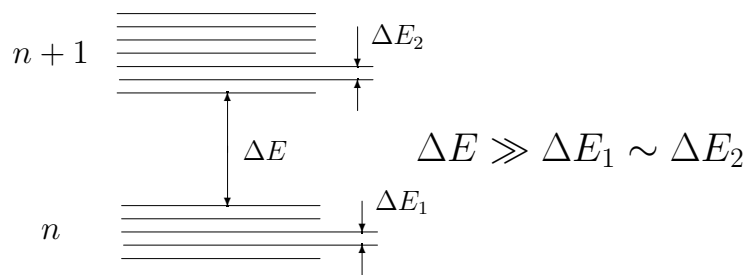


Рис. 11.1. Оболонки та підоболонки в атомі

В зв'язку з тим, що ефективний потенціал відрізняється від кулонівського, виродження по орбітальному моменту знімається¹. Проте, можна чекати, що стани з однаковим n утворюватимуть групи. Такі групи називають *оболонками*. Для них в спектроскопії прийняті спеціальні позначення:

n	1	2	3	4	5
оболонка	K	L	M	N	O

¹Явним чином це буде показано на прикладі лужних металів, див. розд. 12.2.

Усередині однієї оболонки стани, що мають різні значення ℓ , утворюють *підоболонки*, рис. 11.1.

Через принцип Паулі в n -й оболонці можна розмістити не більше як $2n^2$ електрони. Наступний електрон вже має міститися на вищій оболонці. З огляду на те, що рівні наступної оболонки утворюють групу енергетичних станів, які лежать значно вище (рис. 11.1), то при переході від однієї оболонки до іншої слід чекати різкої зміни властивостей атома. Відомо, що така різка зміна властивостей атомів відбувається при переході з одного періоду таблиці Менделєєва на інший.

Порівняємо число електронів в оболонках з числом елементів в періодах:

оболонка	орбіталі	G_n	період	число елементів
<i>K</i>	(1 <i>s</i>)	2	1	2
<i>L</i>	(2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>)	8	2	8
<i>M</i>	(3 <i>s</i> , 3 <i>p</i> , 3 <i>d</i>)	18	3	8
<i>N</i>	(4 <i>s</i> , 4 <i>p</i> , 4 <i>d</i> , 4 <i>f</i>)	32	4	18
<i>O</i>	(5 <i>s</i> , 5 <i>p</i> , 5 <i>d</i> , 5 <i>f</i> , 5 <i>g</i>)	50	5	18
<i>P</i>	(6 <i>s</i> , 6 <i>p</i> , 6 <i>d</i> , 6 <i>f</i> , 6 <i>g</i> , 6 <i>h</i>)	72	6	32

Збіг чисел показує, що приведені вище міркування дійсно відображають реальну картину будови атома. Правда, доки зовсім незрозуміло, чому з'являються періоди (2-й, 3-й і 4-й, 5-й) з числами елементів, що повторюються.

Для того, щоб відповісти на це питання, слід розглянути реальний розподіл рівнів в атомі. Схематично він зображений на рис. 11.2. Видно, що починаючи з *M*-оболонки, розташування груп рівнів починає якісно відрізнятися від розташування у воднеподібному атомі. Річ у тому, що внаслідок центробіжного відштовхування на малих відстанях від центру різко зменшується ймовірність знайти електрон з великим значенням ℓ . В результаті електрон в ns стані знаходиться в області, де ефективний заряд $Z_{\text{еф}}$ більший, ніж для області, де розташований стан np . Більш яскраво ця відмінність проявляється для nd і nf станів. Таким чином відбувається переміщення підоболонки з різних оболонок: $3d$ рівень лежить вище $4s$, $4d$ вище $5s$, $4f$ вище $6s$ і $5f$ вище $7s$.

З правого боку рис. 11.2 розміщено колонку, де вказано максимальне число електронів, які можна розмістити в кожній енергетичній групі. Видно, що воно повністю збігається з числом елементів у відповідних періодах. Таким чином квантова механіка пояснює число елементів у всіх періодах таблиці Менделєєва.

Тепер розглянемо питання про порядок заповнення електронних конфігурацій. Він дається *емпіричним правилом Маделунга-Клечковського* (його також називають *правилом $n + \ell$*):

В атомі заповнення орбіталей електронами відбувається в порядку збільшення суми $n + \ell$. При однаковій сумі раніше заповнюється орбіталь з меншим значенням n (див. рис. 11.3).

Звичайно, порядок заповнення термів в періодичній таблиці визначається такими значеннями S і L , при яких для даної електронної конфігурації енергія мінімальна. Для цього корисно користуватись іншими емпіричними правилами, які в 1927 р. встановив Ф. Хунд (Гунд). Існує три *правила Хунда*:

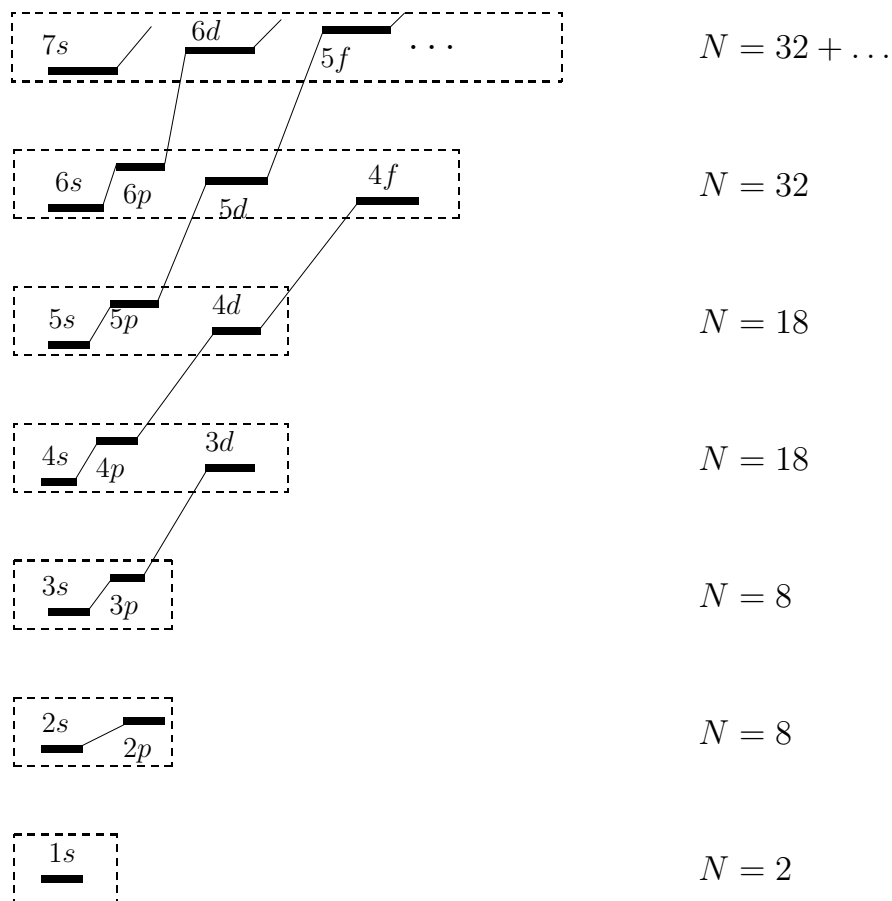


Рис. 11.2. Схематичне зображення рівнів в атомі. Квадратиком позначена група близько розташованих енергетичних рівнів, N — число станів в групі

Перше правило.

Для даної електронної конфігурації терм з максимальною мультиплетністю має найменшу енергію. Нагадаємо, що мультиплетність $\kappa = 2S + 1$, де S — повний спін атому.

Це правило означає, що спочатку на кожну орбіталь сідає по одному електрону і тільки після того, як на усіх орбіталях буде по одному електрону, на орбіталь будуть сідати інші електрони.

Неформально це правило також називають правилом трамвайного вагону (Вікіпедія):

Ты приглянись, решива присесть,
 К местам трамвайного вагона:
 Когда ряды пустые есть,
 Подсаживаться нет резона.

Друге правило.

Для заданої мультиплетності, терм з найбільшим значенням орбітального квантового числа L має найменшу енергію.

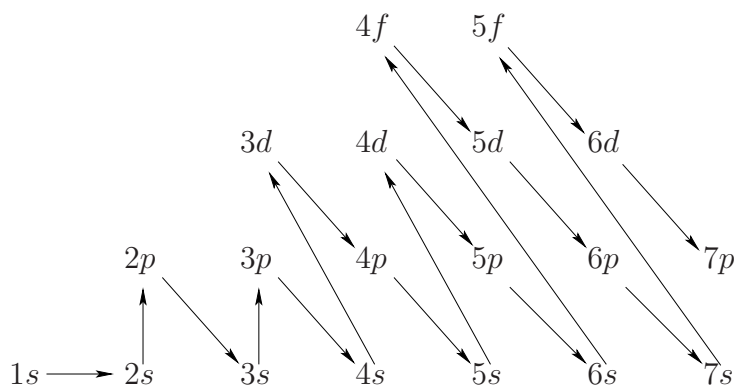


Рис. 11.3. Порядок заповнення електронних конфігурацій (правило Маделунга-Клечковського)

Третє правило.

Для оболонки, яка заповнена наполовину або менше, меншу енергію має терм з меншим значенням повного моменту J . Для оболонки, яка заповнена більше, ніж на половину, меншу енергію має терм, який має більший момент J .

11.2 Періодична система елементів Менделєєва

Тепер слід дати відповідь і на інші питання:

- Чому на початку періоду елемент легше втрачає електрон, а в кінці легше приєднує його?
- Чому кожен період закінчується хімічно нейтральним елементом (інертні гази)?
- Чому є дві групи (у 6-м і 7-м періодах), що складаються з 14 елементів кожна, які мають однакові хімічні властивості?

Для відповіді на них розглянемо детальніше розподіл елементів по групах.

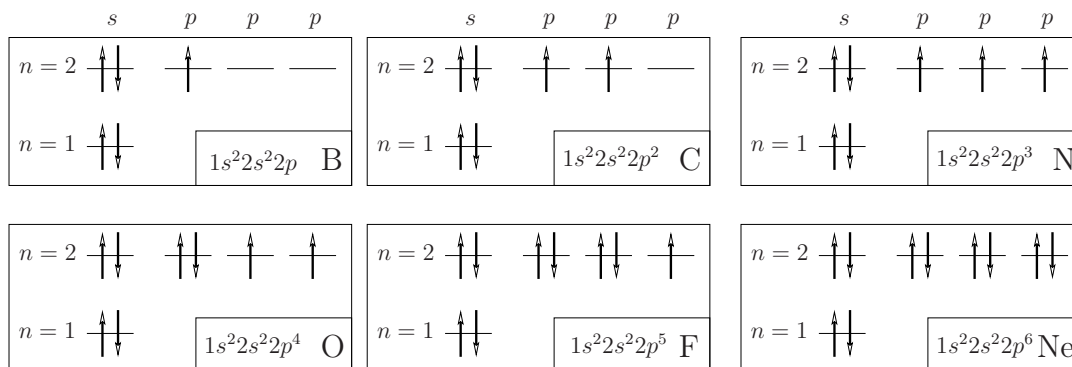


Рис. 11.4. Порядок заповнення $2p$ оболонки (правило “трамвайного вагона”)

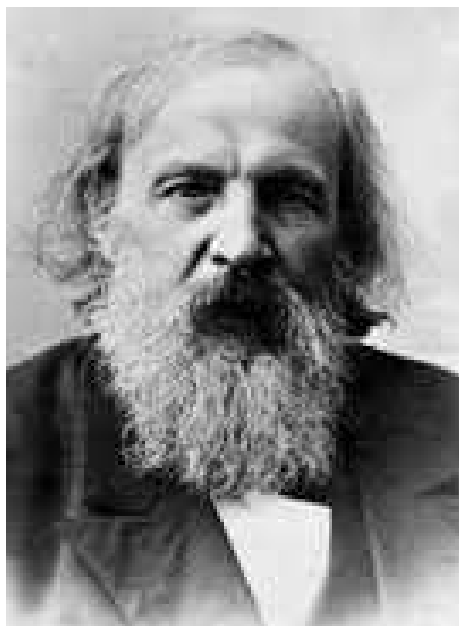


Рис. 11.5. Дмитро Іванович Менделєєв

11.2.1 1-й період

У $1s$ -оболонці можуть бути розташовані один або два електрони, які відповідають основним станам водню (H) і гелію (He). Їх електронні конфігурації $1s$ і $1s^2$, відповідно. Важлива відмінність полягає в тому, що в гелії електрони знаходяться в полі ядра із зарядом в два рази більше, ніж у водні. Правда, електрони частково екранують один одного, що приводить до ефективного заряду ядра $1 < Z_{\text{еф.}} < 2$. (Далі буде зроблена оцінка, яка дає для ефективного заряду $Z_{\text{еф.}} \approx 1,658$, див. розд. 13.2 та 13.4.) Отже, електрони в гелії зв'язані набагато сильніше, ніж у водні. Тому першому значно важче втратити електрон, ніж останньому.

З іншого боку, гелій не може підхопити додатковий електрон, оскільки через принцип Паулі останній має бути на оболонці, розташованій значно далі, ніж для електронів в $1s$ -стані. При цьому заряд ядра буде практично повністю екранований для третього електрона. В результаті отримується, що гелій є хімічно нейтральним елементом.

Спіни електронів в гелії компенсують один одного і тому в основному стані його механічний і магнітний моменти дорівнюють нулю, що повністю узгодується з експериментом.

11.2.2 2-й та 3-й періоди

Починаючи з літію (Li) починає заповнюватися друга електронна оболонка, яка кінчається неонам (Ne). Літій має електронну конфігурацію $1s^2 2s$. Його зовнішній електрон знаходиться далеко від ядра і тому легко втрачається. Внаслідок чого літій перетворюється на іон Li^+ , який легко вступає в хімічні реакції.

У міру просування по періоду збільшується заряд ядра і тому енергія зв'язку електронів все більш і більш збільшується. В результаті стає важко відірвати електрони

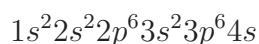
із зовнішньої оболонки, проте для останніх стає легко приєднати до себе ще один або декілька додаткових електронів і, тим самим, перетворити атом на негативно заряджений іон. Виняток становить неон (Ne) з конфігурацією $1s^2 2s^2 2p^6$, якому принцип Паулі забороняє приєднати на K і L -оболонки додатковий електрон. Тому неон, як і гелій, хімічно нейтральний.

В неоні є і інша схожість з атомом гелію: в основному стані механічний і магнітний моменти його електронів виявляються взаємно скомпенсованими. Далі ця властивість повторюватиметься для усіх елементів, якими закінчуються періоди.

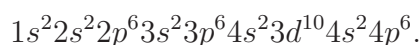
Третій період починається натрієм (Na), який має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. З нього починається заповнення M -оболонки. Далі, аж до аргону (Ar), все повторюється, як і для 2-го періоду. Зважаючи на переплутування підоболонки $4s$ і $3d$ на аргоні (конфігурація $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) нормальне заповнення рівнів припиняється. Наступним по енергії є рівень $4s$, який лежить набагато вище і тому аргон не може підхопити додатковий електрон і є таким же хімічно нейтральним елементом, як і гелій і неон.

11.2.3 4-й та 5-й періоди

Четвертий період починається калієм (K) з конфігурацією



і кінчається криптоном (Kr) з конфігурацією



П'ятий період починається рубідієм (Rb), в якого починає заповнюватися $5s$ підоболонка і кінчається ксеноном (Xe), в якого заповнюється $5p$ -підоболонка.

11.2.4 6-й та 7-й періоди

Тут особливий інтерес представляють елементи з атомними номерами від 57 до 71 (*лактаноїди* або *рідкоземельні*, 6-й період) і від 89 до 103 (*актиноїди*, 7-й період). Їх особливості пов'язані із заповненням f -підоболонки ($4f$ у лактаноїдов) і ($5f$ у актиноїдів). Особливістю f -станів є те, що вони, з одного боку, не можуть близько знаходитися до ядра, а, з іншого боку, максимум розподілу ймовірності f -станів лежить нижче ніж в розподілах відповідних s -хвиль ($6s$ для лактаноїдів і $7s$ для актиноїдів). Тому при заповненні f -підоболонки зовнішніми орбіталями залишаються $6s$ - і $7s$ -орбіталі. Саме вони і визначають хімічні властивості елементів, які в результаті виявляються схожими. Тому ці елементи розміщують в одну клітинку таблиці Менделєєва. Число цих елементів дорівнює числу можливих електронних конфігурацій з орбітальним квантовим числом $\ell = 3$, тобто $2(2 \times 3 + 1) = 14$.

11.2.5 Відкриття гафнію

До того часу, як було запропоновано квантовомеханічне пояснення періодичної системи елементів, був, зокрема, невідомий 72-й елемент гафній (Hf). Базуючись на

теоретичних міркуваннях, Бор в 1922 р. прийшов до висновку, що лактаноді закінчуються на 71 елементі, а наступний елемент повинен мати хімічні властивості цирконію (Zr). Подальші пошуки в цирконієвих рудах увінчалися успіхом і був знайдений елемент з властивостями, які були передбачені Бором.

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке електронні оболонки та підоболонки в атомі?
2. Сформулюйте правило заповнення електронних конфігурацій в атомі Маделунга-Клечковського.
3. Сформулюйте правила Хунда заповнення термів.
4. Чому, з точки зору квантової механіки, кожен період закінчується хімічно неактивним елементом?
5. Яка причина виникнення лактанодів та актиноідів? Чому вони містять по 14 елементів?

Розділ 12

Атоми лужних металів

Лужні метали (літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs та нестабільний елемент францій Fr) належать до першої групи таблиці Менделєєва. Вони мають один валентний електрон, який може легко збуджуватись. Потенціал іонізації лужних металів найменший в усій таблиці Менделєєва (див. табл. 12.1, де приведені значення енергії іонізації лужних металів в порівнянні з енергією іонізації інертних газів, які попередують елементам відповідних лужних металів.)

Ця властивість лужних металів пояснюється тим, що їх валентний електрон сильно віддалений від остова атома (ядро, яке оточено іншими електронами). Тому терми атомів лужних металів мають деяку схожість з атомом водню. Така схожість була встановлена Рідбергом ще до створення квантової механіки, який шляхом феноменологічного аналізу показав, що терми атомів лужних металів описуються формулою Бальмера-Рідберга, в якій потрібно замінити

$$n \rightarrow n^* = n - \sigma,$$

де n — ціле число, а σ — поправка, яку зараз називають *квантовим дефектом*. Далі буде показано, що квантовомеханічний розгляд цілком підтверджує цей результат.

12.1 Потенціал для валентного електрона

Очевидно, що якщо електрон знаходиться дуже близько від ядра, то інші електрони, які знаходяться на більш високих орбітах, не впливають на нього, рис. 12.1(а).

Табл. 12.1. Потенціал іонізації (в еВ) лужних металів та інертних газів

Лужні метали		Інертні гази	
елемент	потенціал	елемент	потенціал
Li	5.39	He	24.58
Na	5.14	Ne	21.56
K	4.34	Ar	15.76
Rb	4.18	Kr	14.00
Cs	3.89	Xe	12.13

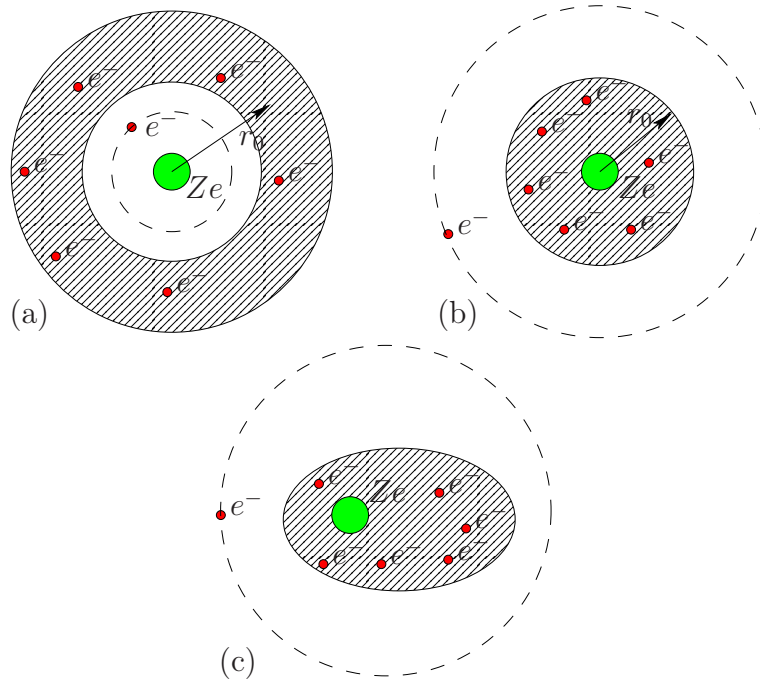


Рис. 12.1. До поняття ефективного потенціала для електрона в атомах лужних металів

Тому на електрон діє тільки кулонівське поле ядра

$$U(r) \approx -\frac{Ze^2}{r}, \quad \text{при} \quad r \ll r_0.$$

Якщо $\psi(\mathbf{x})$ хвильова функція «усередненого» електрона з хмари, то

$$r_0 \sim \left[\int d^3x r^2 |\psi(\mathbf{x})|^2 \right]^{1/2};$$

r_0 має зміст «розміру» електронної хмари, яка оточує даний електрон.

В свою чергу, коли електрон знаходиться далеко від ядра, то заряд останнього екранують інші електрони і електрон знаходиться в кулонівському полі заряду e , рис. 12.1(b):

$$U(r) \approx -\frac{e^2}{r}, \quad \text{при} \quad r \gg r_0.$$

В атомах лужних металів саме такий електрон є валентним електроном.

Між цими двома граничними випадками потенціал плавно змінюється. Іншим словом, валентний електрон знаходиться в «кулонівському» полі заряду $Z_{\text{еф}}e$, у якого $Z_{\text{еф}}$ є плавною функцією r . Розкладаючи $Z_{\text{еф}}$ в ряд по r^{-1} одержимо

$$U_{\text{еф}}(r) \approx -\frac{e^2}{r} - \frac{e^2 d}{r^2} - \frac{e^2 q}{r^3} - \dots \quad (12.1)$$

Фізичний зміст кожного з цих членів очевидний. При поступовому наближенні валентного електрона до остова виникає поляризація остова, рис. 12.1(c). В результаті валентний електрон починає взаємодіяти з наведеним ним дипольним моментом, квадрупольним моментом та моментами остова більш високої мультипольності. Останні відповідають другому, третьому і т.д. членам в правій частині виразу (12.1).

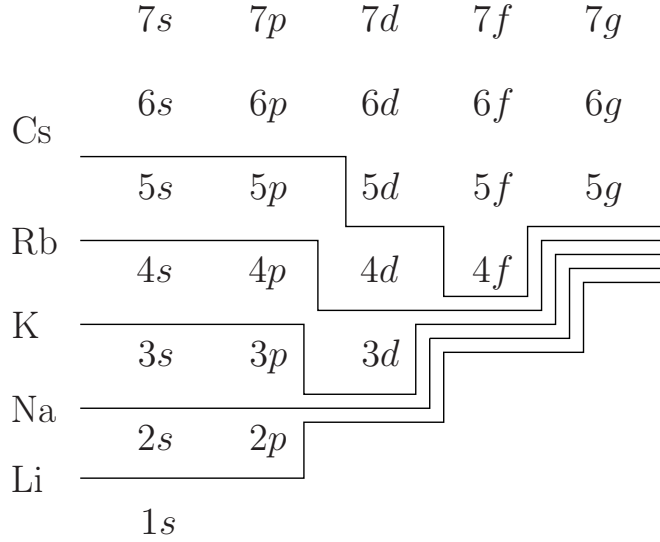


Рис. 12.2. Терми атомів лужних металів (зроблено на основі рисунка з [14])

12.2 Енергетичні терми атомів лужних металів

Розглянемо рівняння Шрьодінгера для електрона, який знаходиться в потенціалі (12.1). В зв'язку з тим, що потенціал сферично-симетричний, кутові та радіальна змінні розділяються і рівняння для радіальної хвильової функції зводиться до

$$-\frac{\hbar^2}{2M_e}R_{nl}''(r) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2M_e r^2} + U_{\text{ef}}(r)R_{nl}(r) = ER_{nl}(r), \quad (12.2)$$

де $U_{\text{ef}}(r)$ ефективний потенціал (12.1).

Знехтуємо в потенціалі (12.1) членами, які відповідають за взаємодію електрона з квадрупольним моментом остова та моментами більш високої мультипольності:

$$U_{\text{ef}} = -\frac{e^2}{r} - \frac{e^2 d}{r^2}. \quad (12.3)$$

Другий доданок в рівнянні (12.2) має таку саму залежність від r , як і другий доданок потенціалу (12.3), і їх можна об'єднати. Тоді рівняння (12.2) стане

$$-\frac{\hbar^2}{2M_e}R_{nl}''(r) + \left[\frac{\hbar^2\ell^*(\ell^*+1)}{2M_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right] R_{nl}(r) = ER_{nl}(r), \quad (12.4)$$

де ефективне орбітальне «квантове число» ℓ^* визначається з умови

$$\ell^*(\ell^*+1) = \ell(\ell+1) - \frac{2M_e e^2 d}{\hbar^2}.$$

Для того, щоб хвильова функція $R_{nl}(0)$ була скінченою, необхідно обрати наступний розв'язок цього рівняння (12.4)

$$\begin{aligned} \ell^* &= -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2\ell+1)^2 - \frac{8M_e e^2 d}{\hbar^2}} \approx \\ &\approx \ell - \frac{M_e e^2 d}{(\ell + \frac{1}{2}) \hbar^2}. \end{aligned}$$

Тому спектр енергетичних рівнів атомів лужних металів має описуватися формулою для атома водню, в якій головне квантове число замінено на «ефективне квантове число» n^* :

$$E_{n\ell} = -\frac{M_e e^2}{2n^{*2} \hbar^2},$$

де

$$n^* = n_r + \ell^* + 1 = n_r + \ell + 1 - \sigma = n - \sigma, \quad \sigma = \frac{M_e e^2 d}{(\ell + \frac{1}{2}) \hbar^2}. \quad (12.5)$$

Які значення приймають головне і орбітальне квантові числа n та ℓ для атомів лужних металів? Виходячи з правил заповнення електронних оболонок (розд. 11.1) легко встановити, що вони приймають значення, які лежать вище ламаної лінії, яка відповідає кожному з елементів на рис. 12.2. Основному стану відповідають найнижчі з можливих s -станів відповідного елемента, табл. 12.2.

Табл. 12.2. Квантовий дефект $\sigma_{n\ell}$ для лужних металів в основному стані

Елемент	осн. стан		
	валент. елек.	$n_{n\ell}^*$	$\sigma_{n\ell}$
Li	2s	1,59	0,41
Na	3s	1,63	1,37
K	4s	1,77	2,23
Rb	5s	1,80	3,20
Cs	6s	1,87	4,13

З формули (12.5) видно, що величина квантового дефекту залежить від ℓ і тому при фіксованому значенні головного квантового числа n виродження по орбітальному моменту знімається. На прикладі термів атомів літію та натрію це продемонстровано на рис. 12.3 та 12.4. При великих значеннях n квантовим дефектом можна знехтувати і спектр лужного металу зводиться до спектру воднеподібного атома. Величину квантового дефекту беруть із спектроскопічних даних. В табл. 12.2 приведені її значення для основного стану. При сталому значенні ℓ квантовий дефект слабо залежить від n (див. табл. 12.3). При збільшенні ℓ квантовий дефект швидко зменшується.

Наприкінці відмітимо, що зняття виродження виникає внаслідок відхилення потенціала від чисто кулонівського. Тому кажуть, що виродження спектру атома водню по ℓ є випадковим, тобто це специфіка кулонівського потенціалу.

12.3 Ізоелектронні ряди лужних металів

Ізоелектронним рядом атома називають ряд, який складається з цього атома та іонів, які мають однакову з ним кількість електронів. Найпростішим ізоелектронним рядом є ряд водню:

$$\text{H I, He II, Li III, Be IV, B V, C VI, ...}$$

Табл. 12.3. Квантовий дефект σ_{nl} натрію

Стан	n^*	σ_{nl}
3s	1,627	1,373
3p	2,117	0,883
3d	2,989	0,011
4s	2,642	1,375
4p	3,133	0,867
4d	3,987	0,013
5s	3,647	1,353
5p	4,138	0,862

Тут, згідно існуючим спектроскопічним позначенням, число, яке написано латинськими літерами, дорівнює $Z - N + 1$, де N — число електронів в іоні (атомі), а Z — порядковий номер елемента в таблиці Менделєєва. Для атомів лужних металів існують п'ять наступних ізоелектронних рядів:

Li I, Be II, B III, ...	число електронів 3
Na I, Mg II, Al III, ...	число електронів 11
K I, Ca II, Sc III, ...	число електронів 19
Rb I, Y II, Zr III, ...	число електронів 37
Cs I, Ba II, La III, ...	число електронів 55
Fr I, Ac II, Tr III, ...	число електронів 87

Усі члени цих рядів мають один зовнішній електрон і остов, ядро оточене іншими електронами. В рядах літія та натрія ns та np терми не співпадають з воднеподібними, але вони наближаються до них при зростанні маси іона. Це пояснюється тим, що при збільшенні Z остов стає більш компактним і менше піддається поляризації валентним електронем. Що стосується термів, які відповідають більшим значенням орбітального моменту, то вони практично співпадають з воднеподібними. Для рядів калія, рубідія, цезія та франція характер спектру стає дещо іншим, що пов'язано з особливостями заповнення d та f оболонок в періодах таблиці Менделєєва, до яких відносяться ці атоми.

12.4 Спектри випромінювання лужних металів

Переходи між станами атомів лужних металів відбуваються відповідно з правилом відбору $\Delta\ell = \pm 1$. Тому переходи на s -рівні відбуваються лише з p -рівнів, які мають більш високу енергію. Переходи на p -рівні відбуваються з більш високоенергетичних s - та d -рівнів, на d -рівні з p - та f -рівнів і т.д.

В зв'язку з тим, що при одному і тому значенні n терми з різними ℓ значно відрізняються, спектр випромінювання лужних металів виявляється значно багатшим, ніж у воднеподібних атомів.

Якщо позначити n_1 найменше головне квантове число для валентного електрона лужного металу (їх значення можна знайти в другій колонці табл. 12.2), то найголов-

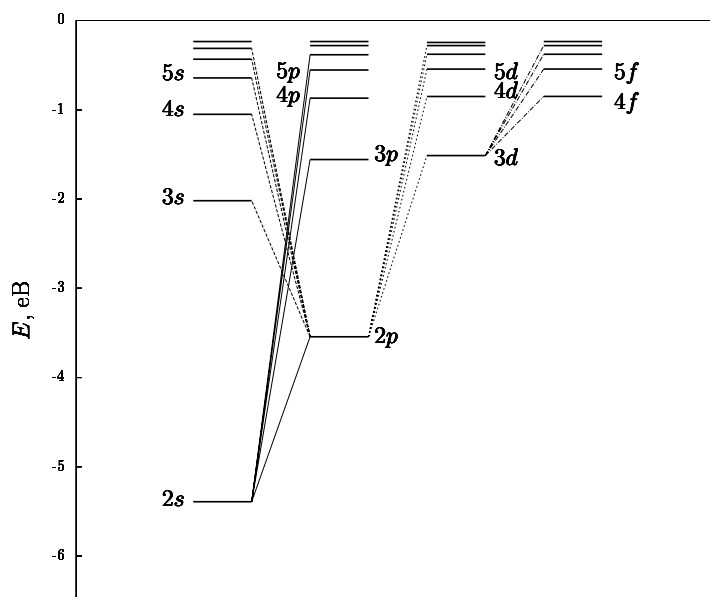


Рис. 12.3. Спектр термів атома літія. Тонкі неперервні лінії позначають переходи головної серії, пунктирні — різкої (друга побічна), точкові — дифузної (перша побічна), штрихпунктирна — Баргмана (фундаментальна)

ніші серії спектрів випромінювання лужних металів відповідають наступним переходам¹:

$$\begin{aligned}
 n_1s - np, & \text{ головна серія,} \\
 n_1p - ns, & \text{ різка або друга побічна серія,} \\
 n_1p - nd, & \text{ дифузної або перша побічна серія,} \\
 n'd - nf, & \text{ Баргмана або фундаментальна серія.}
 \end{aligned}$$

При $n \rightarrow \infty$ кожна з серій прямує до своєї границі, причому границі першої та другої побічних серій співпадають.

Найбільш інтенсивною лінією спектрів є перша лінія головної серії, тобто перехід $n_1s - n_1p$. Вона використовується в спектральному аналізі для виявлення малих концентрацій лужних металів.

Головна серія спектру, на відмінок від інших серій, може також спостерігатись у спектрах поглинання. Справа в тому, що при звичайних умовах майже усі атоми знаходяться в основному стані n_1s . Для спостерігання інших серій в спектрах поглинання потрібно значну частину атомів перевести в збуджені стани. Це можна зробити шляхом сильного нагрівання.

¹Значення n' для серії Баргмана можна знайти користуючись діаграмою на рис. 12.2 для кожного конкретного елемента.

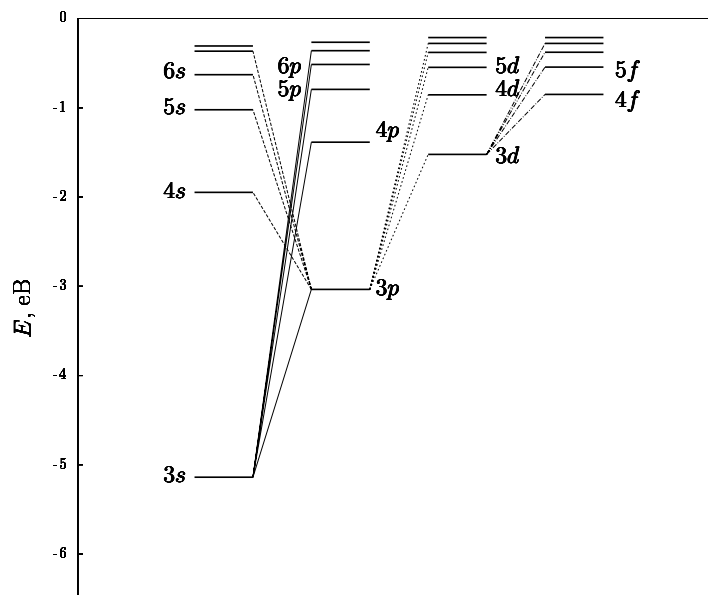


Рис. 12.4. Спектр термів атома натрія. Позначення переходів, як і на рис. 12.3

12.5 Тонке розщеплення спектрів лужних металів

За рахунок спин-орбітальної взаємодії орбітальний момент і спин валентного електрона додаються утворюючи повний електронний механічний момент атома $^2 \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Як і у атома водню, J приймає наступні значення:

$$J = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{при } L = 0, \\ L \pm \frac{1}{2} & \text{при } L \neq 0. \end{cases}$$

Відмінність в спектрах лужних металів від атома водню проявляється в тому, що у останніх виродження по орбітальному моменту знімається і тому вплив тонкої структури на окремі терм проявляється більш яскраво.

На рис. 12.5 показана схема розщеплення рівнів з $\ell \leq 3$. Дипольні переходи між ними визначаються правилами відбору

$$\Delta L = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1.$$

Отже, при переходах між $^2S_{1/2}$ станом та $^2P^o$ станами спектральна лінія розщеплюється на дві (дублет), а при переходах $^2P^o - ^2D$ та $^2D - ^2F$ — на три лінії (триплет). Так дублетом є так звана жовта D -лінія натрія, яка відповідає переходам $3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{1/2}^o$ та $3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{3/2}^o$.

²Як вже говорилося раніше, усі спіни та орбітальні моменти остова взаємно компентуються і тому в повний механічний момент атома внеску не дають. Тому для атомів лужних металів, як і для водню, різниці між великими та малими літерами немає, $J = j$, $L = \ell$ та $S = s = 1/2$.

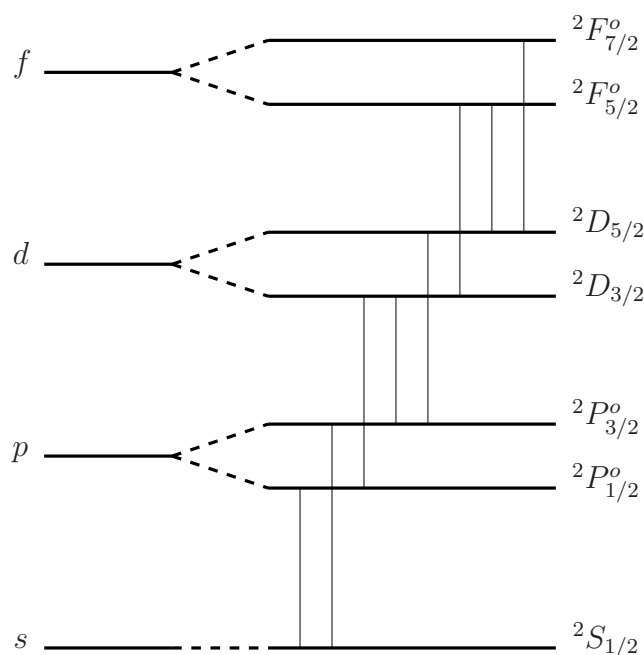


Рис. 12.5. Тонка структура термів атомів лужних металів та дипольні переходи між ними

Величину розщеплення описують формулою (9.30) замінивши в останній $Z \rightarrow Z_{\text{еф}}$. Звідси одержимо

$$\Delta E_{nL} \equiv E_{n,L+1/2} - E_{n,L-1/2} = \frac{Z_{\text{еф}}^4 \alpha^2}{2n^3 a_0} \frac{1}{L(L+1)}, \quad L \neq 0. \quad (12.6)$$

Отже, з ростом n і L величина розщеплення зменшується. Тому найбільш сильно воно проявляється для найнижчих термів. З формули (12.6) також випливає, що величина тонкого розщеплення швидко росте при збільшенні Z . Величина розщеплення першої лінії головної серії літїя становить 0,002%, в той час, як для цезія вона складає 5%.

Еталон часу. Переходи між станами надтонкої структури атома цезія використовуються при визначенні еталону часу та частоти, яке було затверджено в 1967 р. на XIII Генеральній конференції з мір та ваги:

«Секунда дорівнює 9 192 631 770 періодам випромінювання, відповідного переходу між двома надтонкими рівнями основного стану атома цезію-133» (Резолюція I).

Пізніше (в 1997 р.) до цього визначення було добавлено уточнення: «... атома цезію-133 у спокої при 0 К при відсутності збурення зовнішніми полями».

Цезієвий еталон частоти забезпечує можливість відтворення одиниці часу — секунди та одиниці частоти — герца з відносною похибкою щонайбільше $\pm 1 \times 10^{-11}$ (Вікіпедія).

Контрольні запитання і завдання

1. Які атоми відносяться до лужних металів?
2. Що таке квантовий дефект, від яких квантових чисел він залежить?

3. Чому для лужних металів немає виродження по орбітальному квантовому числу?
4. Які ви знаєте ізоелектронні ряди лужних металів?
5. Які серії спектрів лужних металів Ви знаєте?

Розділ 13

Атоми з двома електронами

13.1 Хвильова функція двох невзаємодіючих електронів

Згідно з принципом Паулі (див. 10.1.2) хвильова функція двох і більше електронів має бути антисиметричною відносно перестановки електронів. В загальному випадку це можна зробити з допомогою детермінанта Слетера (10.2). Проте у випадку двох електронів антисиметризацію хвильової функції легко виконати «руками»:

$$\psi_{\xi_1 \xi_2}(1, 2) = \sqrt{\frac{1}{2}} [\psi_{\xi_1}(1)\psi_{\xi_2}(2) - \psi_{\xi_1}(2)\psi_{\xi_2}(1)], \quad \xi_1 \neq \xi_2.$$

Тут множник $\sqrt{\frac{1}{2}}$ введено для збереження норміровки хвильової функції:

$$\int |\psi_{\xi_1 \xi_2}(1, 2)|^2 d^3x_1 d^3x_2 = 1.$$

Якщо електрони знаходяться в центральному полі, то ξ_1 та ξ_2 представляють набори наступних квантових чисел $\{n, \ell, m_\ell, m_s\}$ (головне квантове число, орбітальний момент, орбітальне магнітне квантове число та проекція спіна).

Розділимо спінові та орбітальні змінні:

$$\psi_{\xi_1 \xi_2}(1, 2) = \chi_{\sigma_1 \sigma_2}(1, 2) \Phi_{\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2).$$

Як спінову $\chi_{m_{s_1} m_{s_2}}(1, 2)$, так і орбітальну $\Phi_{\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ хвильові функції можна розложити на симетричні

$$\begin{aligned} \chi_{m_{s_1} m_{s_2}}^{\text{сим}}(1, 2) &= \chi_{m_{s_1} m_{s_2}}^{\text{сим}}(2, 1), \\ \Phi_{\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}}^{\text{сим}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \Phi_{\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}}^{\text{сим}}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1), \end{aligned}$$

та антисиметричні

$$\begin{aligned} \chi_{m_{s_1} m_{s_2}}^{\text{a.c.}}(1, 2) &= -\chi_{m_{s_1} m_{s_2}}^{\text{a.c.}}(2, 1), \\ \Phi_{\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}}^{\text{a.c.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= -\Phi_{\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}}^{\text{a.c.}}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \end{aligned}$$

хвильові функції.

З цих хвильових функцій можна побудувати дві хвильові функції, які задовольняють принципу Паулі:

$$\begin{aligned}\psi_{\text{орто}}(1, 2) &= \chi_{m_{s_1} m_{s_2}}^{\text{сим}}(1, 2) \Phi_{\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}}^{\text{a.c.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \\ \psi_{\text{пара}}(1, 2) &= \chi_{m_{s_1} m_{s_2}}^{\text{a.c.}}(1, 2) \Phi_{\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}}^{\text{сим}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2).\end{aligned}$$

Стани, що відповідають цим хвильовим функціям називають орто- і пара-станами¹.

Усього маємо 4 лінійно-незалежних спінових функцій, три симетричних та одна антисиметрична. Виявляється, що симетричні хвильові функції відповідають значенню повного спіна $S = 1$, а антисиметричні — $S = 0$. Тому:

$$\begin{aligned}|11\rangle &= \chi_{\uparrow\uparrow}^{\text{сим}}(1, 2) = \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2), \\ |10\rangle &= \chi_{\uparrow\downarrow}^{\text{сим}}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)], \\ |1-1\rangle &= \chi_{\downarrow\downarrow}^{\text{сим}}(1, 2) = \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\downarrow}(2), \\ |00\rangle &= \chi_{\uparrow\downarrow}^{\text{a.c.}}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)],\end{aligned}$$

де стрілочка \uparrow відповідає спіновому магнітному числу $m_s = \frac{1}{2}$, а \downarrow — магнітному числу $m_s = -\frac{1}{2}$ (спін направлений «вгору або «вниз»), а $|SM_S\rangle$ означає хвильову функцію з спіном S та спіновим магнітним числом M_S . Отже, орто-стану відповідає стан, який має $S = 1$, а пара-стану — $S = 0$. Часто орто-стан називають триплетним станом, а пара-стан — синглетним станом.

Запишемо орбітальні хвильові функції. Якщо $\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} \neq \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\}$, то

$$\begin{aligned}\Phi_{\{.. \}_1 \{.. \}_2}^{\text{сим.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{\{.. \}_1}(\mathbf{x}_1)\phi_{\{.. \}_2}(\mathbf{x}_2) + \phi_{\{.. \}_2}(\mathbf{x}_1)\phi_{\{.. \}_1}(\mathbf{x}_2)], \\ \Phi_{\{.. \}_1 \{.. \}_2}^{\text{a.c.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{\{.. \}_1}(\mathbf{x}_1)\phi_{\{.. \}_2}(\mathbf{x}_2) - \phi_{\{.. \}_2}(\mathbf{x}_1)\phi_{\{.. \}_1}(\mathbf{x}_2)],\end{aligned}\tag{13.1}$$

де $\{.. \}_i \equiv \{n_i \ell_i m_{\ell_i}\}$. Якщо ж стани однакові, $\{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}\} = \{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}\} = \{n \ell m_{\ell}\}$, то

$$\begin{aligned}\Phi_{\{.. \}_1 \{.. \}_2}^{\text{сим.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \phi_{\{.. \}}(\mathbf{x}_1)\phi_{\{.. \}}(\mathbf{x}_2), \\ \Phi_{\{.. \}_1 \{.. \}_2}^{\text{a.c.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= 0.\end{aligned}\tag{13.2}$$

13.2 Основний стан гелія та подібних йому атомів (розрахунок по теорії збурень і порівняння з експериментом)

Користуючись теорією збурень розрахуємо енергію основного стану атома гелія та подібних йому атомів, He, Li⁺, Be²⁺, B³⁺ і так далі.²

В якості збурення будемо розглядати енергію взаємодії між електронами

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hat{H}(1) + \hat{H}(2), \quad \hat{H}_1 = \frac{e^2}{r_{12}}, \quad r_{12} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|, \\ \hat{H}(i) &\text{ — гамільтоніан } i\text{-го електрона в полі ядра.}\end{aligned}$$

¹«Орто»- по грецькі означає *правильний*, а «пара» — *відхилення*.

²В стандартних позначеннях (розд. 12.3) — He I, Li II, Be III, B IV і так далі.

В основному стані атома обидва електрони перебувають в $1s$ -стані і тому в нульовому наближенні енергія зв'язку є

$$E_{1s^2}^{(0)} = 2E_{1s},$$

де $E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0}$ — енергія основного стану відповідного воднеподібного атома. Антисиметрична хвильова функція $\Phi_{1s1s}^{a.c.}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$ і тому, згідно (13.2), в основному стані атом існує лише в пара-стані.

Отже, в нульовому наближенні симетрична хвильова функція є

$$\begin{aligned}\Phi_{1s1s}^{сим.}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\phi_{1s}(\mathbf{x}_2), \\ \phi_{1s}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Z}{a_0}r\right).\end{aligned}$$

Тоді, згідно з теорією збурень (див. формулу 6.6)), поправка до енергії в першому порядку теорії збурень є

$$E_{1s^2}^{(1)} = e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 r_{12}^{-1} \phi_{1s}^2(\mathbf{x}_1) \phi_{1s}^2(\mathbf{x}_2). \quad (13.3)$$

Цю поправку називають кулонівською енергією і позначають Q .

Інтеграл (13.3), як і подібні йому інтеграли для збуджених станів, обчислюються в наступному розділі. Для основного стану кулонівська енергія є

$$Q = \frac{5e^2 Z}{8a_0}.$$

Таким чином

$$E_{1s^2} = -\frac{Ze^2}{a_0} \left(Z - \frac{5}{8}\right).$$

Якщо ввести поняття ефективного заряду ядра

$$Z_{\text{еф}} = Z \sqrt{1 - \frac{5}{8Z}},$$

то можна переписати вираз для енергії зв'язку

$$E_{1s^2} = -\frac{Z_{\text{еф}}^2 e^2}{a_0}.$$

Іншими словами взаємодія між електронами приводить до часткової екранізації заряду ядра. Ефективний заряд $Z_{\text{еф}}$ для гелія та ряду подібних йому атомів наведено в табл. 13.1, де $\Delta = \frac{E_{\text{екс.}} - E_{\text{теор.}}}{E_{\text{екс.}}}$.

Часто при порівнянні з експериментом говорять не про енергію зв'язку E_{1s^2} , а про енергію іонізації. По визначенню, енергія іонізації це мінімальна енергія, яку потрібно надати атому, щоб відірвати від нього один електрон у випадку, коли атом знаходиться в основному стані. Для гелія і подібних йому атомів вона дорівнює абсолютному

Табл. 13.1. Ефективний заряд ядра та енергія іонізації для ізоелектронного ряду гелія

		He I	Li II	Be III	B IV	C V	N VI	O VII
Z		2	3	4	5	6	7	8
$Z_{\text{еф}}$		1,658	2,669	3,674	4,677	5,679	6,681	7,681
$E_{\text{іон.}}, \text{eV}$	екс.	24,59	75,64	153,90	259,37	392,09	552,07	739,33
$E_{\text{іон.}}, \text{eV}$	теор.	20,41	71,44	149,68	255,14	387,81	547,70	734,80
$\Delta, \%$	збур.	17,0	5,6	2,7	1,6	1,1	0,8	0,6
$E_{\text{іон.}}, \text{eV}$	вар.	23,11	74,14	152,38	257,84	390,51	550,40	737,50
$\Delta, \%$	метод	6,0	2,0	1,0	0,6	0,4	0,15	0,02

значенню різниці енергії зв'язку в атомі і енергії відповідного воднеподібного атома, коли обидва атоми знаходяться в основному стані:

$$E_{\text{іон}} = E_{1s^2}(\text{He}) - E_{1s}(\text{He}^+) \quad \text{і так само для інших атомів.}$$

Користуючись одержаним виразом для енергії зв'язку одержимо наступний вираз для енергії іонізації

$$E_{\text{іон}} = \frac{Ze^2}{2a_0} \left(Z - \frac{5}{4} \right).$$

В табл. 13.1 приведено значення енергії іонізації для ізоелектронного ряду гелія, яке розраховане в першому порядку теорії збурень, та порівняння з експериментом. Видно, що при збільшенні Z величина відносної розбіжності між таким розрахунком та експериментом зменшується. Цьому факту легко надати фізичну інтерпретацію. Дійсно, при збільшенні Z взаємодія між ядром і окремими електронами збільшується порівнянно з взаємодією між електронами і тому застосування теорії збурень почине бути більш виправданим.

13.3 Збуджені стани атомів подібних гелію

Тепер розглянемо електронну конфігурацію $1sn\ell$, тобто таку конфігурацію, в якій один з електронів знаходиться в основному стані, а другий — в збудженому. В цьому випадку орбітальна хвильова функція може бути як симетричною, так і антисиметричною і тому атом може знаходитись, як в орто- так і пара-станах.

Знову почнемо з нульового наближення теорії збурень. В цьому наближенні симетричні та антисиметричні хвильові функції, згідно з формулами (13.1), слід записати через хвильові функції воднеподібних атомів

$$\Phi_{1sn\ell}^{\text{сим.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\phi_{n\ell}(\mathbf{x}_2) + \phi_{n\ell}(\mathbf{x}_1)\phi_{1s}(\mathbf{x}_2)],$$

$$\Phi_{1sn\ell}^{\text{а.с.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{x}_1)\phi_{n\ell}(\mathbf{x}_2) - \phi_{n\ell}(\mathbf{x}_1)\phi_{1s}(\mathbf{x}_2)].$$

В цьому наближенні енергія є сумою енергій воднеподібних атомів в станах $1s$ та $n\ell$

$$E_{1sn\ell}^{(0)} = E_{1s} + E_{n\ell} = -\frac{Z^2 e^2 (n^2 + 1)}{2a_0 n^2}.$$

В першому порядку теорії збурень поправка до енергії ϵ

$$E_{1sn\ell}^{(1)\text{пара}} = e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 r_{12}^{-1} |\Phi_{1sn\ell}^{\text{сим.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = Q + A,$$

$$E_{1sn\ell}^{(1)\text{орто}} = e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 r_{12}^{-1} |\Phi_{1sn\ell}^{\text{a.c.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = Q - A,$$

де

$$\begin{aligned} Q &= e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 r_{12}^{-1} |\phi_{1s}(\mathbf{x}_1)|^2 |\phi_{n\ell}(\mathbf{x}_2)|^2, \\ A &= e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 r_{12}^{-1} \phi_{1s}^*(\mathbf{x}_1) \phi_{n\ell}(\mathbf{x}_1) \phi_{n\ell}^*(\mathbf{x}_2) \phi_{1s}(\mathbf{x}_2). \end{aligned} \quad (13.4)$$

Ці інтеграли додатні і тому орто-стан завжди лежить нижче пара-стану.

В інтегралі Q легко впізнати кулонівську енергію, яка вже виникала у випадку основного стану (розд. 13.2). Вона представляє кулонівську енергію між двома електронами, які «розмазані» по усьому просторі. Другий інтеграл, A , називається обмінною взаємодією. Він є наслідком принципу Паулі і не має аналогу в класичній механіці.

Той факт, що орто-стани лежить нижче пара-станів легко пояснити на якісному рівні. Справді, поправка до енергії, яка виникає за рахунок взаємодії між електронами, залежить від того, наскільки близько «перебувають» в атомі електрони. Чим відстань між ними менша, тим більше буде енергія відштовхування. У випадку ортогелія електрони не можуть зійтись близько. Зокрема, їх хвильова функція

$$\Phi_{1sn\ell}^{\text{a.c.}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rightarrow 0, \quad \text{коли} \quad \mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}_2.$$

Проте такої заборони немає для пара-станів і тому в середньому в цих станах електрони знаходяться на менших відстанях. Отже, в пара-станах відштовхування сильніше і їх енергетичні рівні лежать вище, ніж у відповідних орто-станах. Легко бачити, що цей факт узгоджується з третім правилом Хунда.

Для того, щоб виконати інтегрування в (13.4) слід перейти до сферичних координат. Для інтегрування по кутовим змінним $d\Omega_1 d\Omega_2$ скористуємось відомим розкладом

$$r_{12}^{-1} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_{\ell,m} \frac{1}{2\ell+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^\ell Y_{\ell m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \varphi_2), & r_1 > r_2, \\ \frac{4\pi}{r_2} \sum_{\ell,m} \frac{1}{2\ell+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^\ell Y_{\ell m}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \varphi_2), & r_2 > r_1. \end{cases}$$

Використовуючи ортонормованність сферичних функцій і приймаючи до уваги, що $\phi_{1s}^*(\mathbf{x})$ не залежить від кутових змінних одержимо:

$$\begin{aligned} Q &= e^2 \int_0^\infty dr_1 R_{n\ell}^2(r_1) \left[r_1^{-1} \int_0^{r_1} dr_2 R_{10}^2(r_2) + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^{-1} R_{10}^2(r_2) \right] = \\ &= e^2 \int_0^\infty dr R_{n\ell}^2(r) \frac{1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)}{a_0 \rho}, \quad \rho = Z \frac{r}{a_0}, \\ A &= \frac{e^2}{2\ell+1} \int_0^\infty dr_1 R_{n\ell}(r_1) R_{10}(r_1) \left[r_1^{-1} \int_0^{r_1} dr_2 \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^\ell R_{n\ell}(r_2) R_{10}(r_2) + \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^{-1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^\ell R_{n\ell}(r_2) R_{10}(r_2) \right]. \end{aligned}$$

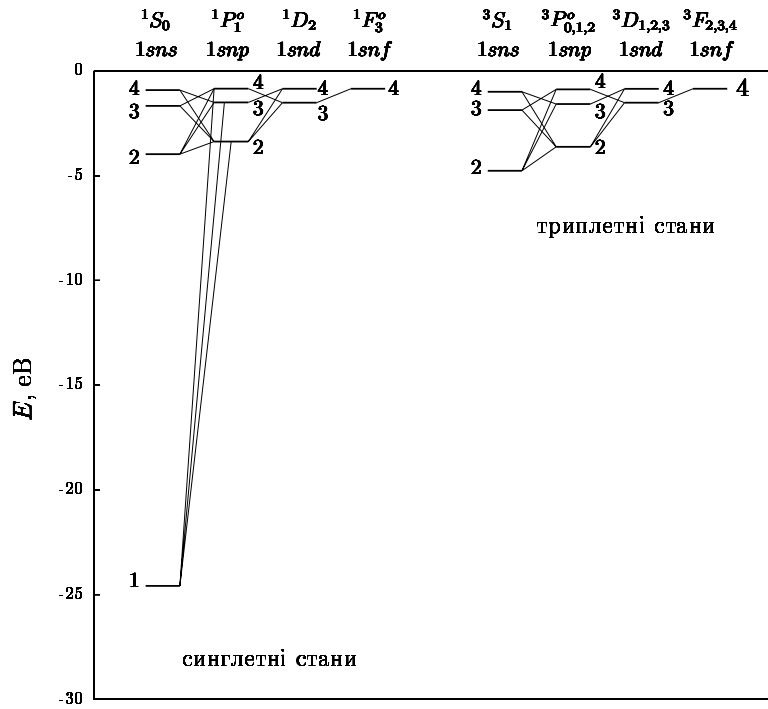


Рис. 13.1. Енергетичний спектр станів в атомі гелію

Підставляючи в ці формули радіальні функції (9.11) одержимо кулонівську та обмінну енергію

$$Q = 2ZR I_Q, \quad A = 2ZR I_A,$$

де R — стала Рідберга, а коефіцієнти I_Q та I_A (їх будемо називати кулонівським та обмінним інтегралами) приведені в табл. 13.2. Видно, що при збільшенні орбітального моменту обмінний інтеграл (а, значить, і обмінна енергія) зменшується набагато швидше, ніж кулонівський інтеграл (кулонівська енергія). Це означає, що різниця енергій синглетного та триплетного станів з ростом орбітального моменту зникає.

На рис. 13.1 приведено експериментально виміряний спектр термів атома гелію. Якісно він добре узгоджується з основними виводами теорії.

Як вже говорилося, для атома гелію збурення не є малою величиною і тому не

Табл. 13.2. Кулонівський та обмінний інтегралі розраховані в першому порядку теорії збурень

nl	I_Q	I_A
1s	5/8	-
2s	17/81	16/729
2p	59/243	112/6561
3s	198/32768	189/32768
3p	1783/16384	297/65536
3d	1819/16384	81/327680

Табл. 13.3. Енергетичні рівні збудження важких атомів подібних гелію (в еВ). Теоретичний розрахунок виконано в першому порядку теорії збурень. Експериментальні значення взято з бази даних www.nist.gov/pml/data/asd.cfm

		O VII		Ne IX		Si XIII	
конф.	терм	експ.	теор.	експ.	теор.	експ.	теор.
синглетні стани							
1s2s	1S	568,89	572,19	915,34	918,90	1854,65	1859,60
1s2p	$^1P^o$	573,95	575,61	922,02	923,17	1864,98	1865,58
1s3s	1S	664,11	665,53	1071,83	1073,34	2179,54	2181,59
1s3p	$^1P^o$	665,62	667,29	1073,77	1075,54	2182,55	2184,68
1s3d	1D	665,23	666,84	1074,00	1074,98	2182,07	2183,88
триплетні стани							
1s2s	3S	560,98	562,64	905,08	906,96	1839,42	1842,89
1s2p	$^3P^o$	568,59	568,18	914,92	913,88	1854,22	1852,58
1s3s	3S	661,93	663,02	1069,12	1070,20	2175,52	2177,20
1s3s	$^3P^o$	664,02	665,32	1071,81	1073,08	2179,60	2181,22
1s3d	3D	665,10	666,73	1073,35	1074,84	2181,92	2183,69

Табл. 13.4. Різниця енергій синглетного та триплетного рівнів важких атомів подібних гелію (в еВ). Теоретичний розрахунок виконано в першому порядку теорії збурень

		O VII		Ne IX		Si XIII	
n		експ.	теор.	експ.	теор.	експ.	теор.
2	$^1S - ^3S$	7,90	9,55	10,26	11,94	15,23	16,71
2	$^1P^o - ^3P^o$	5,36	7,43	7,10	9,29	10,75	13,00
3	$^1S - ^3S$	2,18	2,51	2,71	3,14	4,02	4,39
3	$^1P^o - ^3P^o$	1,60	1,97	1,96	2,47	2,94	3,45
3	$^1D - ^3D$	0,13	0,11	0,65	0,13	0,15	0,19

слід очікувати кількісного опису його спектра у першій порядку теорії збурень. Проте починаючи з $C\ V$ для атомів подібних гелію вже можна вважати збурення набагато меншим, ніж енергія взаємодії між окремим електроном та ядром. Тому кількісне порівнювання з експериментом збуджених станів зробимо для спектрів атомів важчих за вуглець.

В табл. 13.3 порівнюються з експериментом енергетичні рівні збудження, тобто різниця енергії терма та енергії основного стану

$$E_{1snl} - E_{1s1s},$$

для атомів $O\ VII$, $Ne\ IX$ та $Si\ XIII$. Видно, що енергетичні рівні, як і енергія іонізації, описуються теорією збурень в першому порядку з відносною точністю порядку десятих процента. В табл. 13.4 проводиться порівняння з експериментом різниці енергій синглетного та триплетного рівнів для тих самих атомів. Тут узгодження з експериментом значно гірше і в середньому сягає $\sim 10\%$.

13.4 Розрахунок енергії основного стану гелія та подібних йому атомів варіаційним методом

З попереднього випливає, що для кількісного опису властивостей гелія потрібно приймати до уваги наступні порядки теорії збурень, або розвивати підходи, які виходять за її рамки. Одним з таких методів є варіаційний метод Рітца (див. розд. 6.2).

В якості найпростішої пробної функції основного стану розглянемо функцію

$$f(\alpha, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\pi} \alpha^3 e^{-\alpha(r_1+r_2)},$$

де α — варіаційний параметр.

Розрахуємо середнє значення від гамільтоніана:

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \langle \hat{T} \rangle - 2Ze^2 \langle r_1^{-1} \rangle + e^2 \langle r_{12}^{-1} \rangle, \\ \langle \hat{T} \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2M_e} (4\pi)^2 \int dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 f(\alpha, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Delta_1 f(\alpha, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = a_0 e^2 \alpha^2, \\ 2Ze^2 \langle r_1^{-1} \rangle &= 2Ze^2 (4\pi)^2 r_1 r_2^2 f^2(\alpha, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -2Ze^2 \alpha, \\ e^2 \langle r_{12}^{-1} \rangle &= e^2 (4\pi)^2 \int dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 r_{12}^{-1} f^2(\alpha, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{5}{8} \alpha e^2. \end{aligned}$$

Тоді

$$E(\alpha) = e^2 \left(a_0 \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8} \alpha \right).$$

З умови мінімуму $E(\alpha)$ знаходимо варіаційний параметр

$$\alpha = a_0^{-1} \left(Z - \frac{5}{16} \right)$$

і наближене значення енергії є

$$E_0 = -\frac{e^2}{a_0} \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z + \frac{25}{256} \right).$$

Відповідно, енергія іонізації

$$E_{\text{іон.}} = -\frac{e^2}{2a_0} \left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + \frac{25}{128} \right). \quad (13.5)$$

В табл. 13.1 порівнюється результати розрахунку енергії іонізації, зроблений розрахованою за формулою (13.5), з експериментом та з результатом першого порядку теорії збурень. Видно, що навіть використовуючи найпростішу однопараметричну пробну функцію варіаційний метод приводить до досить точного результату.

Докладніше про застосування варіаційного метода Рітца для прецизійних розрахунків властивостей гелія можна познайомитись в книзі [6].

13.5 Спектри випромінювання гелія

При переходах в атомі гелія і атомах подібних йому зберігається спін S , тому спектри випромінювання цих атомів розбиваються на дві серії — одна для синглетних, а друга для триплетних станів. (Хоча й спостерігаються дуже слабкі переходи між ними, які порушують це правило. Наприклад, лінія $\lambda = 591,44 \text{ \AA}$, яка відповідає переходу $1s2p \ ^3P_1^o - 1s^2 \ ^1S_0$.)

Така властивість спектру гелія була причиною того, що в свій час допускалось існування двох хімічних елементів. Лише пізніше стало ясно, що це є особливістю будови атома гелія.

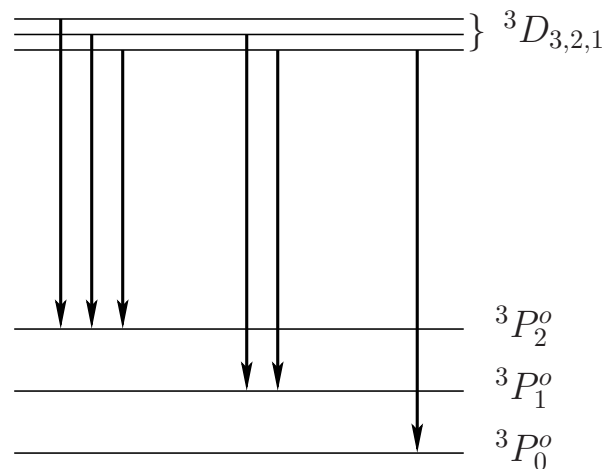


Рис. 13.2. Схема переходів $2p \ ^3P^o - 3d \ ^3D$

Спектри випромінювання для синглетних станів складаються з серій, які дуже нагадують серії лужних металів. Усі лінії спектру синглетні.

Переходи між триплетними лініями теж дають аналогічні серії, проте їх лінії мають більш складну структуру. Як приклад розглянемо перший член дифузної серії $2p \ ^3P^o - nd \ ^3D$, де $n \geq 3$. Ця лінія лежить в жовтій частині спектру з довжиною хвилі $\lambda = 5876 \text{ \AA}$. Її називають D_3 -лінією. Легко бачити, що правила відбору дозволяють 6 переходів показаних на рис. 13.2. Проте триплетна структура 3D -терму настільки вузька, що нею можна знехтувати. Тому спектральна лінія складається з

трьох компонентів

$$\begin{aligned} 2p^3P_2^o - 3d^3D_{3,2,1}, & \lambda = 5875,618 \text{ \AA}, \\ 2p^3P_1^o - 3d^3D_{2,1}, & \lambda = 5875,650 \text{ \AA}, \\ 2p^3P_0^o - 3d^3D_1, & \lambda = 5875,989 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (13.6)$$

13.5.0.1 Як був відкритий гелій

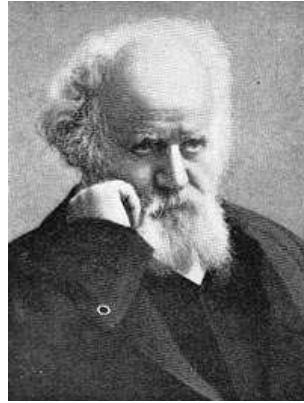


Рис. 13.3. Джозеф Норман Лок'єр Рис. 13.4. П'єр Жуль Сезар Жансен

Під час затемнення Сонця в 1868 р. спостерігаючи корону Сонця Н. Лок'єр та П. Жансен незалежно один від одного виявили яскраву жовту лінію (D_3 -лінію), яка не спостерігається в спектрах жодного з елементів відомих на той час. В 1871 р. Лок'єр висловив гіпотезу про те, що D_3 -лінія пов'язана з присутністю на Сонці нового елемента, який він назвав «гелієм». В 1895 р. У. Рамзай виділив з уранової руди газ в спектрі якого містилась D_3 -лінія і тим самим довів існування гелія на Землі.

13.5.0.2 Розповсюдженість гелія

Гелій другий після водню елемент по розповсюдженні у Всесвіті і складає 23 % усієї видимої космічної маси. Проте на Землі його не багато. Так в земній атмосфері по об'єму гелій складає $5,5 \times 10^{-4} \%$, а в земній корі його ще менше, $0,8 \times 10^{-6} \%$.

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке орто- і пара-стани гелія? Яким значенням спіна S вони відповідають?
2. Який фізичний зміст має кулонівська енергія Q ?
3. Що таке ефективний заряд ядра гелія $Z_{\text{еф}}$?
4. Що таке енергія іонізації атома гелія і подібних йому атомів?
5. Що таке обмінна енергія A , внаслідок чого вона виникає, чи має вона аналог в класичній фізиці?
6. Чому спектри атома гелія і подібних йому атомів розбиваються на дві серії, як ці серії називаються?
7. Яким переходам відповідає жовта D_3 лінія в спектрі гелія, чому вона має триплетну структуру?

Розділ 14

Рентгенівські промені

14.1 Рентгенівські спектри випромінювання

Рентгенівськими спектрами називають спектри випромінювання і поглинання рентгенівських променів, тобто електромагнітних хвиль з дуже короткою довжиною хвилі — від 10^{-2} до 10^3 Å.

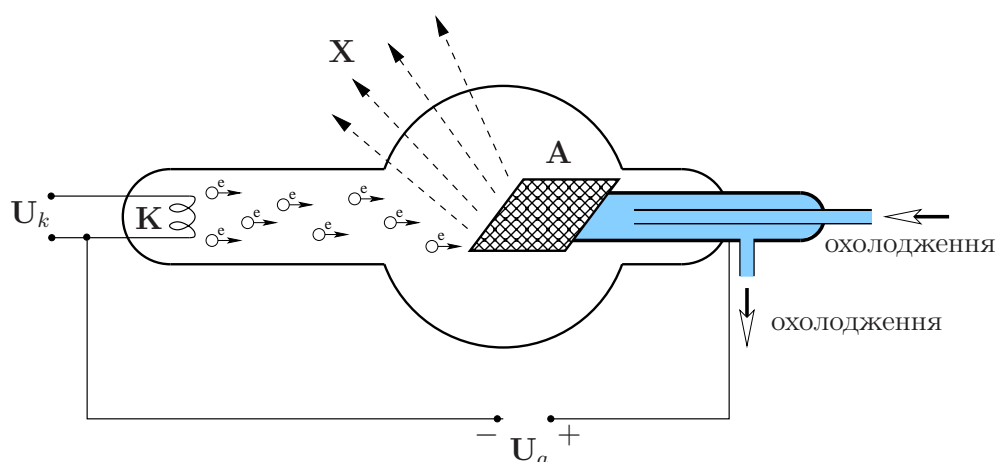


Рис. 14.1. Рентгенівська трубка

Рентгенівські спектри випромінювання виникають в рентгенівській трубці в результаті бомбардування анода електронами¹. Рентгенівська трубка складається з вакуумної колби, катода та анода, рис. 14.1. Інколи анод називають антикатодом. Електрони, які випромінюються катодом K , прискорюються під дією потенціала напруги U_a приложеного між анодом A і катодом. Потенціал U_a складає величину декілька десятків кіловольт.

Анод, як правило, виготовляють з міді, бо остання має велику теплопровідність. Кінець анода, на який падають електрони, зрізають під кутом $45\text{--}70^\circ$. В центрі аноду розміщують пластинку з важкого металу (наприклад, вольфраму), яка саме і служить джерелом рентгенівських променів.

¹Перша трубка, на якій В.К. Рентген відкрив рентгенівські промені, була, на відміну від сучасних, не електронною, а іонною.

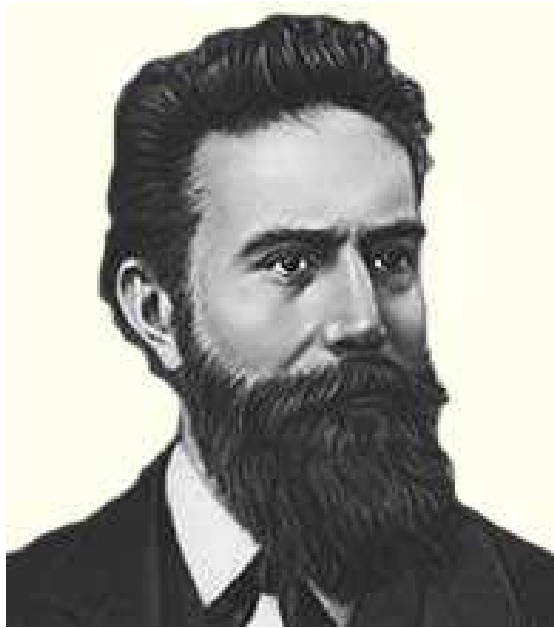


Рис. 14.2. Вільгельм Конрад Рентген

На рентгенівське випромінювання йде приблизно 1% кінетичної енергії, яку отримує електрон в процесі прискорення. Тому під час роботи трубки на аноді виділяється велика кількість тепла і на потужних рентгенівських трубках створюють тепловідвід.

Рентгенівські спектри випромінювання представляють результат накладення двох спектрів — *спектру гальмівного випромінювання електрона* і *характеристичних рентгенівських спектрів* (рис. 14.3).

Гальмівне випромінювання це випромінювання заряджених частинок, яке виникає при проходженні останніх через речовину. З класичної електродинаміки відомо, що інтенсивність випромінювання зарядженої частинки пропорційна квадрату її прискорення

$$I \sim a^2.$$

У свою чергу, згідно з другим законом Ньютона прискорення a визначається як відношення кулонівської сили взаємодії випромінюючої частинки з ядром до маси частинки m . Тоді

$$I \sim \left(\frac{Ze}{m}\right)^2$$

і інтенсивність випромінювання буде максимальною, коли m — маса найбільш легкої зарядженої частинки. З огляду на те, що такою є електрон, інтенсивність гальмівного випромінювання буде максимальною для електрона.

Спектр гальмівного випромінювання гладкий, причому при великих значеннях λ він асимптотично прямує до нуля, а при малих λ обривається, рис. 14.4. Обривання спектру є суттєво квантовим ефектом. Згідно законам квантової механіки частота світла, яке випромінюється, $\omega = \frac{\Delta E}{\hbar}$, де ΔE є енергія, яку втрачає електрон. Очевидно, що максимальному значенню ω (мінімальному значенню λ) відповідає випадок, коли

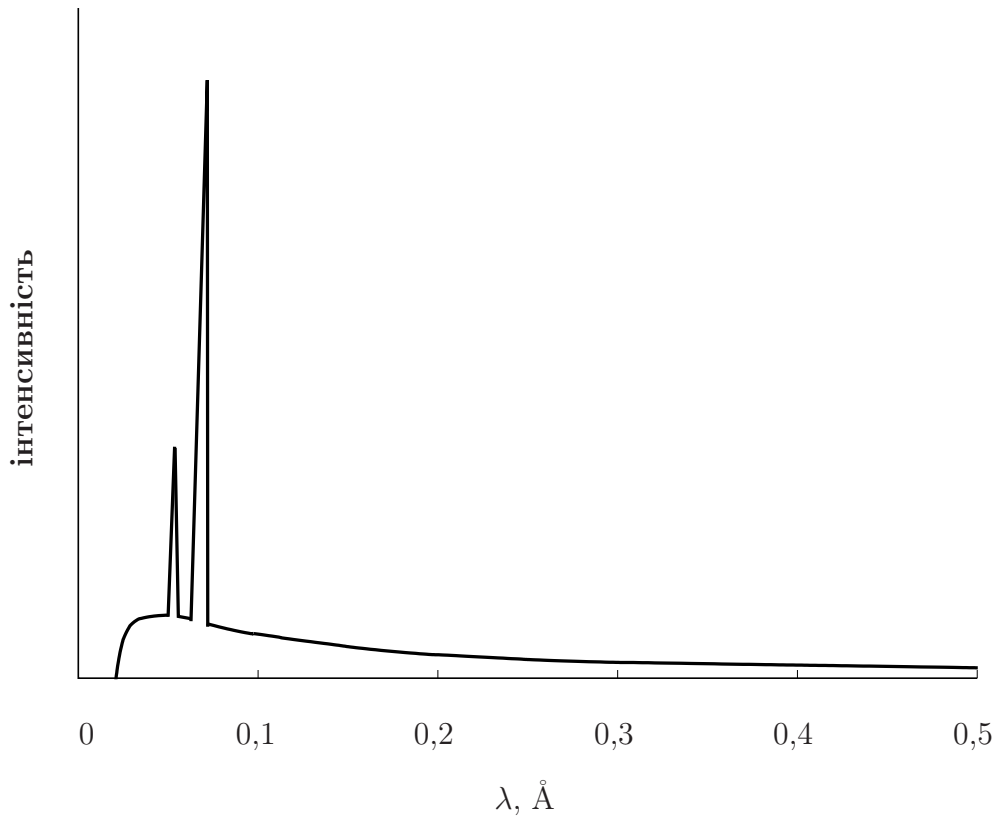


Рис. 14.3. Рентгенівський спектр

електрон втрачає усю свою кінетична енергія eU_a , тобто коли $\Delta E = eU_a$. Тому

$$\lambda_{\text{мін}} = \frac{2\pi c}{\omega_{\text{макс}}} = \frac{2\pi c\hbar}{eU_a}.$$

Звідси, зокрема, випливає, що $\lambda_{\text{мін}}$ залежить лише від потенціала U_a і не залежить від матеріала анода, що повністю підтверджується експериментом.

В зв'язку з тим, що спектр обривається різко, величина $\lambda_{\text{мін}}$ може бути виміряна з високою точністю. Тому довгий час вимірювання $\lambda_{\text{мін}}$ вважалося найбільш точним методом вимірювання сталої Планка. Проте зараз існують більш точні методи, на яких зараз зупинятися не будемо.

14.2 Дірки в нижніх оболонках та їх терми

Характеристичні спектри дискретні і представляють собою спектри випромінювання атомами при збудженні їх внутрішніх орбіт. У внутрішніх оболонках електрон має дуже велику енергію. Зважаючи на близькість внутрішніх оболонок до ядра кулонівське поле останнього виявляється практично не екранірованим і енергію електрона легко оцінити скориставшись борівською формулою для енергії воднеподібного атома $|E_n| = \frac{Z^2 e^4 M_e}{2n^2 \hbar^2}$. Наприклад, для електрона на найнижчій орбіті (її називають K -орбітою) $n = 1$ і тоді $|E_K| = Z^2 E_0$, де $E_0 = 13.6$ eV — енергія іонізації атома водню в основному стані. Тоді одержимо:

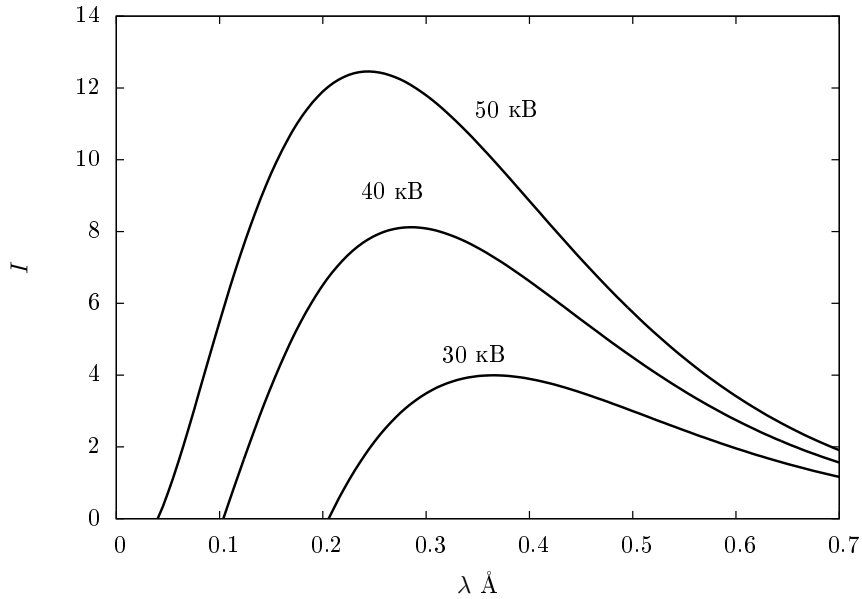


Рис. 14.4. Розподіл інтенсивності гальмівного випромінювання по довжинах хвиль при різних напрузі на рентгенівській трубці

- для урана $|E_K| = 92^2 \times 13,6 = 115110$ eV,
- для вольфраму $|E_K| = 74^2 \times 13,6 = 74474$ eV,
- для міді $|E_K| = 29^2 \times 13,6 = 11438$ eV.

При вибиванні або під час переходу електрона з внутрішніх оболонок на зовнішні атом стає дуже нестійким. Вакансію, що утворилася після вибивання електрона з внутрішньої оболонки, прийнято називати «діркою». Електрони, що знаходяться на вищих оболонках, прагнуть зайняти дірку, а енергія, що звільняється при такому переході, випромінюється у вигляді кванта світла високої частоти. Вибивання електрона можна здійснити, зокрема, бомбардуючи атом пучком електронів досить високої енергії.

Рівні внутрішніх електронів називають рентгенівськими термами. Для їх класифікації вказують на оболонку, на якій утворилася дірка, використовуючи при цьому заголовні букви латинського алфавіту K, L, M і так далі, що відповідає значенням головного квантового числа $n = 1, 2, 3, \dots$

Повний момент імпульсу всіх електронів, які повністю заповнюють усі стани з одним значенням головного квантового числа n , дорівнює нулю. При утворенні дірки відповідна оболонка набуває моменту $J = L \pm \frac{1}{2}$. Тому для дірки можна використовувати ту саму класифікацію, що і для електронних станів: nL_J . Як приклад дамо повне позначення найнижчих станів:

$$\begin{array}{cccccccccc}
 1S_{\frac{1}{2}} & 2S_{\frac{1}{2}} & 2P_{\frac{1}{2}} & 2P_{\frac{3}{2}} & 3S_{\frac{1}{2}} & 3P_{\frac{1}{2}} & 3P_{\frac{3}{2}} & 3D_{\frac{3}{2}} & 3D_{\frac{5}{2}} \\
 \text{K} & \text{L}_I & \text{L}_{II} & \text{L}_{III} & \text{M}_I & \text{M}_{II} & \text{M}_{III} & \text{M}_{IV} & \text{M}_V
 \end{array}$$

Тут верхня стрічка відповідає звичайним спектроскопічним позначенням, а внизу вказані символи, що використовуються в спектроскопії рентгенівських термів. В зв'язку

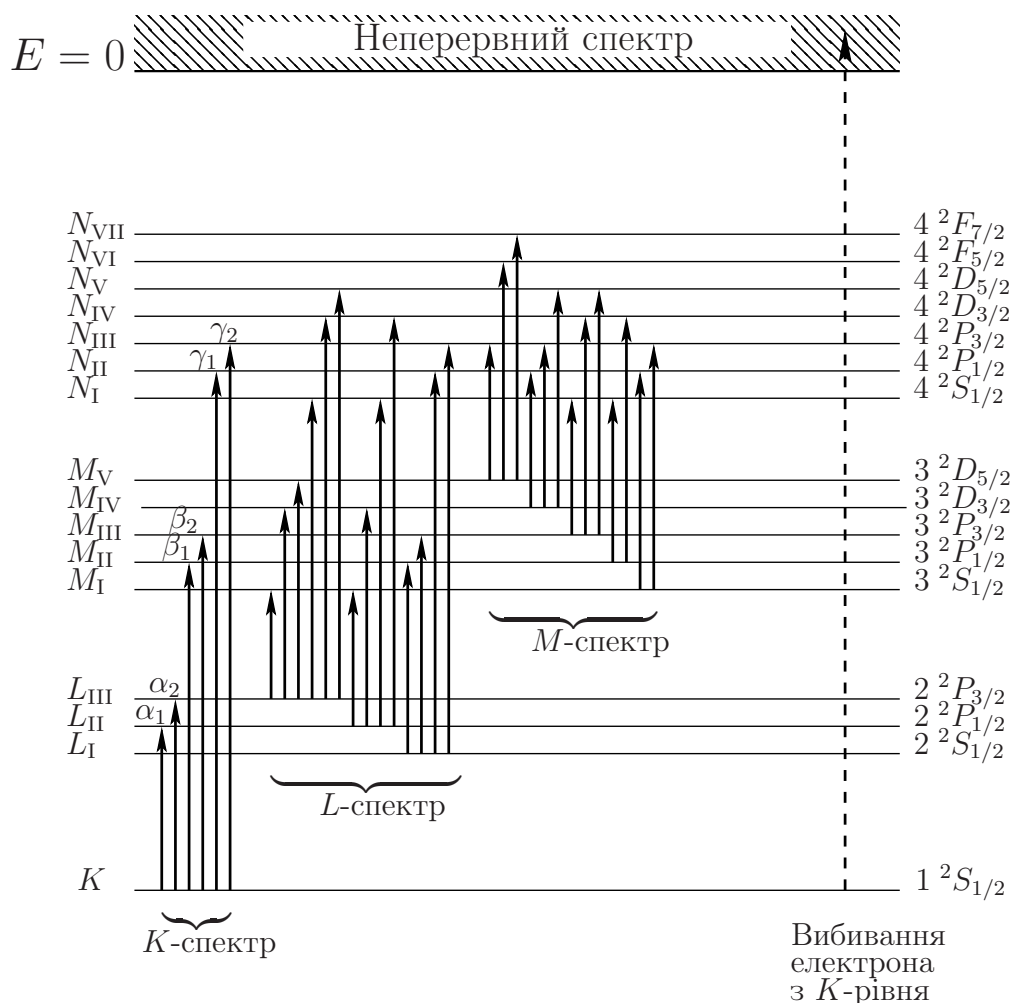


Рис. 14.5. Найнижчі терми дірок і переходи між ними

з тим, що поле, в якому знаходяться внутрішні електрони, майже кулонівське, усі рівні внутрішніх електронів з однаковим n розташовуються близько один до одного.

З правил відбору

$$\Delta L = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

витікає, що не всі переходи можливі. Наприклад, переходи $L_I \rightarrow K$ і $M_i \rightarrow L_i$ неможливі, оскільки в цих станах $L = L'$. Неможливі також переходи з термів L_I і K у терми M_V і M_{IV} з огляду на те, що для них $L' = L - 2$. Для переходу $L_{II} \rightarrow M_V$ $L' = L - 1$, проте для нього $J' = J + 2$ що заборонено правилом відбору по J .

На рис. 14.5 приведені найнижчі (K , L , M і N) терми дірок і дозволених переходи між ними. Нагадаємо, що дірки, на відміну від електронів, переміщуються при переходах не вниз, а наверх.

Слід зауважити, що в сплавах та хімічних сполуках внутрішні оболонки кожного з елементів не змінюються. Тому характеристичні спектри сплавів та хімічних сполук одержуються накладанням характеристичних спектрів елементів, які входять до їх складу.

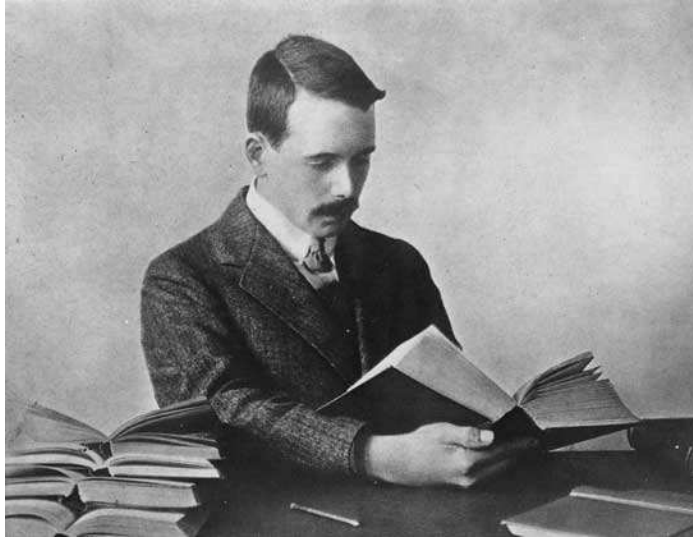


Рис. 14.6. Генрі Мозлі

14.3 Закон Мозлі

Особливістю, яка відрізняє характеристичні рентгенівські спектри від оптичних лінійчастих спектрів різних елементів, є те, що перші досить прості та однорідні. Це пов'язано з тим, що для різних елементів одні й ті самі терми рентгенівського спектру відрізняються лише величиною Z і тому при невеликих змінах Z відбувається просто зсув відповідних ліній без корінної перебудови спектру. Вперше ця властивість характеристичних спектрів була виявлена Г. Мозлі в 1913 р. експериментальним шляхом. На фотографії рис. 14.7, яку взято з роботи Мозлі, показані K -спектри елементів від кальція, $Z = 20$ до цинку (входить до складу латуні), $Z = 30$. Спектри окремих речовин розміщені в порядку зростання Z на одиницю таким чином, що відстань від края фотографії до окремої лінії пропорційна довжині хвилі лінії. Нерегулярність між титаном і кальцієм говорить, про те що в цьому місці знаходиться ще один елемент з $Z = 21$ (скандій, Sc).

Розглянемо енергетичні рівні на внутрішніх оболонках атома. Відмінність рівнів всередині однієї оболонки по орбітальному квантовому числу ℓ пов'язано з відхиленням самоузгодженого поля $U_{c.y.}$ від кулонівського

$$Z \rightarrow Z_0 = Z - \sigma_{n\ell},$$

причому $Z \gg \sigma_{n\ell}$. Тоді енергія відповідного рівня буде рівна

$$E_n = -\frac{(Z - \sigma_{n\ell})^2}{2n^2} \times \frac{\hbar^2}{M_e a_0^2},$$

і для частот випромінювання при переходах на глибоких оболонках отримаємо формулу

$$\omega_{n_2 n_1} = (Z - \sigma_{n\ell})^2 R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

де R_∞ — стала Рідберга.

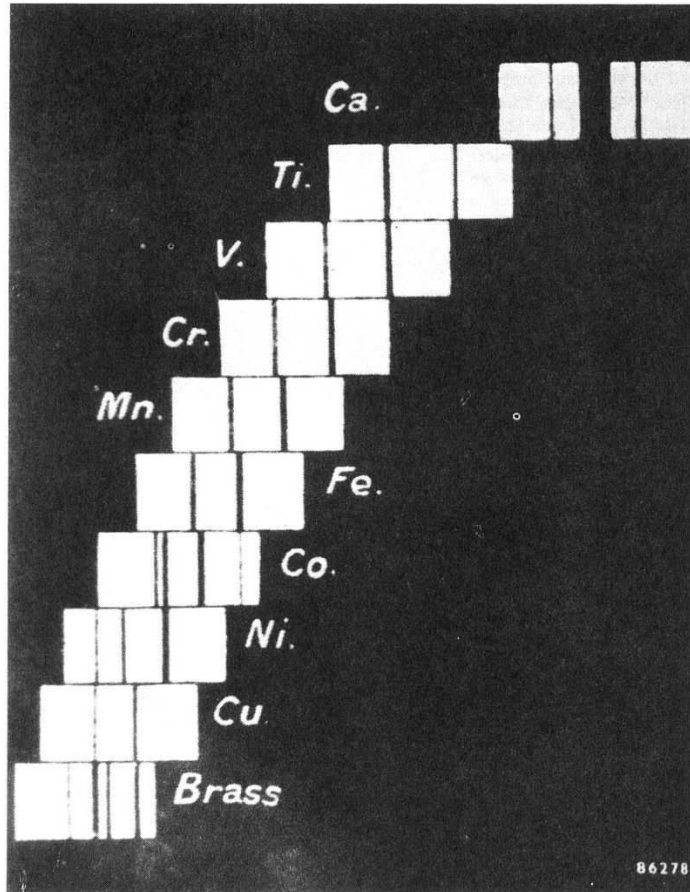


Рис. 14.7. К-спектри різних елементів

Головний внесок у поправку σ_{nl} дає взаємодія електрона з найближчими сусідами і тому слід очікувати, що σ_{nl} не залежить від Z . Тоді для окремої серії впливає лінійна залежність від Z кореня квадратного частоти

$$\sqrt{\frac{\omega}{R_{\infty}}} = C_{n_1, n_2}(Z - \sigma).$$

Ця залежність називається *законом Мозлі*. Графіки Мозлі для різних серій характеристичного рентгенівського випромінювання приведені на рис. 14.8.

Сталу екранування σ (для простоти опускаємо відповідні індекси) беруть з експерименту. Так для К-серії $\sigma = 1$, а для L-серії $\sigma \approx 5,5$.

Закон Мозлі показав, що порядковий номер елемента в періодичній таблиці Менделєєва співпадає з зарядом ядра. Тому потрібно розміщувати елементи не за його атомною масою (як це робив Менделєєв), а за Z . Це дало можливість уточнити розміщення окремих елементів в таблиці Менделєєва. Зокрема, до досліджень Мозлі було невідомо як розташувати кобальт (атомна вага $A = 58,933$) і нікель ($A = 58,71$). З закону Мозлі вдалося встановити, що спочатку потрібно розташувати більш важкий кобальт. Мозлі також встановив місце технецію під номером 43.

До Мозлі хімічні властивості елементів рідких земель ($58 \leq Z \leq 71$) були погано відомі і тому їх розміщення в таблиці Менделєєва було під знаком запитання. Аналіз,

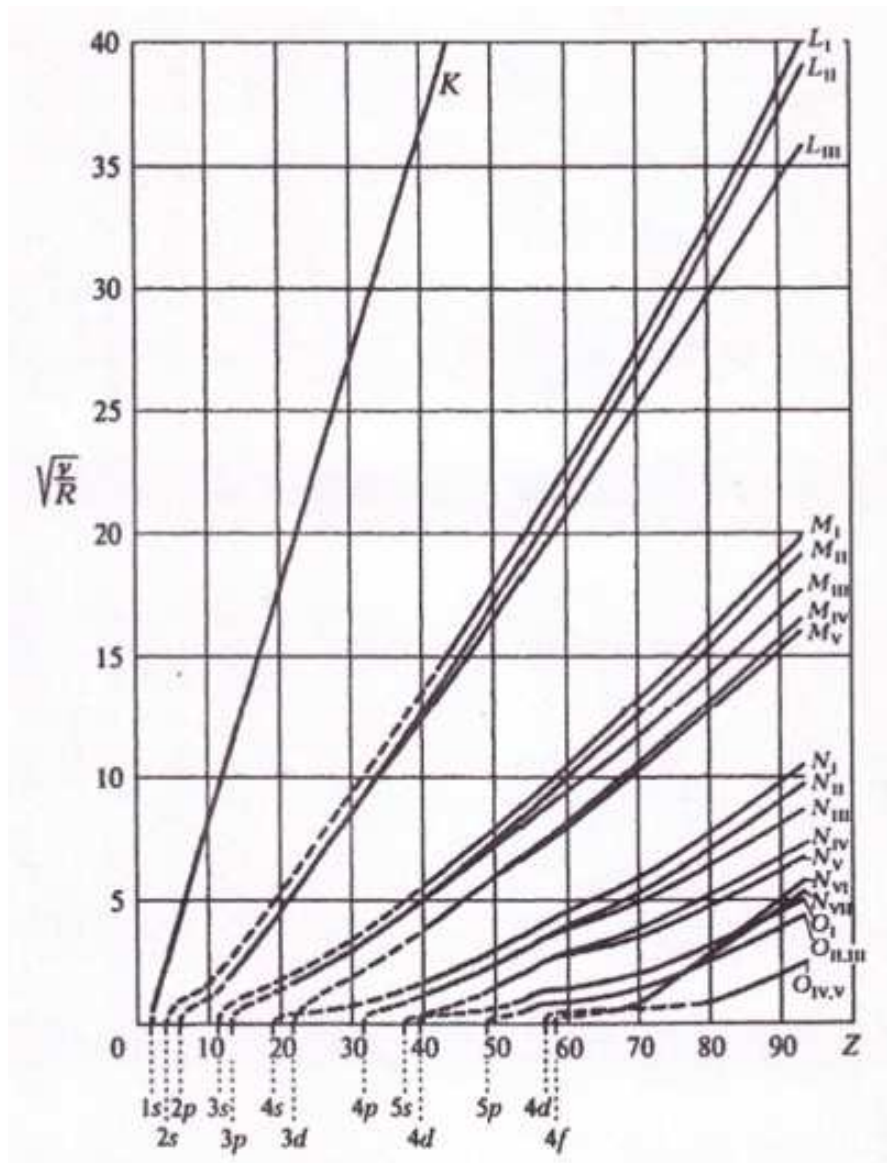


Рис. 14.8. Графіки Мозлі (взято з [14])

проведений на основі закону Мозлі, дав можливість ліквідувати неоднозначності в їх розміщенні. В результаті виявилось, що на Землі існують рівно 92 елементи.

Більш точні дослідження, які були проведені після Мозлі, показали деякі відхилення від його закону. Проте, як це видно з рис. 14.8, вони стають суттєвими лише для вищих серій (M , N , O , і т.д.), а для K - та L -серій відхилення незначні.

14.4 Спектри поглинання рентгенівських променів

При проходженні крізь речовину рентгенівські промені виявляють зовсім інші властивості, ніж оптичні промені. Так тонкий лист алюмінію добре пропускає рентгенівські промені, в той час, як для оптичних променів він повністю непрозорий. З іншого боку, свинцеве скло досить прозоре для оптичної частини спектру і практично не про-

пускає рентгенівські промені. Крім того, при пропусканні крізь речовину гальмівного рентгенівського проміння не з'являється, на відміну від оптичного проміння, темних плям на місці ліній характеристичного спектру. Це пояснюється тим, що в атомах зразка усі внутрішні оболонки повністю заповнені і тому немає дірок, в які електрони з нижчих станів могли би перейти під дією рентгенівських променів. Тому для рентгенівських променів немає обернення ліній, в той час як для оптичних променів воно має місце.

Залежно від товщини зразка l інтенсивність пучка рентгенівських променів зменшується по експоненціальному закону

$$I = I_0 e^{-\mu l}.$$

Параметр μ називають коефіцієнтом ослаблення.

Ослаблення пучка відбувається як за рахунок розсіяння променів, та їх поглинання. Тому можна написати

$$\mu = \tau + \sigma,$$

де τ — коефіцієнт поглинання, а σ — коефіцієнт розсіяння.

Процеси розсіяння для рентгенівських та оптичних променів відрізняються. Видиме світло розсіюється в речовині завдяки присутності частинок іншої речовини, а також на флюктуаціях густини речовини зразка. Останнє називають релеевським розсіянням. Довжина хвилі рентгенівських променів в тисячі і десятки тисяч разів менша, ніж у видимого світла. Тому вони розсіюються не на неоднорідностях густини, а на самих атомах і електронах.

Часто використовують масові (μ_m, τ_m, σ_m) і атомні (μ_a, τ_a, σ_a) коефіцієнти поглинання:

$$\begin{aligned} \mu_m &= \frac{\mu}{\rho}, & \tau_m &= \frac{\tau}{\rho}, & \sigma_m &= \frac{\sigma}{\rho}, \\ \mu_a &= \mu_m \frac{A}{N_A}, & \tau_a &= \tau_m \frac{A}{N_A}, & \sigma_a &= \sigma_m \frac{A}{N_A}, \end{aligned}$$

де ρ — густина речовини, A і N_A — атомна вага і число Авагадро.

Атомні коефіцієнти μ_a, τ_a і σ_a мають простий фізичний зміст: це ефективна площа, яка, відповідно, ослабляє, поглинає та розсіює рентгенівський пучок, коли один атом приходить на одиницю площі поперечного перерізу пучка. В зв'язку з тим, що в сполуках рентгенівські промені ослабляються кожним елементом сполуки незалежно одним від одного, атомними коефіцієнтами зручно користуватись при розсіянні на сполуках.

Емпірично встановлено, що в досить широкій області λ коефіцієнт τ_a підпорядковується наступному закону

$$\tau_a = CZ^4 \lambda^3, \quad (14.1)$$

де C — коефіцієнт. Область, де виконується цей закон, називають *смугою поглинання*. На границі смуги поглинання τ_a різко змінюється (див. рис. 14.9). Це виникає тому, що енергія γ -кванта співпадає з енергією електрона на K оболонці E_K . Відповідна смуга поглинання визначається частотам меншими

$$\omega_K = \frac{2\pi c}{\lambda_K} = -E_K/\hbar.$$

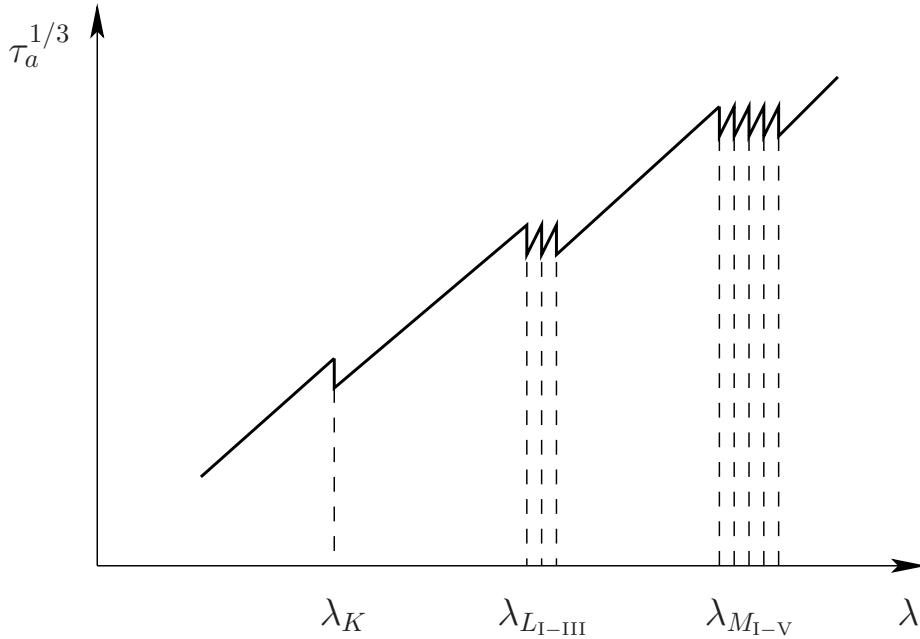


Рис. 14.9. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі

При подальшому збільшенні λ енергії γ -кванта не вистачає на збудження електронів, які знаходяться на K -оболонці. Проте можуть збуджуватись L -електрони. Тому для τ_a закон (14.1) знову буде виконуватись, доки енергія фотона не буде рівною E_{L_I} , $E_{L_{II}}$, $E_{L_{III}}$ і т.д.

На закінчення розглянемо рентгеноскопію людини. З цією метою користуючись формулою (14.1) розрахуємо ослаблення рентгенівських променів в кістках і в тілі. Відомо, що кістки в основному складаються з фосфорно кислого кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а тканини тіла з води H_2O . Тому легко розрахувати відношення

$$\frac{\tau_a^{\text{кістка}}}{\tau_a^{\text{тіло}}} = \frac{3 \times 20^4 + 2 \times 15^4 + 8 \times 8^4}{2 \times 1^4 + 8^4} \approx 150.$$

Тепер потрібно розрахувати відношення масових коефіцієнтів:

$$\begin{aligned} \frac{\tau_m^{\text{кістка}}}{\tau_m^{\text{тіло}}} &= \frac{\tau_a^{\text{кістка}}}{\tau_a^{\text{тіло}}} \frac{A(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{A(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= 150 \times \frac{3 \times 40 + 2 \times 30 + 8 \times 16}{2 \times 1 + 16} = 150 \times \frac{308}{18} \approx 9. \end{aligned}$$

Далі потрібно домножити це відношення на відношення густин кістки і тканини:

$$\frac{\tau^{\text{кістка}}}{\tau^{\text{тіло}}} = \frac{\tau_m^{\text{кістка}}}{\tau_m^{\text{тіло}}} \frac{\rho^{\text{кістка}}}{\rho^{\text{тіло}}} \approx 9 \times (2 - 3).$$

Отже, кістки значно сильніше ослаблюють рентгенівські промені, ніж тіло. Тому від них на рентгенівській плівці залишається чорна пляма.

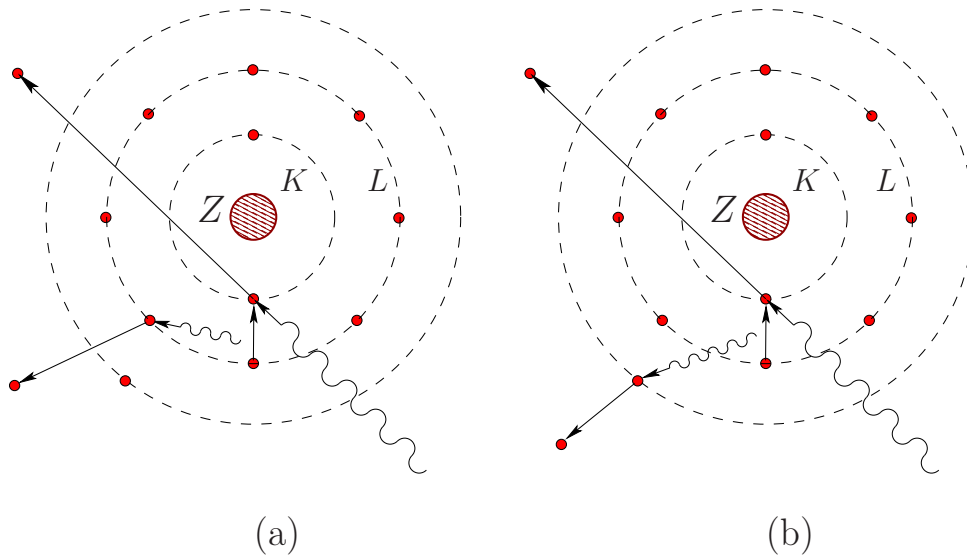


Рис. 14.10. Оже-ефект: фотон, який випромінюється в результаті переходу L -електрона в K -дірку, вибиває електрон з L -оболонки (а) або іншої оболонки (б)

14.5 Оже-ефект

Іноді при опромінюванні речовини жорстким рентгенівським промінням спостерігаються події, коли з однієї точки випромінюються два електрони. Це явище називають Оже-ефектом на честь П'єра Віктора Оже, який в 1923 р. спостерігав це явище в камері Вільсона на атомах криптона².

У разі Оже-ефекту, як і в процесі утворення характеристичного випромінювання, γ -квант вибиває електрон однієї з найнижчих оболонок атома (наприклад, K -оболонки), в результаті чого на цій оболонці виникає дірка. Проте енергія, яка виділяється при заповненні дірки електроном однієї з верхніх оболонок, не висвітлюється у вигляді характеристичного випромінювання, а передається без випромінювання одному з електронів атома (рис. 14.10). Виявляється, що цієї енергії достатньо, щоб електрон був вибитий з атома. Таким чином утворюється двічі іонізований атом і два електрони, один з яких вибитий γ -квантом і другий, так званий, Оже-електрон.

Характерною особливістю Оже-електронів є те, що їх кінетична енергія визначається не енергією γ -кванта, а внутрішньою структурою даного атома. Тому вимірювання спектру Оже-електронів дозволяє визначити будову атома, на якому утворився Оже-електрон. Цей факт положений за основу Оже-спектроскопії, яка дозволяє по вивченню спектра Оже-електронів визначити атомний склад зразка.

Контрольні запитання і завдання

1. В якому діапазоні лежать довжини хвиль рентгенівських променів?
2. Який механізм виникнення спектру гальмівного випромінювання електронів, який характер має цей спектр?
3. В чому полягає причина різкого обривання спектру гальмівного випромінювання

²Це явище також спостерігала Ліза Мейтнер в 1922 р.

при малих довжинах хвилі?

4. Який механізм виникнення характеристичного спектру рентгенівського випромінювання, який характер має цей спектр?

5. Внаслідок чого виникають дірки в нижніх оболонках атомів, яка спектроскопічна класифікація дірок?

6. Сформулюйте закон Мозлі.

7. Чим відрізняються спектри поглинання від спектрів випромінювання рентгенівських променів?

8. Як утворюються Оже-електрони?

Розділ 15

Атом у зовнішньому магнітному полі

15.1 Магнітний момент атома

Повний магнітний момент атома складається з магнітного моменту створеному електронами та магнітного моменту ядра:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_e + \boldsymbol{\mu}_{\text{яд}}.$$

По порядку величини $|\boldsymbol{\mu}_e|$ більша за $|\boldsymbol{\mu}_{\text{яд}}|$ в $\frac{M_p}{M_e} \sim 10^3$ разів, тому надалі при обговоренні магнітних властивостей атома будемо нехтувати внеском магнітного моменту ядра.

Електронний магнітний момент $\boldsymbol{\mu}_e$ складається з спінових магнітних моментів окремих електронів та магнітних моментів, зв'язаних з орбітальним рухом електронів. У випадку LS -зв'язку

$$\boldsymbol{\mu}_e = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S,$$

де $\boldsymbol{\mu}_S$ і $\boldsymbol{\mu}_L$ — сума відповідних магнітних моментів окремих електронів:

$$\boldsymbol{\mu}_S = \sum_{i=1}^Z \boldsymbol{\mu}_s^{(i)}, \quad \boldsymbol{\mu}_L = \sum_{i=1}^Z \boldsymbol{\mu}_\ell^{(i)}.$$

Беручи до уваги, що гіромагнітне відношення для спіну в два рази більше ніж для орбітального моменту, $\boldsymbol{\mu}_e$ наступним чином виражається через \mathbf{L} та \mathbf{S} :

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\gamma_\ell (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = -\gamma_\ell (\mathbf{J} + \mathbf{S}), \quad (15.1)$$

де $\gamma_\ell = \frac{e}{2M_e c}$ — орбітальне гіромагнітне відношення. Знак мінус виникає тому, що заряд електрона від'ємний.

Відношення (15.1) приводить до важливого наслідка: в загальному випадку магнітний момент $\boldsymbol{\mu}_e$ та повний механічний момент атома \mathbf{J} не колінарні (рис. 15.1). В результаті $\boldsymbol{\mu}_e$ виконує прецесію навколо \mathbf{J} . Тому головний інтерес представляє не сам момент $\boldsymbol{\mu}_e$, а його середнє значення $\langle \boldsymbol{\mu}_e \rangle$, яке, очевидно, співпадає з проекцією моменту на напрям спіну атома.

Такий усереднений момент можна записати у вигляді

$$\langle \boldsymbol{\mu}_e \rangle = -\frac{e}{2M_e c} g \mathbf{J},$$

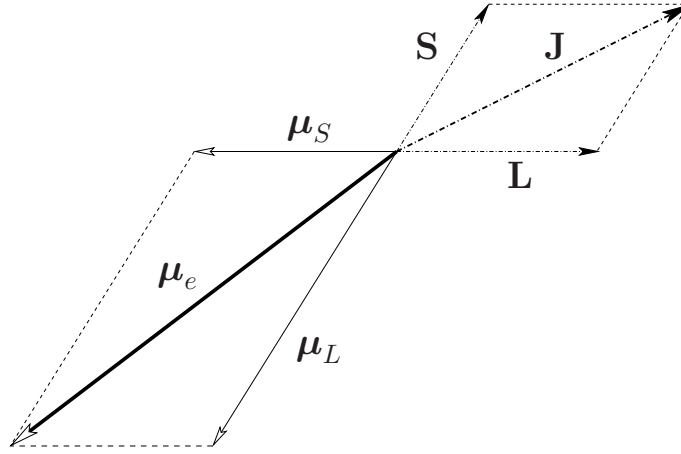


Рис. 15.1. Магнітний момент електрона. В зв'язку з тим, що гіромагнітне відношення для спіна в два рази більше ніж для орбітального моменту, повний магнітний момент μ_e не колінарний повному магнітному моменту атома

де g — деякий множник, який називають *множником Ланде*. Він залежить від квантових чисел J , L та S і тому надалі будемо йому приписувати відповідні індекси.

Розрахуємо множник Ланде. З цією метою розглянемо скалярний добуток $\mu_e \cdot \mathbf{J}$, який, очевидно, співпадає зі скалярним добутком усередненого моменту на \mathbf{J} :

$$\mu_e \cdot \mathbf{J} = \langle \mu_e \rangle \cdot \mathbf{J} \quad \text{або} \quad (\mathbf{J} + \mathbf{S}) \cdot \mathbf{J} = g_{JLS} \mathbf{J}^2. \quad (15.2)$$

Перепишемо скалярний добуток $\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$ через квадрати операторів \mathbf{S}^2 , \mathbf{L}^2 та \mathbf{J}^2 . Це легко зробити піднесши до квадрата праву та ліву частини рівності $\mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$:

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S},$$

звідки:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2).$$

Підставляючи цей вираз в (15.2) і міняючи квадрати відповідних операторів на їх властні значення одержимо

$$g_{JLS} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (15.3)$$

Значення множника Ланде для $S = 1/2$, 1 та $3/2$ приведено в табл. 15.1.

У випадку іншої схеми зв'язку значення множника Ланде інші. Так у випадку jj -зв'язку для двох електронів множник Ланде буде (див. *Задачу 15.1*):

$$g = \frac{g_1 + g_2}{2} + \frac{(g_1 - g_2) [j_1(j_1 + 1) - j_2(j_2 + 1)]}{2J(J + 1)}, \quad (15.4)$$

де g_1 та g_2 множники Ланде для кожного з електронів.

Табл. 15.1. Значення множника Ланде у випадку LS -зв'язку.

$S = 1/2$				
L	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
S	2	-	-	-
P	2/3	4/3	-	-
D	-	4/5	6/5	-
F	-	-	6/7	8/7

$S = 1$				
L	$J = 1$	2	3	4
S	2	-	-	-
P	3/2	3/2	-	-
D	1/2	7/6	4/3	-
F	-	2/3	13/12	5/4

$S = 3/2$					
L	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$
S	-	2	-	-	-
P	8/3	26/15	8/15	-	-
D	0	18/15	48/35	10/7	-
F	-	2/5	36/35	76/63	4/3

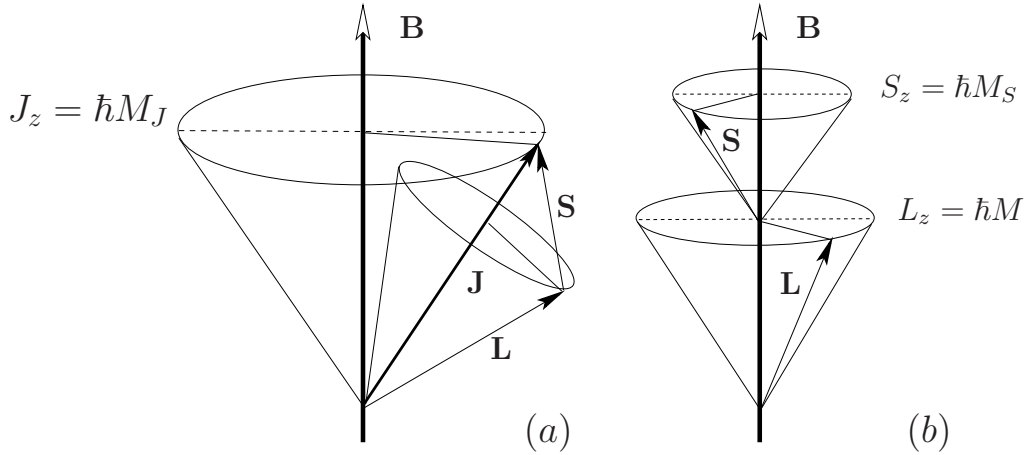


Рис. 15.2. Прецесія моментів в слабкому (а) та сильному (б) магнітних полях

15.2 Атом в слабкому магнітному полі

Розглянемо, що буде з енергетичними рівнями в атомі, якщо останній помістити у зовнішнє магнітне поле \mathbf{B} . Магнітне поле звужує сферичну симетрію до аксіальної симетрії. Нагадаємо, що виродження енергетичного спектру по магнітному квантовому числу у вільному атомі виникає внаслідок сферичної симетрії. Порушення цієї симетрії призводить до розщеплення рівнів по магнітному квантовому числу.

Зараз розглянемо випадок, коли взаємодія між зовнішнім магнітним полем та магнітним моментом атома набагато менша спін-орбітальної взаємодії в атомі. Таке поле будемо називати слабким. Слабке поле не змінює магнітного моменту атома і прецесія моментів відбувається так, як це зображено на рис. 15.2(а). Внаслідок взаємодії магнітного поля з магнітним моментом атома виникає додаткова енергія

$$\Delta E_{JLS} = g_{JLS} \gamma_{\ell} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}.$$

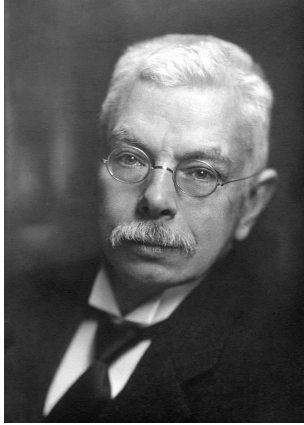


Рис. 15.3. Петер Зеєман



Рис. 15.4. Альфред Ланде́

Обираючи систему координат так, щоб вісь z була спрямована вздовж поля, $\mathbf{V} = (0, 0, B)$, одержимо

$$\Delta E_{JLS} = g_{JLS} \mu_B M_J B, \quad (15.5)$$

де M_J , а M_J — магнітне квантове число, яке приймає одне з $2J + 1$ значень

$$-J, -J + 1, \dots, J - 1, J.$$

В загальному випадку відстань між рівнями ΔE_{JLS} залежить від квантових чисел J , L та S . Таке розщеплення називають *аномальним розщепленням Зеємана*. Проте, якщо $S = 0$, то множник Ланде́ стає одиницею, $g_{JL0} = 1$, і відстань між рівнями стає еквідистантною, $\Delta E = \mu_B B$. Таке розщеплення називають *номальним розщепленням Зеємана*.

15.3 Атом в сильному магнітному полі

Тепер розглянемо випадок, коли магнітне поле настільки сильне, що його взаємодія з спіном та орбітальним моментом набагато більша спін-орбітальної взаємодії. В цьому випадку спін-орбітальною взаємодією можна знехтувати і вважати, що обидва моменти незалежно один від одного виконують прецесію навколо поля, рис. 15.2(b). Тому енергія взаємодії атома з магнітним полем є

$$\Delta E_{M_L M_S} = \mu_B B (M_L + 2M_S), \quad \mathbf{V} = (0, 0, B),$$

де M_L та M_S — орбітальне та спінове магнітні квантові числа. В цьому випадку відстань між сусідніми рівнями стає такою самою, як і в нормальному ефекті Зеємана $\Delta E = \mu_B B$.

В якості прикладу розглянемо як розщеплюється спектр одного електрона з орбітальним моментом ℓ , рис. 15.5. Загальне число спінових станів електрона є $2 \times (2\ell + 1)$. Два верхніх стани мають наступні значення магнітних квантових чисел

$$\left\{ m_\ell = \ell, m_s = \frac{1}{2} \right\} \quad \text{та} \quad \left\{ m_\ell = \ell - 1, m_s = \frac{1}{2} \right\}$$

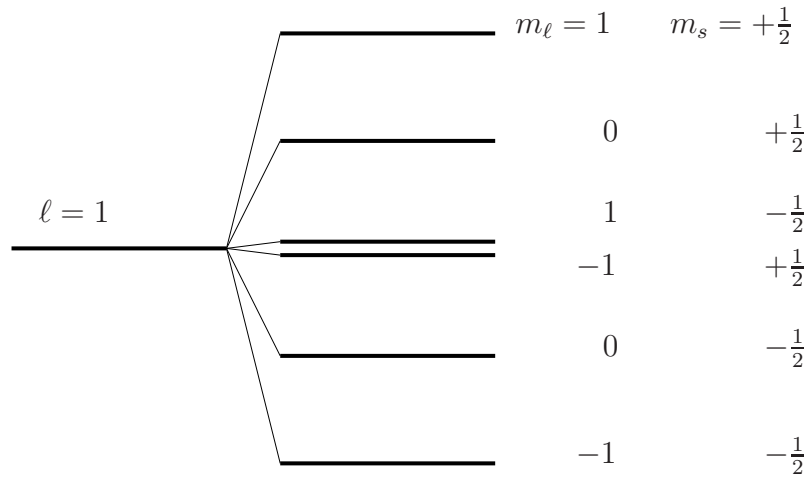


Рис. 15.5. Розщеплення енергетичного рівня електрона з орбітальним квантовим числом $\ell = 1$, який знаходиться в сильному магнітному полі

і не вироджені. Так само невиродженими є два найнижчих стани

$$\left\{ m_\ell = -\ell, m_s = -\frac{1}{2} \right\} \quad \text{та} \quad \left\{ m_\ell = -\ell + 1, m_s = -\frac{1}{2} \right\}.$$

Усі інші рівні двократно вироджені.

Такий характер розщеплення приводить до ефекту, який вперше спостерігали Папен та Бак в 1921 р.

15.4 Спектри випромінювання атома у зовнішньому магнітному полі

У спектроскопії спостерігаються не енергетичні рівні в атомі (терми), а спектральної лінії, частоти світла, яке випромінюється при переходах між різними рівнями. Тому надалі будемо відрізняти розщеплення Зеемана від *ефекта Зеемана*. В першому випадку мова йде про розщеплення енергетичних термів атома, коли останній знаходиться у зовнішньому магнітному полі, а в другому випадку — про розщеплення спектральної лінії.

15.4.1 Нормальний ефект Зеемана

Звичайно, частота світла яке випромінюється при переходах визначається третім постулатом Бора

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar},$$

а можливі переходи визначаються правилами відбору. Згідно правилам відбору по ΔM_L з кожного підрівня терма, який має вищу енергією, можливі не більше як три переходи на підрівні терма, який має меншу енергією. У випадку, коли спін атома $S = 0$, різниця між сусідніми розщепленими енергетичними рівнями не залежать від n і L . Тому будуть співпадати частоти переходів з однаковим значенням різниці $M_L(a) -$

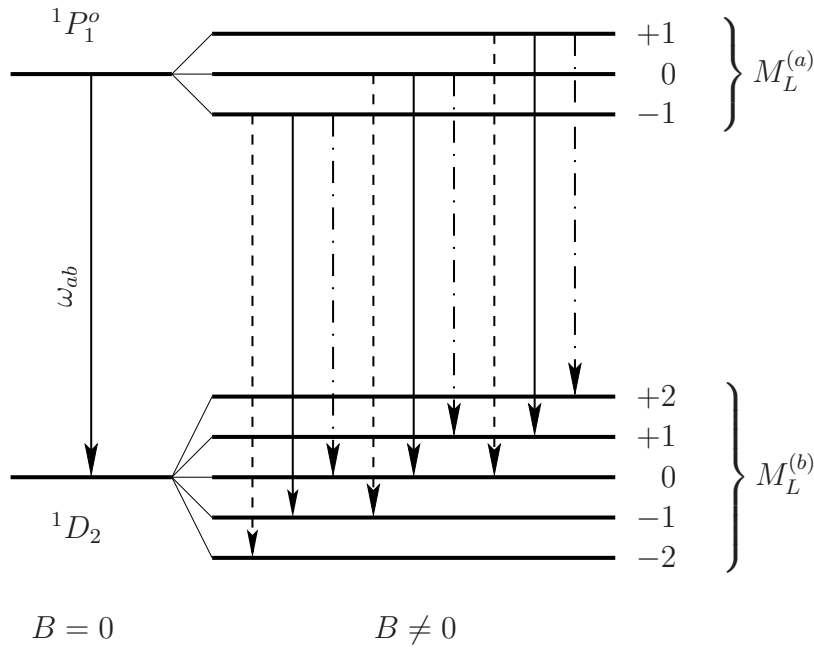


Рис. 15.6. Переходи дозволені правилами відбору в нормальному ефекті Зеемана. Неперервними лініями позначені переходи, в яких частота ω_{ab} не змінюється, пунктиром, в яких $\omega_{ab} \rightarrow \omega_{ab} + \Delta\omega_L$, штрих-пунктиром, в яких $\omega_{ab} \rightarrow \omega_{ab} - \Delta\omega_L$

$M_L(b)$ (див. рис. 15.6, де в якості приклада показані усі переходи між підрівнями в переході $1P_1^o \rightarrow 1D_2$). В результаті залишаються тільки три частоти

$$\omega_{ab} \rightarrow \omega_{ab} - \Delta\omega, \omega_{ab}, \omega_{ab} + \Delta\omega,$$

де

$$\Delta\omega_L = \frac{\mu_B B}{\hbar} = \frac{eB}{2m_e c}. \quad (15.6)$$

Останню величину називають ларморовською частотою. Це явище називають *номальним ефектом Зеемана*.

Слід відмітити, що в частоті Лармора стала Планка скорочується. Тому перша інтерпретація цього ефекту була дана Лоренцом з класичних позицій. Триплет ліній (15.6) називають *лоренцовським триплетом*.

15.4.2 Аномальний ефект Зеемана

Якщо $S \neq 0$, то множник Ланде залежить від L , S та J і величина розщеплення енергетичного рівня для термів атома, який знаходиться в зовнішньому магнітному полі, залежить від цих квантових чисел. Тому спектральна лінія розщеплюється на стільки ліній, скільки можливо переходів. Це явище називають *аномальним ефектом Зеемана*.

Відмітимо, що вплив спіна електрона грає принципову роль в поясненні аномального ефекту Зеемана.

В якості прикладу розглянемо переходи $2P^o \rightarrow 2S$ для атома літію у зовнішньому магнітному полі (рис.15.7).

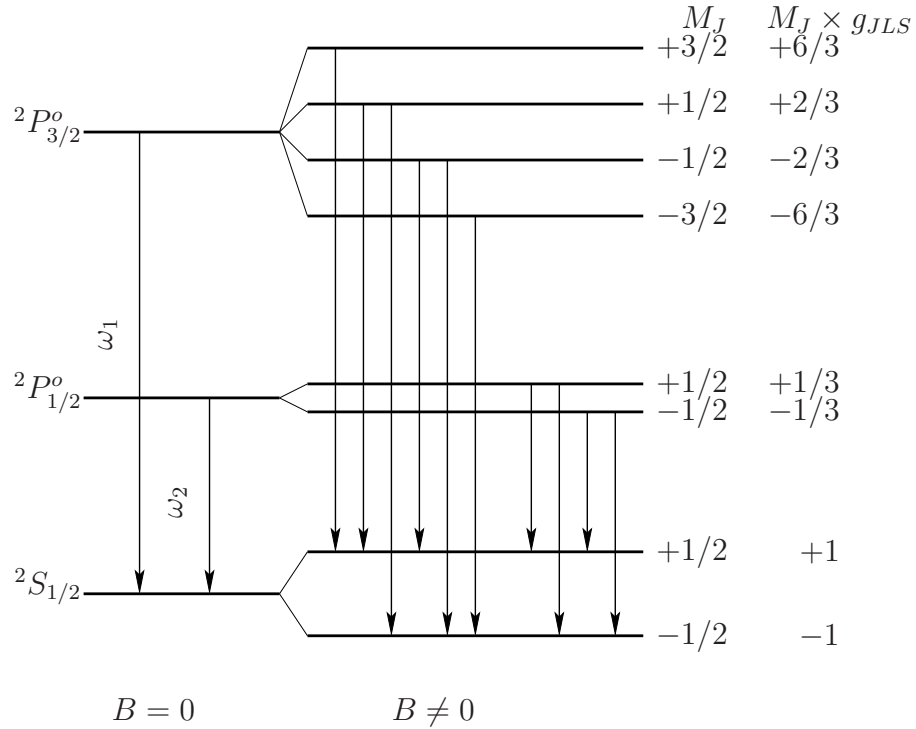


Рис. 15.7. Переходи ${}^2P^o \rightarrow {}^2S$ в атомі літію, який знаходиться у зовнішньому слабкому магнітному полі

За рухунок спін-орбітальної взаємодії терм ${}^2P^o$ розщеплюється на ${}^2P^o_{3/2}$ і ${}^2P^o_{1/2}$ рівні. Правила відбору допускають 2 переходи між ними, які відповідають частотам ω_1 та ω_2 . Під дією слабкого магнітного поля ${}^2P^o_{3/2}$ рівень розщеплюється на чотири підрівня, а ${}^2P^o_{1/2}$ та ${}^2S_{1/2}$ — на два підрівня¹. Для цих підрівнів правила відбору допускають 6 переходів ${}^2P^o_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ та 4 переходи ${}^2P^o_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ (див. рис.15.7).

Використовуючи (15.5) легко знайти частоти цих переходів:

$$\omega_i + \left(g_a M_J^{(a)} - g_b M_J^{(b)} \right) \omega_L,$$

де g_a і g_b — множники Ланде для початкового та кінцевого станів, а $M_J^{(a)}$ і $M_J^{(b)}$ — відповідні магнітні квантові числа.

На основі (15.3) визначимо множники Ланде:

$$g_{3/2,1,1/2} = \frac{4}{3}, \quad g_{1/2,1,1/2} = \frac{2}{3}, \quad g_{1/2,0,1/2} = 2.$$

Тоді

$$\begin{aligned} \omega_1 &\rightarrow \omega_1 + \Delta\omega_1, & \Delta\omega_1 &= \pm\frac{5}{3}\omega_L, \pm\omega_L, \pm\frac{1}{3}\omega_L, \\ \omega_2 &\rightarrow \omega_2 + \Delta\omega_2, & \Delta\omega_2 &= \pm\frac{4}{3}\omega_L, \pm\frac{2}{3}\omega_L. \end{aligned}$$

При переході до полів високої напруженності спін-орбітальна взаємодія в атомі розривається і аномальний ефект Зееманами плавно перетворюється на номальний ефект Зеемана (*ефект Пашена-Бака*). Для прикладу на рис. 15.8 показано як відбуваються переходи ${}^2P^o \rightarrow {}^2S$ в атомі літію у зовнішньому сильному магнітному полі.

¹По визначенню слабе магнітне поле розщеплює рівні менше ніж спін-орбітальна взаємодія.

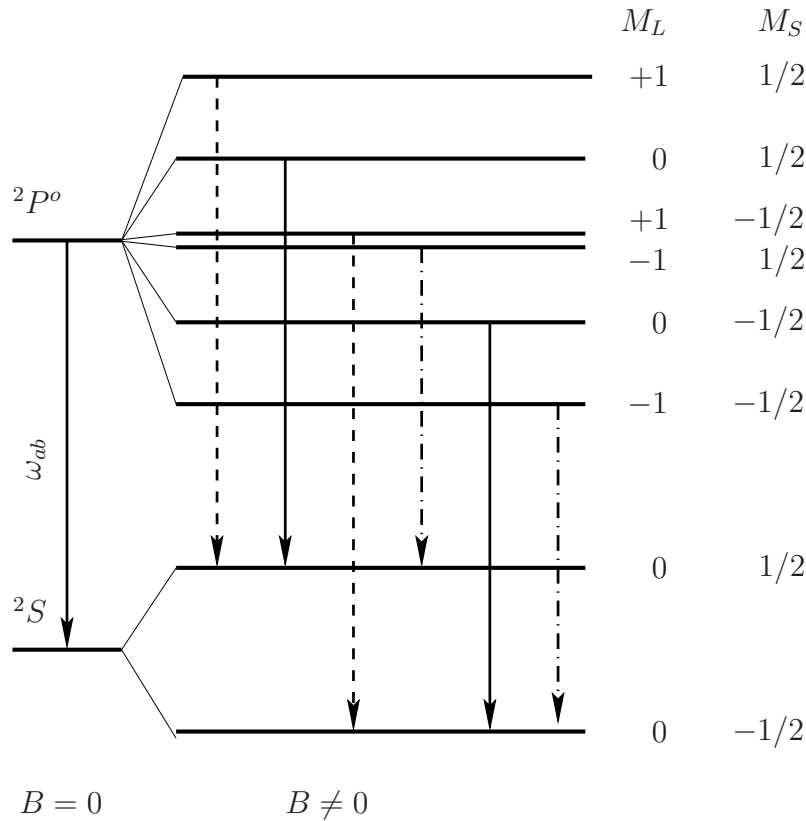


Рис. 15.8. Переходи $2P^o \rightarrow 2S$ в літї, який знаходиться у зовнішньому сильному магнітному полі. Неперервними лініями позначені переходи, в яких частота ω_{ab} не змінюється, пунктиром, в яких $\omega_{ab} \rightarrow \omega_{ab} + \Delta\omega_L$, штрих-пунктиром, в яких $\omega_{ab} \rightarrow \omega_{ab} - \Delta\omega_L$

Контрольні запитання і завдання

1. Чому електричний магнітний момент μ_e і повний механічний момент електронів \mathbf{J} не колінарні?
2. Що таке множник Ланде? Запишіть його для випадку, коли реалізується LS -зв'язок. Чому дорівнює множник Ланде, якщо $S = 0$?
3. Як відбувається розщеплення терма в сильному магнітному полі?
4. Чим відрізняється аномальне розщеплення Зеемана від аномального?

Задачі

Задача 15.1. Знайти множник Ланде для двох електронів, якщо реалізується jj -зв'язок.

Розв'язок

У випадку jj -зв'язку магнітний момент μ_e є сумою магнітних моментів окремих електронів, μ_1 та μ_2 , кожний з яких визначається своїм множником Ланде g_1 та g_2 :

$$\begin{aligned} \mu_e &= \mu^{(1)} + \mu^{(2)}, \\ \mu^{(1)} &= -g_1 \gamma_e \mathbf{j}_1, \quad \mu^{(2)} = -g_2 \gamma_e \mathbf{j}^{(2)}. \end{aligned} \quad (15.7)$$

Множники Ланде g_1 та g_2 визначаються за формулою (15.3), де в якості L потрібно взяти ℓ_1 та ℓ_2 , а $S = 1/2$ в обох випадках.

Записуючи усереднений магнітний момент атома як

$$\langle \boldsymbol{\mu}_e \rangle = -g_{Jj_1j_2} \gamma \ell \mathbf{J} \quad (15.8)$$

одержимо рівняння для фактора Ланде атому

$$g_{Jj_1j_2} \mathbf{J}^2 = (g_1 - g_2) (\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{J}) + g_2 \mathbf{J}^2. \quad (15.9)$$

Підносячи рівність $\mathbf{j}_2 = \mathbf{J} - \mathbf{j}_1$ до квадрату виразимо скалярний добуток $(\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{J})$ через квадрати операторів моментів:

$$(\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{J}) = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{j}_1^2 - \mathbf{j}_2^2). \quad (15.10)$$

Підставляючи цей вираз в (15.9) і замінюючи квадрати операторів на їх власні значення одержимо (15.4).

Розділ 16

Молекулярні спектри

16.1 Адіабатичне наближення та загальні властивості збуджень молекул

Перейдемо до розгляду молекул. Вони, на відміну від атомів, представляють квантові системи, які мають не один, а декілька важких додатньо заряджених центрів (ядер) оточених електронною хмарою. Тим самим в молекулах порушується центральна симетрія і молекулярні спектри мають інший характер, ніж спектри окремих атомів.

Електрони, які входять до складу молекул, розрізняють на внутрішні та зовнішні. Внутрішні електрони за своїми властивостями майже не відрізняються від електронів, які знаходяться на внутрішніх оболонках у вільних атомів і не впливають на хімічні зв'язки в молекулах. В свою чергу, властивості зонішніх електронів молекул сильно відрізняються від властивостей зовнішніх (валентних) електронів вільних атомів. Саме зовнішні електрони і визначають хімічні зв'язки між окремими атомами в молекулах.

Наявність декількох важких центрів в молекулі багато що спрощує в аналізі їх властивостей. Зважаючи на величезну різницю мас електронів і ядер останні можна вважати квазінерухомими і розглядати поведінку зовнішніх електронів в полі декількох нерухомих заряджених центрів. Таке наближення називають *адіабатичним*. Його також часто називають *наближенням Борна-Оппенгеймера*.

Зовнішні електрони молекули знаходяться на відповідних енергетичних рівнях, які називають *електронними збудженнями*. Очевидно що енергія цих збуджень залежить від взаєморозташування ядер. Стабільному стану молекули відповідає таке розташування, при якому енергія відповідного рівня мінімальна. Тому можна говорити, що зовнішні електрони створюють потенціал, який утримує ядра.

Звичайно, ядра не можуть бути жорстко зафіксовані і виконують коливання навколо такого положення, що відповідає мінімуму потенціала створеного зовнішніми електронами. Ці коливання утворюють відповідний спектр, який називають спектром *коливних збуджень* молекул.

Також в рамках адіабатичного наближення можна також говорити про властивості молекул, пов'язаних з їх обертанням як цілого. Відповідні збудження називають *обертальними збудженнями* молекул.

Отже, в молекулах існує три типа збуджень, електронні, коливні та орбітальні.

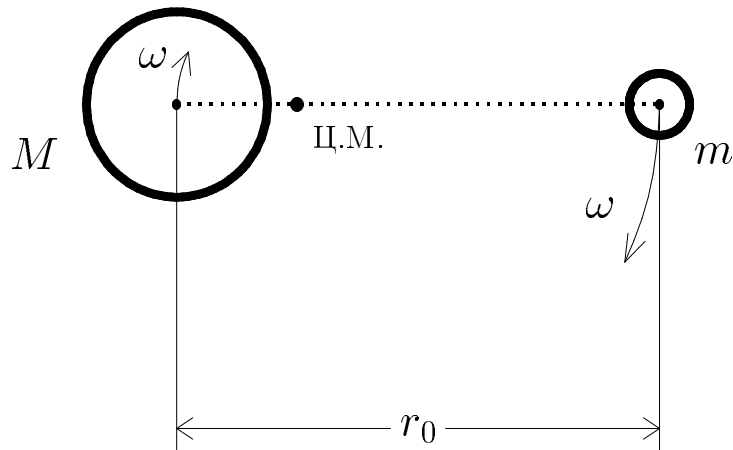


Рис. 16.1. Двоатомна молекула з масами ядер M і m , яка обертається з кутовою швидкістю ω відносно центру мас системи

Встановлено, що для їх енергії має місце наступне співвідношення:

$$E_{\text{ел.}} \gg E_{\text{кол.}} \gg E_{\text{об.}}$$

По порядку величини відповідні енергії збуджень співвідносяться як

$$E_{\text{ел.}} : E_{\text{кол.}} : E_{\text{об.}} = 1 : \sqrt{\frac{M_e}{M_{\text{яд.}}}} : \frac{M_e}{M_{\text{яд.}}},$$

де M_e і $M_{\text{яд.}}$ — маси електрона та ядра, або в абсолютних одиницях:

- обертальні збудження $\sim 10^{-3}$ еВ;
- коливні збудження $\sim 10^{-1}$ еВ;
- електронні збудження $\sim 1-10$ еВ.

Відповідно до трьох типів збуджень є три типи спектрів випромінювання і поглинання світла молекулами, які є результатом переходів між відповідними рівнями збуджень молекул.

Найбільш складним є електронний тип переходів. При ньому різко змінюється потенціал, що утримує ядра, а значить і відбувається сильна перебудова коливних і обертальних підрівнів. Далі не будемо детально розглядати електронні спектри, а обмежимося лише оглядом обертальних і коливних спектрів на прикладі найпростішого типу молекул, які складаються тільки з двох атомів.

16.2 Обертальний спектр

Розглянемо молекулу, що складається з двох атомів з масами M і m , які жорстко зв'язані один з одним (рис. 16.1). Вважається, що центр мас молекули нерухомий і молекула обертається з кутовою швидкістю ω відносно центру мас (ЦМ). У класичному випадку обертальна енергія такої молекули є

$$E_{\text{об.}} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I},$$

Табл. 16.1. Відстань між ядрами для деяких двоатомних молекул

молекула	HF	HCl	HBr	HI	CO	NO
r_0 (в 10^{-8} см)	0,92	1,27	1,41	1,60	1,13	1,15

де $I = \mu r_0^2$ — момент інерції молекули, μ — її приведена маса, а I — момент кількості руху.

У квантовому випадку момент кількості руху квантується і його квадрат набуває значень

$$\mathbf{L}^2 = \hbar J(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Тоді обертальну енергію можна записати у вигляді

$$E_{\text{об.}} = \hbar B J(J + 1), \quad B = \frac{\hbar}{2I}.$$

Величину B називають *сталюю обертанню*.

Як і при переходах в атомах, обертальна енергія молекули може мінятися лише скачками випромінюючи або поглинаючи при цьому по одному кванту світла з частотою

$$\omega_{\text{об.}} = \frac{E_{\text{об.}}(J_1) - E_{\text{об.}}(J_2)}{\hbar},$$

причому можливі переходи визначаються наступними правилами відбору

$$\Delta J = \pm 1.$$

У результаті маємо наступні частоти переходів

$$\omega_J^{\text{об.}} = \frac{E_{\text{об.}}(J + 1) - E_{\text{об.}}(J)}{\hbar} = 2(J + 1)B,$$

і обертальний спектр складається з еквідистантних ліній.

Експеримент це добре підтверджує показуючи, що для багатьох молекул спектр в далекій інфрачервоної області складається з рівновіддалених смуг. Вимірюючи відстань між смугами легко знайти сталу обертанню, а значить і відстань r_0 між ядрами в молекулі. Значення параметра r_0 для деяких двоатомних молекул дано в табл. 16.1.

Строго кажучи відстань між ядрами r_0 залежить від дії відцентрових сил і зростає із збільшенням J :

$$r_0^2 \rightarrow r_0^2 [1 + aJ(J + 1)].$$

Це призводить до зміни обертальної енергії

$$E_J = \hbar B J(J + 1) [1 - aJ(J + 1)],$$

проте в багатьох випадках цією поправкою можна знехтувати.

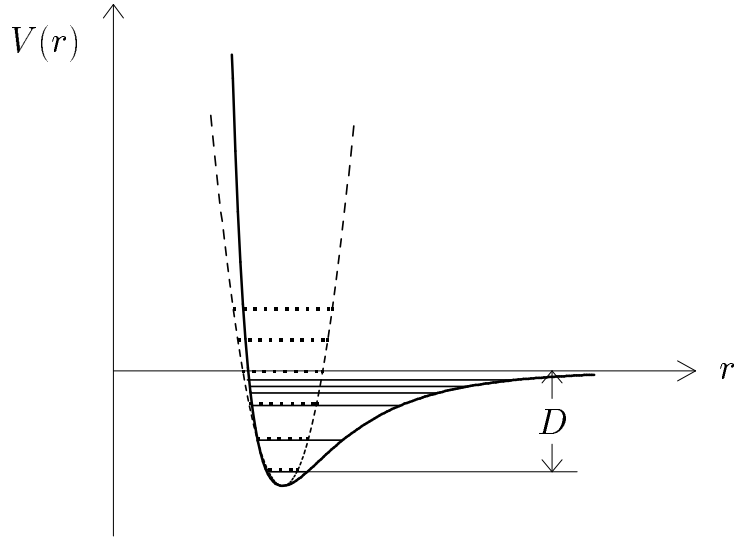


Рис. 16.2. Потенціал двоатомної молекули

16.3 Коливний спектр

Потенціальна енергія ядер $V(r)$ у двоатомній молекулі має вигляд, зображений на рис. 16.2. У точці $r = r_0$ вона має мінімум, що відповідає положенню рівноваги в класичному наближенні. Обмежуючись малими коливаннями відносно положення рівноваги потенціал можна розкласти в ряд по відхиленню $|r - r_0|$:

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}\kappa(r - r_0)^2 + \dots \quad (16.1)$$

Відповідно спектр коливних рівнів буде

$$E_{\text{кол.}} = V(r_0) + \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right),$$

де $\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$, а $\nu = 0, 1, 2, \dots$ — ціле число. На рис. 16.2 ці рівні позначені точковими лініями.

Величина $D = |E_{\text{кол.}}(\nu = 0)|$ представляє енергію дисоціації молекули. Відзначимо, що внаслідок нульових квантових коливань енергія дисоціації виявляється декілька меншою абсолютного значення міжатомного потенціалу в точці його мінімуму.

Очевидно, що таке наближення може бути виправдане лише для найнижчих рівнів. Тому часто слід також враховувати вищі члени розкладу в (16.1), що приводить до ангармонічного осцилятора. В результаті виникає поправка до коливного спектру молекули

$$E_{\text{кол.}} = V(r_0) + \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right], \quad (16.2)$$

де x називається *константою ангармонізму*. Прийняття до уваги ангармонічних доданків приводить до спектру, який зміщується вниз і починає згущуватися переходячи в безперервний (вказані горизонтальними лініями на рис. 16.2).

Для чисто гармонічного осцилятора мають місце наступні правила відбору

$$\Delta\nu = \pm 1. \quad (16.3)$$

В разі ангармонічного осцилятора правила відбору змінюються

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$$

16.4 Обертально-коливний спектр

Вже говорилося, що енергія обертальних збуджень на декілька порядків менша енергії коливних збуджень. Це означає, що обертальна мода не може істотно вплинути на коливний спектр і відбувається накладення обертального спектру на коливні лінії. Тому спектр має лінійно-смугастий вигляд.

Внаслідок коливних збуджень змінюється середня відстань між атомами молекули і, отже, змінюється момент інерції останньої. В результаті стала обертання починає залежати від ν і обертально-коливний спектр має вигляд

$$E_{\text{об.-кол.}} = V(r_0) + \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right] + \hbar B_\nu J(J+1),$$

де $B_\nu = B - \alpha \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$.

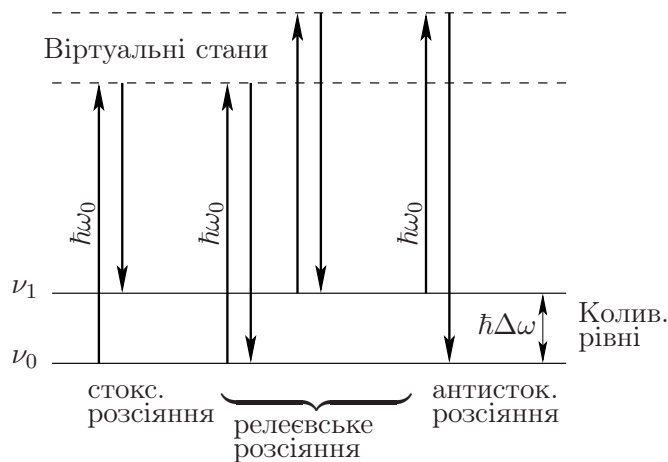


Рис. 16.3. Комбінаційне розсіяння світла

16.5 Комбінаційне розсіяння світла

Вивчення розсіяння світла на молекулах показало, що в розсіяному світлі окрім основної частоти, яка збігається з частотою падаючого світла ω_0 , з'являються додаткові лінії. Це явище було назване *комбінаційним розсіянням світла*. Воно було відкрито в 1928 р. Г.С. Ландсбергом і Л.І. Мандельштамом на кристалах та Ч.В. Раманом і К.С. Крішнаном на рідинах. Іноді це явище також називають *ефектом Рамана*.

Для спостереження комбінаційного розсіяння світла потужний промінь світла (для здобуття останнього використовуються ртутні лампи або лазерні промені) спрямовують на кристал або рідину, що вивчається, а розсіяне світло фокусується і потім фіксується за допомогою спектрального приладу.



Рис. 16.4. Григорій Самійлович Ландсберг Рис. 16.5. Леонід Ісаакович Мандельштам



Рис. 16.6. Чандрасекхара Венката Раман Рис. 16.7. Каріманікам Срініваса Крішнан

Виявилось, що по абсолютному значенню зміна частоти, як правило, збігається з частотою коливної моди

$$\omega_{\text{комб.}} = \omega_0 \pm \omega_{\text{кол.}}$$

Це показує, що зсув частоти світла пов'язаний з переходами між різними коливними рівнями в молекулі. Лінії з частотами $\omega_{\text{комб.}} < \omega_0$ називають *стоксовськими*, а з $\omega_{\text{комб.}} > \omega_0$ — *антистоксовськими*

Вимірюючи частоти ліній комбінаційного розсіяння світла можна визначити частоти коливного спектру молекул.

Розщеплення ліній виникає в результаті двох квантових переходів (див. рис. 16.3). Спочатку, внаслідок взаємодії електромагнітної хвилі падаючого світла з електронною хмарою молекули, відбувається поглинання енергії $\hbar\omega_0$. При цьому молекула, що знаходиться в одному з коливних станів ν_0 або ν_1 , перейде на рівень ν' (його називають віртуальними рівнем). Потім відбувається другий квантовий перехід — з рівня ν'

на один з коливних рівнів ν_0 або ν_1 . Якщо цей перехід відбувається в первинний стан, то частота розсіяного світла збігатиметься з частотою падаючого світла $\omega_{\text{роз.}} = \omega_0$. Такий перехід називається релеєвським. Якщо переходи відбуваються за лівою схемою, зображеною на рис. 16.3, то різниця частот розсіяного і падаючого фотонів, згідно з формулою (16.2), дорівнює $\Delta\omega = -\omega_{\text{кол.}}$. Таким чином утворюється стоксовська частота. У разі, коли перехід відбувається за правою схемою, то утворюється антистоксівська частота $\Delta\omega = +\omega_{\text{кол.}}$.

Інтенсивність антистоксовський переходу мала при порівнянні з стоксовською. Це пояснюється тим, що заселеність нижніх рівнів більша.

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке адіабатичне наближення?
2. З чим пов'язані електричні, коливальні та обертальні спектри молекул? Дайте характеристику кожному з них.
3. Що таке комбінаційне розсіяння світла?
4. Поясніть механізм розщеплення лінії при проходженні світла крізь речовину. Які лінії називаються релеєвськими, стоксовськими та антистоксовськими?

Задачі

Задача 1.16 Довести справедливість правила відбору (16.3) для переходів між коливальними рівнями молекули в чисто гармонічному наближенні.

Розділ 17

Квантова теорія хімічних зв'язків

Існують різні типи хімічних зв'язків. Усі вони мають ряд загальних властивостей, які не можуть бути пояснені з точки зору класичної фізики. Коротко перерахуємо їх.

1. Якщо атоми знаходяться на «великих» відстанях $r > r_{\text{эф}}$, то вони практично не взаємодіють один з одним. При зближенні атомів до відстаней порядку розміра атома виникають сили притягання, проте коли відстань досягає величини r_0 сили притягання врівноважуються силами відштовхування (див. рис. 17.1). Потенціал в цій точці досягає мінімуму і при подальшому зближенні атомів між ними має місце відштовхування.
2. Кожен атом здатний взаємодіяти з обмеженим числом інших атомів. Цю властивість часто називають *насиченням хімічних зв'язків*.
3. Має місце *спрямованість хімічних зв'язків*, тобто хімічні зв'язки не є ізотропними, а здійснюються у фіксованих напрямках.

Послідовне пояснення цих і ряду інших властивостей хімічних зв'язків вдається дати лише в рамках квантової теорії.

17.1 Основні типи хімічних зв'язків

Розглянемо основні типи хімічних зв'язків.

17.1.1 Іонний зв'язок

Найпростий тип зв'язку, який називають *гетерополярним*, має місце, коли у взаємодіючих атомів виникають протилежні заряди. Атоми, які вступають в гетерополярний зв'язок, називають *іонами* і тому цей зв'язок також називають *іонним*. Іонний зв'язок характерний для молекул, які об'єднують метали з найбільш типовими неметалами. Прикладом може служити молекула куховарської солі NaCl.

Для того щоб відщепити від атома Na його одинадцятий електрон, який знаходиться на зовнішній орбіті, необхідна енергія 5,1 еВ. У свою чергу, при приєднанні 18-го електрона до атома Cl виділяється енергія 3,8 еВ. В результаті переміщення електрона від атома натрію до атома хлору утворюються два іони — позитивно заряджений

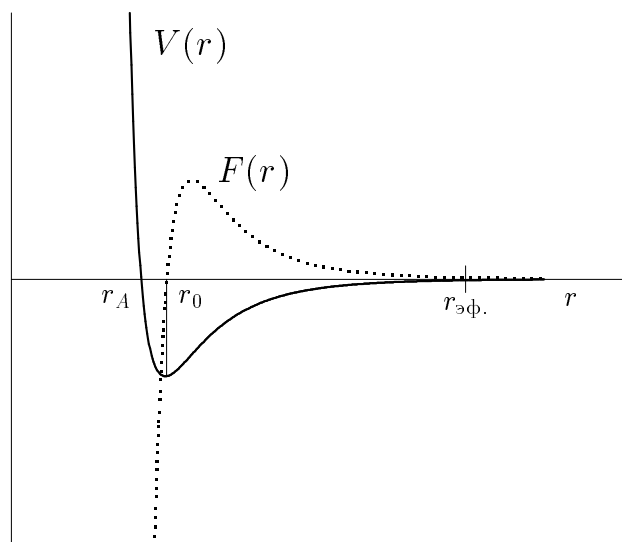


Рис. 17.1. Потенціал $V(r)$ і сила взаємодії $F(r)$ між атомами в молекулі

Na^+ і негативно заряджений Cl^- , між якими виникне електростатичне притягання. Це притягання має мінімум при певній відстані між іонами, причому енергія притягання виявляється більше енергії, витраченої на переміщення електрона від одного атома до іншого $5,1 - 3,8 = 1,3$ еВ.

17.1.2 Ковалентний зв'язок

Розглянемо зв'язок іншого типу. Він, зокрема, виникає при утворенні молекул, що складаються з однакових атомів, наприклад H_2 , O_2 , N_2 . Цей тип зв'язку називають *ковалентним* або *гомеополярним*.

Природа ковалентного зв'язку має чисто квантово-механічний характер. Покажемо це на прикладі молекули водню H_2 — найпростішої системи, яка існує за рахунок ковалентного зв'язку. Квантово-механічне пояснення ковалентного зв'язку було дано в 1927 р. В. Гайтлером і Ф. Лондоном. Воно відіграло важливу роль в становленні квантової механіки.



Рис. 17.2. Вальтер Генріх Гайтлер



Рис. 17.3. Фріц Вольфганг Лондон

Молекула H_2 складається з двох протонів, A і B , та двох електронів, 1 і 2 (рис. 17.4).

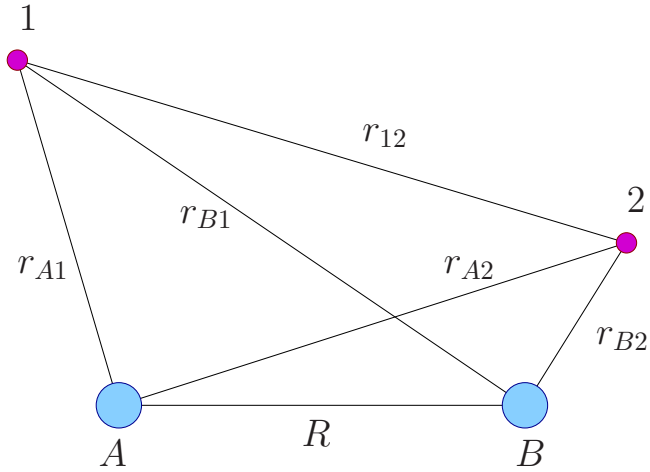


Рис. 17.4. Молекула водню. A і B — ядра, 1 та 2 — електрони

Запишемо гамільтоніан такої системи:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M_e} (\Delta^{(1)} + \Delta^{(2)}) - e^2 \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right), \quad (17.1)$$

де $\Delta^{(1)} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_1^2}$ і $\Delta^{(2)} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_2^2}$, \mathbf{x}_1 і \mathbf{x}_2 — координати електронів, а інші позначення очевидні з рис. 17.4.

З огляду на те, що маса ядра M приблизно в 2000 разів більша за масу електрона, розрахунок можна зробити в адиабатичному наближенні. З цією метою обчислимо середнє значення гамільтоніана (17.1) по електронним хвильовим функціям при фіксованому значенні R :

$$E(R) = \langle \hat{H}_0 \rangle.$$

Допустимо, що електрон в кожному з атомів знаходиться в $1s$ стані. Тоді величину

$$\Delta E(R) = E(R) - 2E_{1s}$$

слід розглядати як потенціальну енергію взаємодії між атомами в молекулі H_2 . Тут E_{1s} — енергія $1s$ терма атома водню.

При розрахунку величини $E(R)$ необхідно враховувати принцип Паулі для електронів. Подібно до того, як це було для орто- і пара-гелію, просторова частина хвильової функції $\Phi(1, 2)$ повинна мати певну симетрію відносно перестановки електронів протилежну до симетрії хвильової функції спіну $\chi(1, 2)$:

$$\Psi_{\uparrow\uparrow} = \chi_S(1, 2)\Phi_{\text{a.c.}}(1, 2) \quad - \text{триплетний стан, } (J = S = 1),$$

$$\Psi_{\uparrow\downarrow} = \chi_A(1, 2)\Phi_{\text{сим.}}(1, 2) \quad - \text{синглетний стан, } (J = S = 0).$$

Симетрична та антисиметрична орбітальні хвильові функції $\Phi_{\text{сим.}}$ і $\Phi_{\text{a.c.}}$ можуть бути записані наступним чином

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{сим.}} &= N_{\text{сим.}}[\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2)], \\ \Phi_{\text{a.c.}} &= N_{\text{a.c.}}[\varphi_A(1)\varphi_B(2) - \varphi_B(1)\varphi_A(2)], \end{aligned}$$

де $\varphi_A(n)$ ($\varphi_B(n)$) — хвильова функція атома водню в основному стані, який складається з ядра A (B) та електрона n :

$$\begin{aligned}\varphi_A(1) &= (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r_{A1}/a), \\ \varphi_A(2) &= (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r_{A2}/a), \\ \varphi_B(2) &= (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r_{B2}/a), \\ \varphi_B(1) &= (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r_{B1}/a).\end{aligned}$$

Коефіцієнти нормування $N_{\text{сим.}}$ і $N_{\text{a.c.}}$ визначаються з умов

$$\int d^3r_{A1} d^3r_{B2} |\Phi_{\text{сим.}}|^2 = 1, \quad \int d^3r_{A1} d^3r_{B2} |\Phi_{\text{a.c.}}|^2 = 1.$$

Повну енергію $E(R)$ у синглетному і триплетному станах можна отримати як середні значення

$$\begin{aligned}E^{\uparrow\uparrow}(R) &= \int d^3r_{A1} d^3r_{B2} \Phi_{\text{a.c.}}^* \hat{H}_0 \Phi_{\text{a.c.}} = N_{\text{a.c.}}^2 (Q - A), \\ E^{\uparrow\downarrow}(R) &= \int d^3r_{A1} d^3r_{B2} \Phi_{\text{сим.}}^* \hat{H}_0 \Phi_{\text{сим.}} = N_{\text{сим.}}^2 (Q + A).\end{aligned}\tag{17.2}$$

Перший член Q в правій частині виразу (17.2) представляє інтеграл кулонівської взаємодії. Він дорівнює

$$Q = \int d^3r_{A1} d^3r_{B2} [\varphi_A(1)\varphi_B(2)]^2 \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{R} \right).$$

Кожен з його членів має простий фізичний зміст. Перший доданок є середнім значення кулонівської енергії взаємодії між електронами по густині електронної хмари двох незважених атомів. Другий та третій доданки, представляють, відповідно, середнє значення кулонівської енергії взаємодії другого електрона з ядром першого атома та першого електрона з ядром другого атома. Четвертий доданок $\frac{e^2}{R}$ є кулонівською взаємодією між ядрами.

Другий член в правій частині виразів (17.2)

$$A = \int d^3r_{A1} d^3r_{B2} \varphi_A(1)\varphi_B(1)\varphi_A(2)\varphi_B(2) \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{R} \right)$$

є обмінною енергією, існування якої є суттєво квантовим явищем.

Наявність обмінної енергії у виразі для енергії зв'язку є вирішальною для існування зв'язаного стану. Дійсно, для існування зв'язаного стану необхідно, щоб енергія зв'язку була негативна. Кулонівська енергія $Q(R)$ виявляються позитивною, в той час, як обмінна енергія $A(R)$ — негативною. Тому між атомами водню, які знаходяться в триплетному стані, завжди має місце відштовхування. У синглетному стані обмінна енергія дає від'ємний внесок в повну енергію молекули. Отже, *лише у синглетному спіновому стані* може бути область значень міжядерних відстаней R , де енергія взаємодії від'ємна. Звідси очевидно, що якщо обмінна енергія відсутня, то зв'язаного стану молекули не існує.

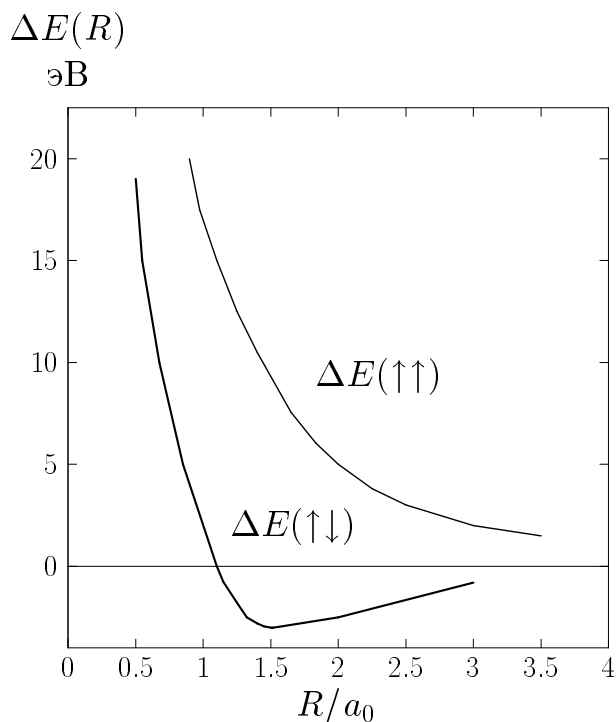


Рис. 17.5. Поведінка потенціалу молекули водню H_2 в синглетному і триплетному станах

Залежність енергії взаємодії між атомами $\Delta E(R)$ від відстані R для синглетного і триплетного станів зображена на рис. 17.5.

Якісно теорія правильно описує характер взаємодії між атомами в молекулі H_2 . Проте кількісний опис не досить хороший. Так розрахунок приводить до мінімуму енергії синглетного стану при

$$R_{\text{мін.}} = 1,51a_0 = 0,80\text{\AA},$$

тоді як його експериментального значення одержане на основі спектроскопічного аналізу є $R_{\text{мін.}} = 0,7395\text{\AA}$. Ця розбіжність пов'язана з тим, що було застосовано досить грубе наближення — в якості хвильових функцій $\varphi_A(1)$, $\varphi_A(2)$, $\varphi_B(1)$ та $\varphi_B(2)$ були використані хвильові функції вільного атома водню. В реальності це не так, реальні електронні хвильові функції $\varphi_A(1)$, $\varphi_A(2)$, $\varphi_B(1)$ та $\varphi_B(2)$ в молекулі суттєво відрізняються від електронних хвильових функцій для вільних атомів. Розрахунки з використанням складніших хвильових функцій (які здійснюються на основі варіаційного методу Рітца) дозволяють досить точно описати як величину $R_{\text{мін.}}$, так і значення енергії зв'язку в молекулі водню H_2 .

17.2 Поняття про валентність

Викладені вище поняття про ковалентний (гомеополярний) хімічний зв'язок залишаються справедливими і для інших молекул і роблять яснішим саме поняття валентності. У загальному випадку валентність є ні що інше, як число неспарених електронів в зовнішній оболонці атома. Тільки ці електрони можуть приймати участь в обмінах з неспареними електронами зовнішніх орбіт інших атомів. Причому, як і в

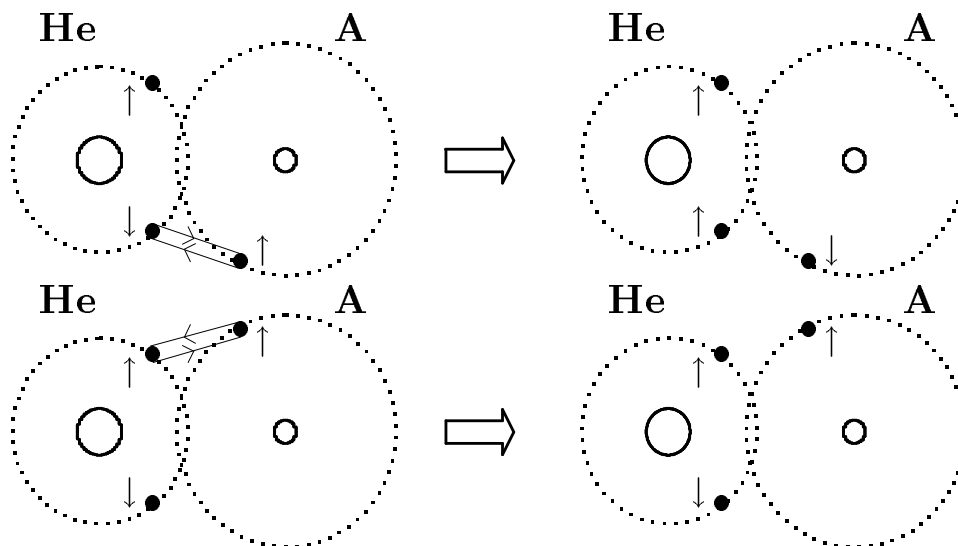


Рис. 17.6. Причина відсутності ковалентного зв'язку в атомі гелію: в результаті обміну електронів з паралельними спінами немає зв'язаного стану (верхній малюнок), а в разі обміну електронів з антипаралельними спінами не задовольняється принцип Паулі (нижній малюнок)

молекулі водню, спіни електронів, що обмінюються, мають бути антипаралельними. Якщо в певній комбінації атомів таких не виявиться, то відповідна молекула утворюватися не може. Зокрема, це є причиною того, що атоми інертних газів не вступають у хімічні зв'язки. Покажемо це на прикладі взаємодії між атомом гелію He і будь-якого іншого атома A.

У атомі гелію є два електрони на одному енергетичному рівні $1s$. Через принцип Паулі вони мають протилежно направлені спіни. Якщо атоми обмінюються електронами з паралельними спінами, то, як і в разі молекули водню H_2 , обмінна енергія позитивна і між атомами виникає відштовхування (рис. 9.9, верхній). З іншої сторони, обмін електронами з антипаралельними спінами неможливий (рис. 9.9, нижній), оскільки в цьому випадку на один енергетичний рівень атома He потрапляють два електрони з паралельними спінами, що явно протирічить принципу Паулі. Таким чином, атом гелію не може вступити в гомеоплярний зв'язок з іншими атомами. Не може він вступити і в гетероплярний зв'язок, бо його енергія виходу досить значна, 24,58 еВ, і тому електрон важко відірвати від атома. Отже, валентність гелію дорівнює нулю.

Аналогічно отримуємо, що усі інші атоми з повністю заповненими електронними оболонками (інертні гази) теж мають валентність рівну нулю і не можуть вступати в хімічні сполуки.

Тепер пояснимо причину насичення хімічних зв'язків. Зробимо це на конкретному прикладі: покажемо, що три атоми водню не можуть утворити зв'язаного стану, тобто молекула H_3 не існує. Дійсно, як вже було встановлено, в молекулі води H_2 спіни електронів антипаралельні (інакше, між атомами буде відштовхування). Якщо ж спробувати приєднати до цієї молекули ще один атом водню, то при обміні електронів з паралельними спінами виникає відштовхування, а при обміні електронів з антипаралельними спінами в молекулі H_2 виявиться два електрони з паралельними

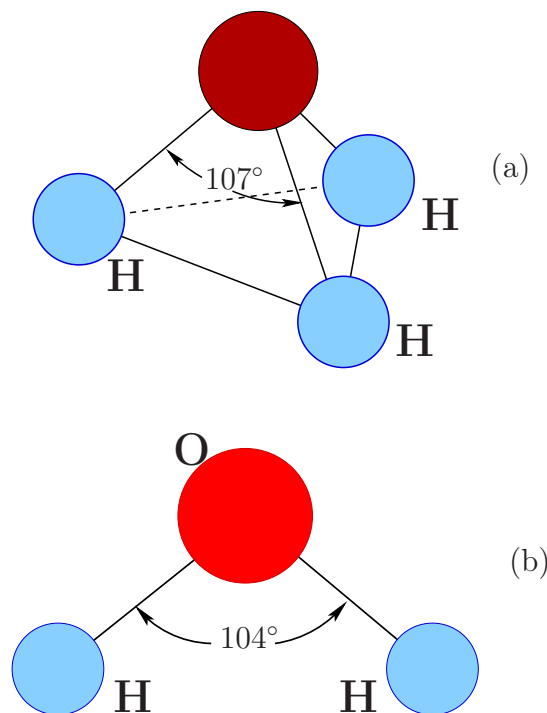


Рис. 17.7. Молекули аміака (а) і води (б)

спінами, що неможливо в силу принципу Паулі.

Обговоримо проблему спрямованості хімічних зв'язків. У 1981 р. О.М. Бутлеров встановив поняття структури молекули, згідно з яким атоми в молекулі мають строго певне взаємне розташування. Наприклад, в молекулі води H_2O атоми розташовані по вершинах рівнобедреного трикутника, а в молекулі вуглекислого газу C_2O вони розташовані уздовж прямої. Виявляється, що це явище тісно пов'язано з тим, який орбітальний момент ℓ має електрон. Дійсно, якщо $\ell = 0$, то хвильова функція такого електрона пропорційна $Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ і ймовірність розподілу електрона є сферично-симетричною. Зовсім інша картина має місце при $\ell = 1$. В цьому випадку

$$Y_{10} \sim \frac{z}{r}, \quad Y_{11} + Y_{1-1} \sim \frac{x}{r}, \quad Y_{11} - Y_{1-1} \sim \frac{y}{r}. \quad (17.3)$$

Звідси випливає, що при $\ell = 1$, $m_\ell = 0$ хвильова функція орієнтується уздовж z , а при $\ell = 1$, $m_\ell = \pm 1$ — в (x, y) площині. Таким чином ймовірність обміну електроном з утворенням хімічного зв'язку буде в цих напрямках максимальною.

В якості приклада розглянемо ряд конкретних атомів.

Молекула аміака. Ця молекула складається з атома азоту N і трьох атомів водню: NH_3 . У свою чергу, атом азоту має 7 електронів, які розподілено по двох оболонках — два електрони на першій (повністю заповненій) оболонці $1s$ і п'ять на другій (незаповненій) оболонці ($2s, 2p$). При цьому на другій оболонці є два електрони на повністю заповненій підоболонці $2s$, які не беруть участь в хімічних зв'язках. Три валентні електрони, що залишилися, знаходяться в підоболонці $2p$ і, згідно (17.3), орієнтовані уздовж трьох осей x , y , z . Відповідно, хімічні зв'язки цього атома направлені уздовж цих осей. Дійсно, експериментально встановлено, що молекула аміаку має

структуру зображену на рис. 17.7. Правда, кути у вершині виявляються рівними приблизно 107° , що більше, ніж прямі кути. Це знаходить просте пояснення. У приведених вище чисто якісних міркуваннях було знехтувано кулонівським відштовхуванням між ядрами водню. Очевидно, що прийняття до уваги цього відштовхування приведе до збільшення величини кутів у вершині.

Відзначимо, що якщо зовнішнє електричне поле відсутнє, то є два рівноцінні розташування атома азоту відносно площини, в якій знаходяться ядра водню. У одній з них азот знаходиться вищим за цю площину, в іншій — нижче. Проте при включенні зовнішнього електричного поля ситуація міняється. Річ у тому, що внаслідок несиметричної структури молекули аміаку, остання має ненульовий дипольний момент. Взаємодіючи із зовнішнім електричним полем дипольний момент приводить до розщеплювання цих двох вироджених станів. В результаті виникає можливість квантово-механічних переходів між цими станами, які використовуються в молекулярних генераторах СВЧ. Вперше молекулярний генератор був створений в 1954 г. М.Г. Басовим і О.М. Прохоровим і незалежно від них Ч. Таунсом, Дж. Гордоном і Х. Цайгером.

Молекула води. Кисень має порядковий номер 8 в таблиці Менделєєва. Його 6 електронів зовнішньої оболонки розташовано по підоболонках $2s$ (2 електрони) і $2p$ (4 електрони). Перші спарені і тому хімічно неактивні. Серед чотирьох електронів $2p$ підоболонки два теж спарені. В результаті в хімічних реакціях можуть брати участь лише два електрони орієнтовані під кутом 90° . Отже, молекула води має вигляд рівнобедреного трикутника (рис. 17.7). Як і в разі молекули аміаку, внаслідок додаткового відштовхування між ядрами водню кут у верхній вершині дещо більше прямого кута.

При переході до аналогічних атомів з 3-го і 4-го періодів розміри молекул збільшуються і відштовхування ядер водню зменшується, що приводить до наближення кута до його «ідеального значення 90° ».

Контрольні запитання і завдання

1. Які загальні властивості хімічних зв'язків Ви знаєте?
2. Які типи хімічний зв'язків Ви знаєте, чим вони відрізняються?
3. В якому з станів, триплетному чи синглетному, може існувати молекула водню?
4. Поясніть на якісному рівні чому інертні гази не вступають в хімічні зв'язки.
5. На прикладі молекул аміака і води поясніть причину існування направленості хімічних зв'язків.

Розділ 18

Фонони у кристалах

18.1 Кристалева ґратка. Коливання кристалевої ґратки

Кристалами називають тверді тіла, які мають періодичну атомну структуру у трьох просторових напрямках. Розподіл атомів у кристалі називають *кристалевою ґраткою*. Звичайно, такий розподіл відповідає рівновазі сил притягання та відштовхування між окремими атомами кристалу, що, в свою чергу, відповідає мінімуму потенціальної енергії ґратки.

Завдяки умові періодичності для опису кристалу досить знати розміщення її атомів у *елементарній комірці*. Елементарна комірка це найменший фрагмент кристалу, з якого з допомогою трансляцій (паралельного переносу елементарної комірки у трьох напрямках) одержується вся кристалева ґратка. Приклади елементарних комірок показано на рис. 18.1.

Кристали мають симетрію не лише відносно трансляцій, але й відносно поворотів, дзеркальних відображень та їх комбінацій. При цьому розділяють осі симетрії 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків, які відповідають симетрії при поворотах на кути 180° , 120° , 90° та 60° . Операції симетрії, які залишають елементарну комірку незмінною, створюють групу просторової симетрії ґратки. Число груп просторових симетрій кристалевої ґратки обмежено і складає 230.

Звичайно, картина про кристал, як застиглу кристалічну ґратку, має місце лише в ідеальному випадку. У реальному кристалі електронні оболонки окремих атомів перекриваються і електричний заряд виявляється розмазаним по усьому кристалу з максимумом ймовірності навколо ядер. При цьому атоми знаходяться у коливному русі навколо вузлів ідеальної ґратки.

Крім того, завжди мають місце дефекти кристалевої ґратки. Їми можуть бути відсутність в окремих вузлах відповідних атомів, заміни деяких з атомів кристалу атомами інших елементів, локальні порушення симетрії, тощо (рис. 18.2). Виявляється, що фізичні властивості кристалів суттєво змінюються навіть при незначних домішках дефектів.

Амплітуда коливань кристалевої ґратки залежить від температури кристалу. Чим вища температура, тим більша амплітуда коливань. При температурі, яка набагато нижча температури плавлення кристалу, амплітуда коливань набагато менша середньої відстані між атомами у кристалі a (надалі будемо називати цю величину *сталюю*

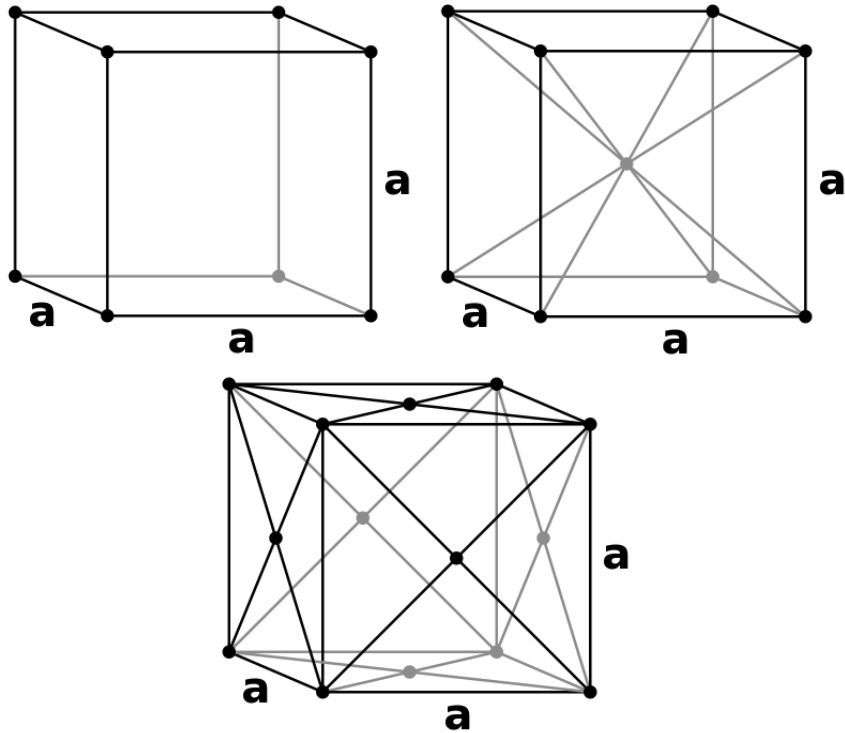


Рис. 18.1. Приклади елементарних комірок: примітивна (зверху ліва), об'ємоцентрована (зверху права) та гранецентрована (знизу)

ґратки; значення сталої ґратки для ряду матеріалів приведені в табл. 18.1). Якщо ж температура наближається до такої величини, коли амплітуда коливань стає одного порядку з a , відбувається плавлення кристалу.

У силу принципу невизначностей неможливо досягти повного припинення коливань навіть при абсолютному нулі температури. У цьому випадку атоми виконують так звані нульові коливання. Ці коливання відповідають мінімально можливій енергії. Усі речовини за виключенням рідкого гелію застигають, коли температура кристалу наближується до абсолютного нуля.

18.1.1 Нормальні моди кристалів

У разі невеликих амплітуд коливань кристалевої ґратки можна наближено вважати, що сили, які утримують атоми, пропорційні зміщенню x_i від положення рівноваги

$$F_i \sim x_i. \quad (18.1)$$

При такому наближенні (його називають гармонічним) кінетична та потенціальна енергії мають вигляд додатньо визначених форм

$$T = \frac{m}{2} \sum_{i,j} \dot{x}_i \dot{x}_j, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} x_i x_j.$$

Тому функція Лагранжа для малих коливань кристалу є

$$L = \frac{m}{2} \sum_{i,j} \dot{x}_i \dot{x}_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} x_i x_j,$$

Табл. 18.1. Стала ґратки a (дана у Å) для деяких речовин

Алмаз	3,56	Магній	3,20	Срібло	4,08
Алюміній	4,04	Мідь	3,61	Тантал	3,30
Вольфрам	3,61	Нікель	3,52	Титан	2,95
α -залізо	2,06	Олово (сіре)	6,46	Хром	2,88
Золото	4,07	Паладій	3,88	Цинк	2,66
Кадмій	2,97	Платина	3,92	NaCl	5,63
Кремній	5,49	Свинець	4,94	KBr	6,59

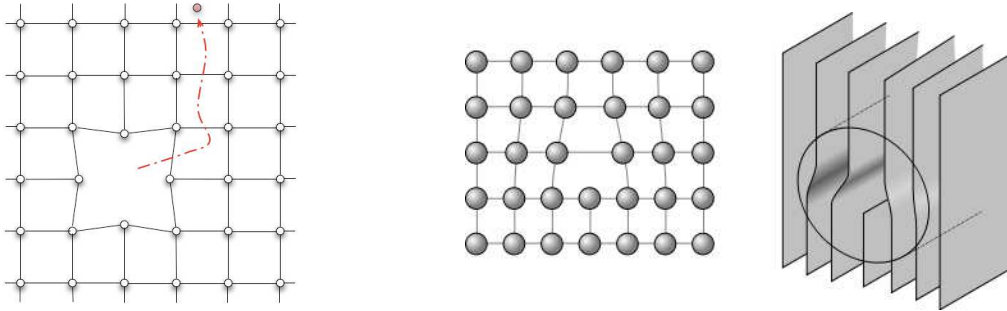


Рис. 18.2. Приклади дефектів кристалічної ґратки: вакансія (відсутність атома в окремому вузлі ґратки, лівий рисунок), локальне порушення симетрії, правий рисунок)

а рівняння руху складають систему лінійних однорідних диференціальних рівнянь

$$m \sum_i \ddot{x}_i + \sum_i k_{ij} x_i = 0.$$

З курсу теоретичної механіки відомо (див. [17], §23), що розв'язком цих рівнянь є хвилі малих деформацій ґратки

$$\mathbf{x} = \mathbf{a} e^{i\omega t},$$

де частоти ω знаходяться з характеристичного рівняння

$$\det \{k_{ij} - \omega^2 m \delta_{ij}\} = 0.$$

Їх називають *нормальними модами кристалу*.

Якщо кристал містить N елементарних комірок, кожна з яких складається з n атомів, то в кристалі існує $3Nn - 6$ нормальних мод¹, кожна з яких існує незалежно від інших.

Нормальні коливання завжди можна представити як суму двох плоских хвиль, які розповсюджуються у протилежних напрямках. Такі хвилі називають *нормальними*. При цьому кожна нормальна хвиля характеризується своїми частотою ω , хвильовим вектором \mathbf{k} та поляризацією.

В загальному випадку нормальні коливання описують еліпс навколо вузла ґратки. Тому хвилі мають еліптичну поляризацію і нормаль до площини еліпса не завжди співпадає з напрямком хвильового вектора \mathbf{k} .

¹Тут з числа усіх коливань було виключили шість колективних мод: три коливних та три обер-тальних мод кристалу як цілого.

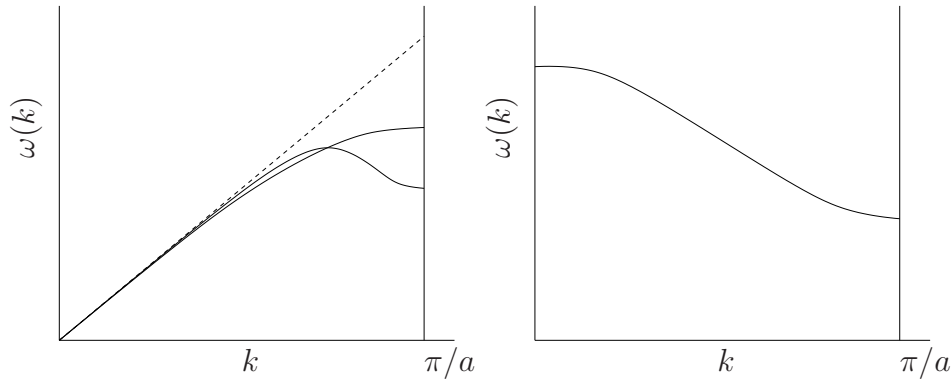


Рис. 18.3. (Лівий) Залежність частоти від хвильового числа для акустичних хвиль (неперервні лінії). У випадку, коли $\lambda \ll a$, закон дисперсії переходить у лінійний (пунктир). (Правий) Залежність частоти від хвильового числа для оптичних хвиль

У зв'язку з тим, що хвиля, яка має довжину хвилі меншу за подвійну довжину сталої ґратки не існує, хвильове число $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ не може бути більше максимального:

$$\lambda > 2a, \quad k < k_{\text{мак}} = \frac{\pi}{a}, \quad (18.2)$$

а частота хвиль має бути обмеженою, $\omega < \omega_{\text{мак}}$.

18.1.2 Акустичні та оптичні хвилі

Тепер обговоримо закон дисперсії (залежність частоти від хвильового числа) для хвиль у кристалі.

Як правило, для хвиль у кристалі фазова швидкість не співпадає з груповою:

$$v_{\text{ф}} = \frac{\omega}{k} \neq \frac{d\omega}{dk} = v_{\text{гр}}.$$

В залежності від закону дисперсії хвилі поділяють на *акустичні* та *оптичні*. Акустичні хвилі існують в усіх типах кристалів і мають такий закон дисперсії, при якому частота прямує до нуля, коли хвильовий вектор прямує до нуля (див. ліву діаграму на рис. 18.3):

$$\omega \rightarrow 0, \quad \text{коли} \quad \mathbf{k} \rightarrow 0.$$

Акустичні хвилі охоплюють широкий інтервал частот

$$0 \leq \omega \leq 10^{13} \text{ Гц.}$$

Якщо довжина хвилі λ значно перевищує постійну ґратки a , закон дисперсії для акустичних хвиль стає лінійним

$$\omega = v_0 k, \quad (18.3)$$

фазова та групова швидкості хвилі співпадають, коефіцієнт пропорційності v_0 є швидкістю звука у кристалі, а самі хвилі є звуковими хвилями. Звідси й назва для цього типу хвиль.

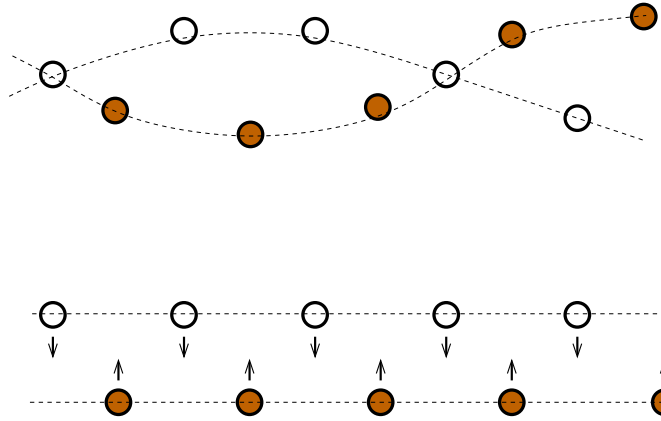


Рис. 18.4. Оптичні коливання у іонних кристалах. Верхній рисунок показує коливання для випадку, коли хвильове число відмінне від нуля, $k \neq 0$ ($\lambda < \infty$). У випадку, коли $k \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$), частота не пропадає (нижній рисунок)

Оптичні коливання, це такі коливання, для яких частота не зникає, коли хвильовий вектор прямує до нуля (права діаграму на рис. 18.3):

$$\omega \neq 0 \quad \text{при} \quad \mathbf{k} \rightarrow 0.$$

Оптичні коливання мають місце лише у складних кристалах, в яких елементарна ґратка містить атоми різних сортів, наприклад, в іонних кристалах NaCl, KCl. Їх коливання можуть збуджуватись змінним електричним полем, зокрема, електричним полем світлової хвилі з частотою у інфрачервоній області (звідси й назва). У цьому разі іони кристалу з протилежними зарядами виконують такі коливання, які у граничному випадку $\lambda \rightarrow \infty$ переходять у синхронні коливання один відносно другого, як це показано на рис. 18.4.

18.1.3 Фонони

Аналогічно тому, як у квантовій механіці електромагнітній хвилі співставляється частинка, хвилям у кристалах можна співставити квазічастинки, які називають *фононами*. Енергія фонона покладається рівною

$$\varepsilon = \hbar\omega.$$

Фонон також характеризується квазі-імпульсом, який пов'язаний з хвильовим вектором

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}.$$

У зв'язку з умовою (18.2) квазі-імпульс обмежений,

$$|\mathbf{p}| \leq \frac{\pi\hbar}{a}.$$

Ця властивість відрізняє квазі-імпульс від звичайного імпульса.

Фонони можуть взаємодіяти один з одним, з іншими квазічастинками кристалу та дефектами ґратки. При цьому, як і для звичайного імпульсу, виконуються закони збереження квазі-імпульса.



Рис. 18.5. Шатъендранат Бозе

18.2 Температурні властивості твердого тіла

18.2.1 Тепловий розподіл фононів

Якщо температура кристалу далека від точки плавління, то фонони можна розглядати як ідеальний газ частинок, які знаходяться у тепловій рівновазі та підпорядковані статистиці Бозе-Ейнштейна. При нагріванні кристалу число фононів збільшується, а при охолодженні зменшується. Це, звичайно, відповідає збільшенню або зменшенню пружних збуджень у кристалі.

Причину того, що фонони є бозонами пояснити дуже просто. Насправді, інтенсивність хвилі у кристалі із заданими частотою ω та хвильовим вектором \mathbf{k} може змінюватись у широких межах. У квантовому випадку інтенсивності хвилі можна співставити кількість фононів n з енергією $\hbar\omega$ та квазі-імпульсом $\hbar\mathbf{k}$. Таким чином в одному квантовому стані маємо багато фононів і, відповідно, останні повинні підпорядковуватись статистиці Бозе-Ейнштейна.

Розрахуємо середнє число фононів $\langle n \rangle$ даного сорту, які знаходяться у тепловій рівновазі при температурі T . Будемо покладати, що хімічний потенціал (енергія додавання однієї частки в систему без здійснення роботи) дорівнює нулю,

$$\mu = 0.$$

У відповідності з розподілом Гіббса запишемо ймовірність знаходження n фононів у стані з енергією ε :

$$W_n = N \exp\left(-\frac{n\varepsilon}{k_B T}\right),$$

де k_B — стала Больцмана, а N — константа нормування, яка визначається із умови,

Табл. 18.2. Значення температура Дебая для деяких речовин

Алмаз	2200 К	Лід	192 К	Срібло	225 К
Алюміній	429 К	α -марганець	476 К	Тантал	240 К
Вольфрам	405 К	Мідь	344.5 К	Титан	420 К
α -Залізо	464 К	Нікель	440 К	Хром	610 К
Золото	165 К	Олово (біле)	195 К	Цинк	300 К
Кадмій	186 К	Платина	240 К	NaCl	280 К
Кремній	640 К	Свинець	96 К	KBr	180 К

що повна ймовірність дорівнює одиниці

$$\sum_{n=0}^{\infty} W_n = 1.$$

Звідси одержимо

$$N = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\varepsilon}{k_B T}\right) \right]^{-1}.$$

Тоді легко знайти, що середнє число фононів $\langle n \rangle$ є

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n W_n = -\frac{d}{dx} \ln f(x), \quad (18.4)$$

де

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}, \quad x = \frac{\varepsilon}{k_B T}. \quad (18.5)$$

Підставляючи (18.5) у (18.4) одержимо вираз для розподілу

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1},$$

який представляє окремий випадок (коли відсутній хімічний потенціал μ) *розподілу Бозе-Ейнштейна*, тобто тепловому розподілу тотожних частинок з цілим спіном при умові, що взаємодія між частинками відсутня.

18.2.2 Енергія фононного газу. Температура Дебая

Розглянемо енергію фононного газу, який відповідає коливанням ґратки вздовж заданого просторового напрямку з частотою ω :

$$E_\omega = \langle n \rangle \varepsilon = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (18.6)$$

Величина

$$T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B}, \quad (18.7)$$

де $\omega_{\text{мак}}$ максимальна частота коливань ґратки, має розмірність температури. Її називають *температурою Дебая*. Значення температури Дебая для деяких матеріалів наведені у табл. 18.2.

Спочатку розглянемо випадок, коли температура кристалу набагато більша температури Дебая

$$T \gg T_D.$$

(Такі температури будемо називати *високими температурами*.) У цьому разі у виразі (18.6) експоненту можна розкласти в ряд

$$\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{\varepsilon}{k_B T}$$

і тоді

$$E_\omega \approx k_B T.$$

Важливо, що у розглянутому наближенні внесок енергії однієї моди не залежить від частоти. Тепер, щоб одержати повну енергію коливань ґратки, досить домножити цей результат на повне число мод у кристалі

$$E \approx 3Nk_B T, \quad (18.8)$$

де N — число атомів у кристалі. Множник 3 виник внаслідок того, що коливання відбуваються у трьох різних напрямках.

Це правильний класичний результат. Дійсно, енергія коливань одного атому складається з кінетичної та потенціальної енергій, які рівні одна одній:

$$\langle E_{\text{кін}} \rangle = \langle E_{\text{пот}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Якщо ж температура кристалу набагато нижча за температуру Дебая

$$T \ll T_D,$$

картина має зовсім інший характер. (Надалі такий випадок будемо називати випадком *низьких температур*.) Тепер експонента у виразі (18.6) стає набагато більшою одиниці і останньою можна знехтувати. В результаті отримаємо, що при низьких температурах енергія однієї моди

$$E_\omega \approx \hbar\omega \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

починає залежити від частоти моди і спадає по експоненціальному закону при зниженні температури.

18.2.3 Фононна теплоємність твердих тіл

18.2.3.1 Модель Ейнштейна

Відомо, що для твердих тіл ізохронна C_V та ізобарна C_P теплоємності відрізняються на величину порядку кількох процентів. Надалі будемо нехтувати цією різницею.

З формули (18.8) випливає, що при високих температурах, $T \gg T_D$, теплоємність твердих тіл не залежить від температури і задовольняє закону Дюлонга-Пті:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B.$$

Проте при низьких температурах виникає залежність теплоємності від температури. Розглянемо це питання докладно.

На основі квантового підходу А. Ейнштейн (1905 р.) показав, що при прямуванні температури до абсолютного нуля теплоємність повинна також прямувати до нуля. В його моделі тверде тіло розглядається як сукупність $3N$ незалежних гармонічних осциляторів, які мають одну й ту саму частоту ω_E (її називають *характеристичною частотою Ейнштейна*). Тоді, враховуючи, що енергія одного осцилятора є $\varepsilon_n = \hbar\omega_E (n + \frac{1}{2})$, повна енергія коливань атомів твердого тіла буде

$$E = 3N\hbar\omega_E \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) = 3N \left[\frac{\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1} + \frac{\hbar\omega_E}{2} \right]. \quad (18.9)$$

На основі формули

$$T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$$

з характеристичною частотою ω_E можна зв'язати температуру T_E , яку називають *температурою Ейнштейна*. З феноменологічного аналізу випливає, що для більшості твердих тіл температура Ейнштейна лежить у межах 100–300 К.

В результаті диференціювання співвідношення (18.9) одержимо наступний вираз для теплоємності

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1 \right]^2}.$$

Як легко бачити, з цієї формули випливає, що при $T \gg T_E$ теплоємність є сталою величиною і задовольняє закон Дюлонга-Пті. У іншому випадку, $T \ll T_E$, отримуємо

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \approx 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}.$$

Таким чином з теорії теплоємності Ейнштейна випливає, що теплоємність зростає до нуля, коли температура зразка $T \rightarrow 0$. Якісно це знаходиться у відповідності до експерименту, але виявляється, що закон спадання теплоємності не є експоненціальним, як це випливає з моделі Ейнштейна, а кубічним, $C \sim T^3$ (див. рис. 18.6).

18.2.3.2 Модель Дебая

Вдосконалена модель, яка дає правильний закон поведінки теплоємності твердого тіла при дуже малих температурах, була запропонована П. Дебаєм в 1912 р.

Суттєвим положенням моделі Дебая є те, що вона враховує не одну характеристичну частоту коливань атомів, а усі моди коливань у твердому тілі. Для цього

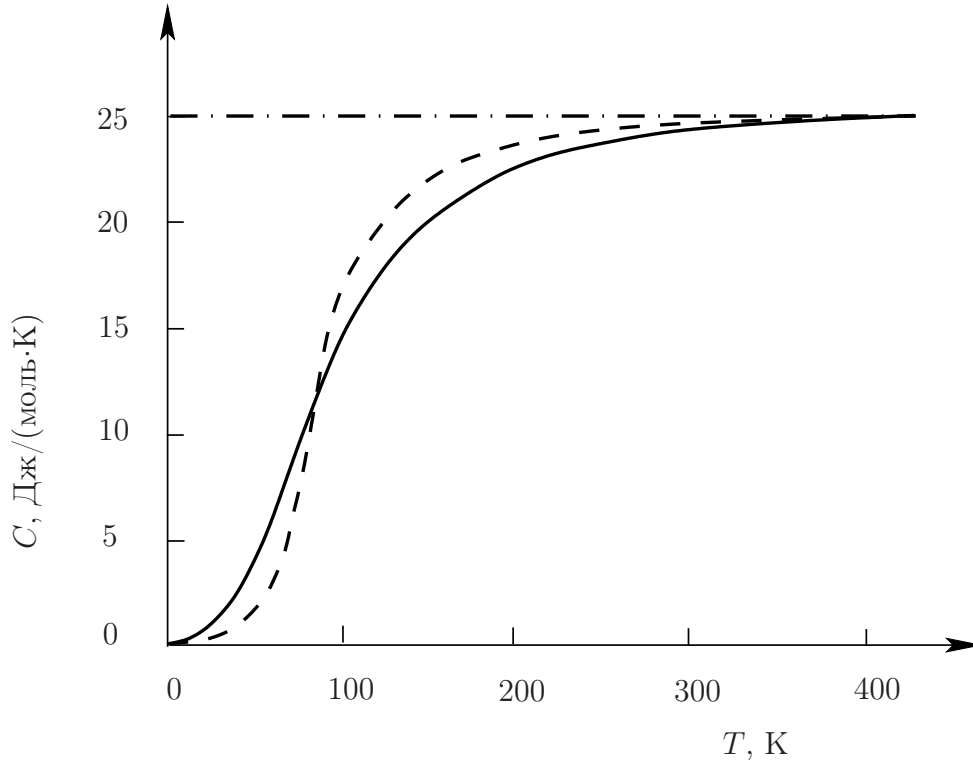


Рис. 18.6. Залежність теплоємності міді від температури. Неперервна та пунктирна лінії — експеримент та результат теорії Ейнштейна

покладається, що енергія коливань кристалічної ґратки E представляє собою енергію фононного газу. Використовуючи (18.6) пишемо

$$E = 3 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}, \quad (18.10)$$

де сумування відбувається по усім значенням хвильового вектора \mathbf{k} . Далі для простоти розглянемо кристал, який має форму куба з ребром довжини L , причому вважається, що розмір кристала набагато більший сталої ґратки, $L \gg a$. Внаслідок інтерференції падаючих та відбитих на границі кристалу хвиль, в самому кристалі виникають стоячі хвилі з дискретною довжиною хвилі, що відповідає цілому числу полухвиль вздовж ребра кристала

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, n_{\text{мак}},$$

причому $n_{\text{мак}}$ відповідає мінімальній довжині хвилі $\lambda = 2a$. В свою чергу, хвильове число також приймає дискретні значення

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi n}{L},$$

відстань між якими дорівнює

$$\Delta k = \frac{\pi}{L}.$$



Рис. 18.7. Петер Йозеф Вільгельм Дебай

Через те, що число Δk дуже мале суму в виразі (18.10) можна замінити на інтеграл.

З цією метою знайдемо число нормальних мод $d\rho(\mathbf{k})$ на безмежно малому проміжку хвильового числа від \mathbf{k} до $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$.

Виберемо систему координат так, щоб її вісі співпадали з трьома ребрами кристалічного куба. Тоді вздовж кожної з осей у взаємно протилежному напрямку будуть розповсюджуватись дві хвилі з однаковими частотами та поляризаціями, які утворюють стоячу хвилю. В результаті одному інтервалу dk_x відповідають дві хвилі, що розповсюджуються у протилежних напрямках. Аналогічна картина має місце і для інших осей, y та z . В результаті отримуємо, що повне число станів є

$$d\rho(\mathbf{k}) = \frac{dk_x}{2\Delta k} \cdot \frac{dk_y}{2\Delta k} \cdot \frac{dk_z}{2\Delta k} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k, \quad V = L^3.$$

Таким чином замість (18.10) маємо

$$E = \frac{3V\hbar}{(2\pi)^3} \int \frac{\omega(\mathbf{k})d^3k}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{k_B T}\right) - 1}.$$

Далі точний розрахунок неможливий, бо явно невідома залежність частоти від хвильового вектора. Тому модель Дебая використовує ряд наближень, а саме:

- нехтується внеском оптичних фононів,
- використовується наближення лінійним законом дисперсії (18.3),
- вважається, що хвильовий вектор обмежений сферою

$$|\mathbf{k}| \leq k_D.$$

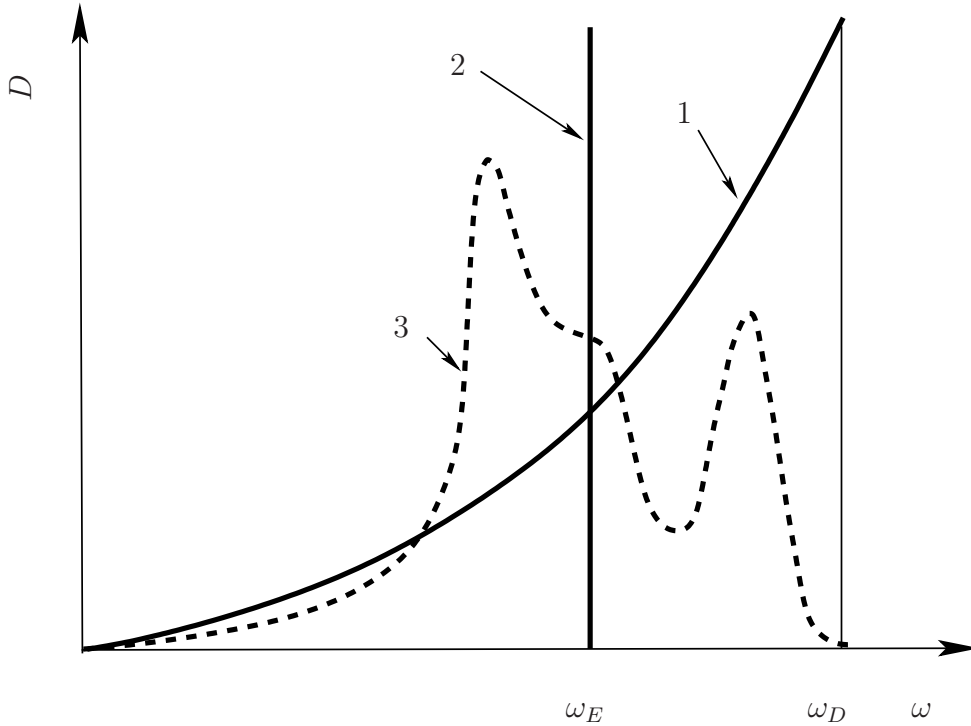


Рис. 18.8. Густина фононних станів: 1 — у наближенні Дебая; 2 — у наближенні Ейнштейна; 3 — схематичний вигляд густини у реальному кристалі

Використовуючи сферичні координати одержимо для елемента фазового об'єму

$$d^3k = k^2 dk d\Omega = \frac{\omega^2 d\omega}{v_0^3} d\Omega, \quad (18.11)$$

де Ω — елемент тілесного кута.

Приймаючи до уваги, що інтеграл по тілесному куту дає 4π одержуємо такий вираз для повної енергії коливань ґратки

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}.$$

Причому максимальна частота $\omega_{\max} = v_0 k_D$ визначається із співвідношення

$$N = \int d\rho(\mathbf{k}) = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{\omega_{\max}}{v_0}\right)^3. \quad (18.12)$$

Зробимо заміну змінних у інтегралі

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

В результаті

$$E = \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2 \hbar^3 v_0^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (18.13)$$

Тепер розглянемо два випадки $T \gg T_D$ і $T \ll T_D$.

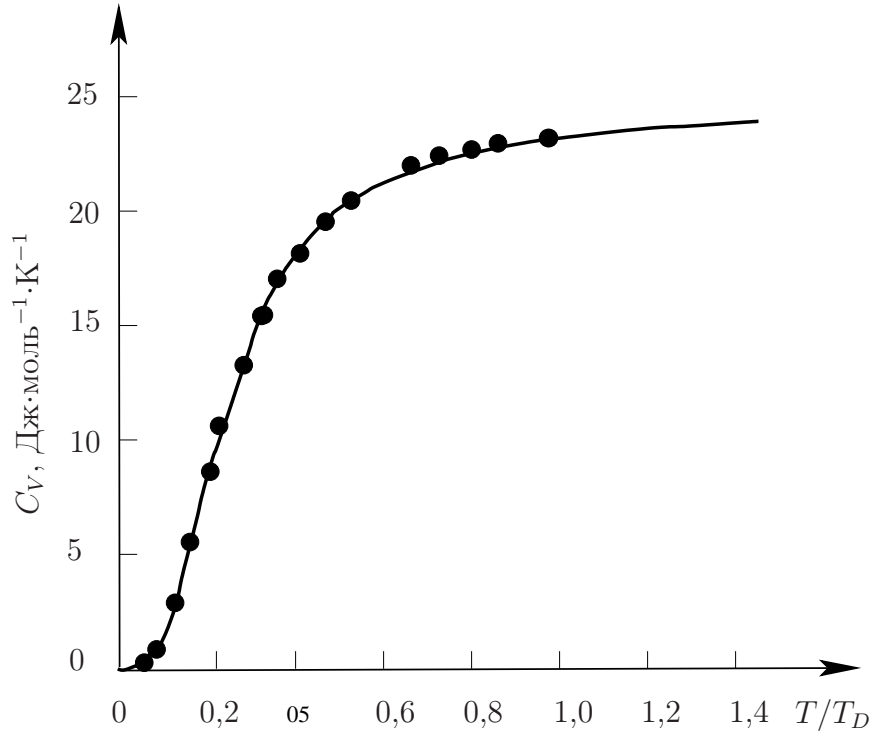


Рис. 18.9. Порівняння моделі Дебая з експериментом для теплоємності срібла, $T_D = 215$ К

У першому випадку у виразі (18.13) $x \ll 1$ і можна покласти $e^x \approx 1 + x$. Тоді

$$E = \frac{V k_B \omega_{\max}^3}{2\pi^2 v_0^3} T.$$

Приймаючи до уваги (18.12) знову одержуємо закон Дюлонга-Пті.

При дуже низьких температурах $T_D/T \gg 1$ і тому верхню границю у інтегралі можна спрямувати до безмежності. Використовуючи

$$\int_0^{\infty} dx x^3 / (e^x - 1) = \pi^4/15$$

одержимо

$$E = \frac{\pi^2 V (k_B T)^4}{10 \hbar^3 v_0^3}.$$

Тепер неважко знайти теплоємність кристалу:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2\pi^2 V (k_B)^4}{5 \hbar^3 v_0^3} T^3 = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3.$$

Цю залежність називають T^3 -законом Дебая.

Слід зауважити, що суттєвим положенням моделі Дебая є те, що для густини станів була використана залежність $D(\omega) \sim \omega^2$, яка лише при малих значеннях частоти узгоджується з густиною у реальному кристалі (рис. 18.8). Незважаючи на це модель Дебая досить добре описує температурну залежність теплоємності для матеріалів, в яких внесок акустичних фононів у теплоємність є домінуючим (див. рис. 18.9).

18.2.4 Зв'язок між температурами Дебая та Ейнштейна

Як температура Ейнштейна, так і температура Дебая є феноменологічними параметрами. Спробуємо знайти зв'язок між цими величинами.

З цією метою будемо вважати, що частота Ейнштейна ω_E є середнім значенням від частоти Дебая. Тоді

$$\omega_E = \frac{\int_0^{\omega_{\max}} \omega \mathcal{D}(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) d\omega},$$

де $\mathcal{D}(\omega)$ є розподіл фононів по частоті. Приймаючи до уваги (18.11) маємо $\mathcal{D}(\omega) \sim \omega^2$ і тоді

$$\omega_E = \frac{\int_0^{\omega_{\max}} \omega^3 d\omega}{\int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega} = \frac{3}{4} \omega_{\max}.$$

В результаті одержуємо $T_E = \frac{3}{4} T_D$.

18.3 Теплове розширення тіл

З попереднього розділу бачимо, що з гармонічного наближення (18.1) випливає правильна поведінка теплоємності кристалу, як при високих, так і при низьких температурах. Крім цього таке наближення приводить до ряду інших результатів, які добре узгоджуються з експериментом.

Проте існує ряд ефектів, які протирічать цьому наближенню. А саме, гармонічне наближення приводить до відсутності механізму для зіткнень різних фононів, а також відсутності теплового розширення тіл. Ці висновки не знаходять підтвердження на експерименті, що свідчить про те, що гармонічне наближення є досить грубим. Тому для більш точного опису властивостей твердих тіл потрібно враховувати наступні члени розкладу потенціальної енергії:

$$U(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2 - a x^3 + b x^4, \quad (18.14)$$

де x — відхилення атому від положення рівноваги, κ — параметр жорсткості осцилятора та a і b — константи. Член пропорційний x^3 описує асиметрію коливань, а член пропорційний x^4 зменшує коливання при великих відхиленнях. Другий та третій доданки у розкладі (18.14) приводять до нелінійності коливань або ангармонічності.

Звичайно, треба пам'ятати, що розклад (18.14) має місце лише при невеликих відхиленнях.

Згідно з розподілом Больцмана середні відхилення визначаються як

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-U(x)/k_B T}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-U(x)/k_B T}}. \quad (18.15)$$

Вважаючи, що ангармонічні члени невеликі, можна експоненту у цьому виразі розкласти у ряд по ангармонічним членам:

$$e^{-U(x)/k_B T} \approx e^{-\kappa x^2/2/k_B T} \left(1 + \frac{a x^3 - b x^4}{k_B T} \right).$$

Тепер використовуючи підстановку $\xi = \frac{\kappa}{2k_B T} x^2$ легко виконати інтегрування у (18.15):

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{\kappa}{k_B T} x^2} \left(1 - \frac{b}{k_B T} x^4 \right) = \\
& = \sqrt{\frac{2k_B T}{\kappa}} \int_0^{\infty} \frac{d\xi e^{-\xi}}{\sqrt{\xi}} \left(1 - 4b \frac{k_B T}{\kappa^2} \xi^2 \right) = \\
& = \sqrt{\frac{2k_B T}{\kappa}} \left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) - 4b \frac{k_B T}{\kappa^2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \right] = \\
& = \sqrt{\frac{2k_B T}{\kappa}} \left(1 - 3b \frac{k_B T}{\kappa^2} \right) \Gamma\left(\frac{1}{2}\right), \\
& \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} \approx \frac{a}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-\frac{\kappa}{k_B T} x^2} = \\
& = \frac{4a}{\kappa^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\kappa}} \int_0^{\infty} d\xi \xi^{3/2} e^{-\xi} = \\
& = \frac{4a}{\kappa^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\kappa}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = 3 \frac{a k_B T}{\kappa^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\kappa}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right).
\end{aligned}$$

Опускаючи ангармонічні члени другого порядку (пропорційні ab) одержуємо

$$\langle x \rangle = \frac{3a}{\kappa^2} k_B T.$$

Таким чином урахування ангармонічних коливань ґратки призводить до лінійного закону теплового розширення твердих тіл.

18.4 Теплопровідність фононного газу

Теплопровідністю називають процес переносу теплової енергії від більш нагрітих частин тіла до менш нагрітих. Цей процес відбувається внаслідок зіткнення частинок з більшою кінетичною енергією з частинками, які мають меншу кінетичну енергію, при хаотичному тепловому русі частинок. Його можна охарактеризувати тепловим потоком \mathbf{j} , який визначає яка кількість тепла, що переноситься у одиницю часу через поперечний перетин тіла. Визначається цей потік із закону Фур'є

$$\mathbf{j} = -\lambda \nabla T,$$

де λ — коефіцієнт теплопровідності, або просто теплопровідність.

У твердих тілах теплопровідність має різну природу в залежності від типу твердого тіла. Так для металів вона складається з двох доданків, ґраткової теплопровідності та теплопровідності електронного газу. У діелектриках вільні електрони відсутні і тому теплопровідність цілком обумовлена коливаннями ґратки.

Розглянемо теплопровідність діелектрика. При цьому будемо описувати тепловий рух ґратки як збудження ідеального фононного газу. Тому для теплопровідності діелектрика можна скористуватись виразом, який випливає з кінетичної теорії газів:

$$\lambda = \frac{1}{3} c \langle v \rangle l,$$

де c — питома теплоємність фононного газу, $\langle v \rangle$ — середня швидкість та l — довжина вільного пробігу фононів у кристалі.

Одержимо цей вираз. Розглянемо потік тепла вздовж осі x на невеликій ділянці зразка. Він визначається як

$$j_x = \rho \langle v_x \rangle \Delta Q, \quad (18.16)$$

де ρ — густина фононів, $\langle v_x \rangle$ — середня швидкість фононів вздовж осі x та ΔQ — кількість теплоти, яка переміщується. Остання виражається через теплоємність та різницю температур $\Delta Q = -C \Delta T$ на кінцях ділянки. Знак мінус показує, що теплота переміщується у напрямку протилежному до зміни температури. Далі необхідно врахувати зіткнення фононів з іншими фононами та їх розсіювання на дефектах кристалу. Будемо обмежуватись випадком, коли такі зіткнення чисто пружні. Тоді вираз (18.16) можна переписати наступним чином:

$$j_x = -C \rho \langle v_x \rangle \Delta T = -C \rho \langle v_x \rangle \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta x.$$

Обираючи величину Δx як довжину вільного пробігу l (середня відстань між зіткненнями фонону) одержимо

$$j_x = -C \rho \langle v_x \rangle \frac{dT}{dx} l.$$

Довжину вільного пробігу l зв'язана з часом τ вільного прольоту фонона між зіткненнями $l = \langle v_x \rangle \tau$. Тому

$$\begin{aligned} j_x &= -C \rho \langle v_x \rangle^2 \frac{dT}{dx} \tau = -\frac{1}{3} C \rho \langle v \rangle^2 \frac{dT}{dx} \tau = \\ &= -\frac{1}{3} C \rho \langle v \rangle l \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} c \langle v \rangle l \frac{dT}{dx} = -\lambda \frac{dT}{dx}, \end{aligned}$$

де $c = \rho C$.

У свою чергу, температурна залежність теплопровідності визначається залежностями теплоємності та довжини вільного пробігу від температури.

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке нормальні хвилі в кристалі? Які і чому накладаються обмеження на довжину хвилі і хвильове число нормальних хвиль?
2. Що таке закон дисперсії хвиль, чим відрізняється закон дисперсії для акустичних та оптичних хвиль в кристалах? В яких кристалах існують акустичні і в яких оптичні хвилі?
3. Що таке фонони, чому дорівнюють енергія і квазі-імпульс фонона? Чим відрізняється квазі-імпульс від імпульса? Чому у фонона не існує імпульса, а треба говорити про його квазі-імпульс?
4. Запишіть тепловий розподіл фононів. В якому випадку він переходить в розподіл Больцмана?
5. Що таке температура Дебая?
6. При яких температурах кристала теплоємність останнього задовольняє закону Дюлонга-Пті?

7. Сформулюйте основні положення моделі Ейнштейна для фононої теплоємності твердих тіл. Що таке характеристична частота Ейнштейна і що таке температура Ейнштейна, як вони пов'язані?
8. Чим відрізняється модель Дебая від моделі Ейнштейна для фононої теплоємності твердих тіл? Яка температурна залежність теплоємності при низьких температурах в кожній з цих моделей?

Розділ 19

Електрони в кристалах

19.1 Електрон у періодичному потенцілі

Розглянемо поведінку електрона в полі іонів, які створюють кристалеву ґратку. Будемо виходити з двох важливих наближень, адіабатичності та самоузгодженості руху електрона.

Адіабатичність означає, що у першому наближенні можна знехтувати кінетичною енергією іонів у порівнянні з кінетичною енергією електронів. Дійсно, середні значення квадратів імпульсів електрона і іона повинні бути одного порядку, $\langle \mathbf{p}_{\text{ел.}}^2 \rangle \sim \langle \mathbf{p}_{\text{яд.}}^2 \rangle$. Тоді одержуємо, що кінетичні енергії електрона та іона відносяться як

$$T_{\text{ел.}} : T_{\text{яд.}} \sim M_{\text{яд.}} : M_{\text{ел.}} \sim 10^3 \div 10^4.$$

Тому в першому наближенні слід вважати, що іони жорстко закріплені у вузлах кристалічної ґратки.

Наближення самоузгодженості допускає, що реальну задачу про рух багатьох електронів, які рухаються та взаємодіють як один з одним, так і з іонами кристала, можна замінити на задачу про рух окремих електронів в самоузгодженому полі $U(\mathbf{x})$. З наближенням такого типу читач вже мав справу при розгляді багатоелектронних атомів.

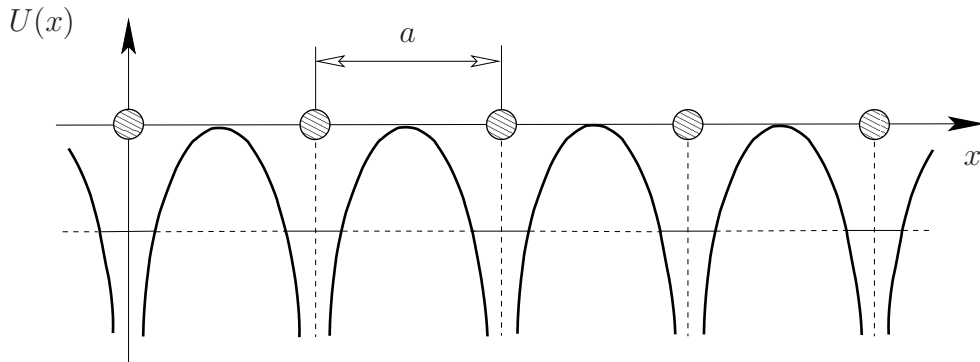


Рис. 19.1. Самоузгоджений потенціал для одномірного кристала. Адіабатичне наближення означає, що іони вважаються жорстко закріпленими у точках $x = 0, \pm a, \pm 2a$ і т.д.

19.1.1 Хвильова функція Блоха

Тепер з'ясуємо, як впливає умова періодичності потенціала на хвильову функцію електрона.

Для простоти обмежимося одномірним випадком (рис. 19.1). Очевидно, що внаслідок періодичності структури кристала самоузгоджений потенціал $U(x)$, в якому рухається електрон, також має періодичну структуру. Електрон, який має енергію $E = \hbar\omega$, «перестрибує» від одного іона до іншого і т.д. Тому можна стверджувати, що він належить не окремому іону, а зразу всім іонам кристала.

Звичайна річ, ймовірність розподілу електрона має повторювати періодичність потенціалу. Це означає, що на хвильову функцію треба накласти умову

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x + a)|^2, \quad (19.1)$$

де a постійна ґратки. В свою чергу, з умови (19.1) випливає, що хвильова функція у точках x та $x + a$ відрізняється лише фазою:

$$\psi(x + a) = e^{i\alpha}\psi(x). \quad (19.2)$$

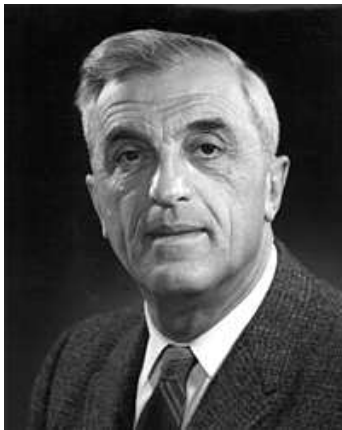


Рис. 19.2. Фелікс Блох

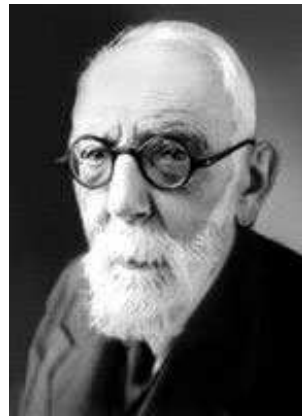


Рис. 19.3. Альфред Ланде́

Далі замість безрозмірного параметра α можна ввести новий параметр k , який має розмірність оберненої довжини

$$\alpha = ka.$$

Умові (19.2) легко задовольнити, якщо переписати хвильову функцію у вигляді

$$\psi_k(x) = e^{ikx}\phi_k(x), \quad (19.3)$$

де $\phi_k(x)$ періодична функція

$$\phi_k(x) = \phi_k(x + a).$$

Хвильову функцію (19.3) називають *функцією Блоха*. Вона представляє собою модульовану плоску хвилю, де по своєму змісту параметр k дуже нагадує одномірний хвильовий вектор, а функція $\phi_k(x)$ задає її модуляцію. Очевидно, що модуляція виникає за рахунок того, що електрон не вільний, а знаходиться у кристалі.

19.1.2 Зони Бриллюена. Квазі-імпульс електрона

Зауважимо, що якщо у функції Блоха (19.3) k замінити на $k \pm \frac{2\pi}{a}n$, де n довільне ціле число, то умова (19.2) не зміниться:

$$\psi_{k \pm \frac{2\pi}{a}n}(x+a) = e^{ik_a} \psi_{k \pm \frac{2\pi}{a}}(x).$$

Отже, такий зсув не впливає на фізичні результати і тому не втрачаючи загальності можна вважати, що k змінюється у інтервалі

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}, \quad (19.4)$$

який називається 1-ю зоною Бриллюена.

У деяких випадках зручно розглядати розширений k -простір, який включає зони Бриллюена вищого порядку. Так значення k , які відносяться до 2-ї зони Бриллюена одномірного кристала, визначаються нерівностями

$$-\frac{2\pi}{a} \leq k \leq -\frac{\pi}{a}, \quad \frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a}$$

і так далі.

Далі побачимо, що із умови невилітання електрона із зразка впливає, що k приймає N значень, де N — число іонів у зразку. Якщо $N \rightarrow \infty$ то дискретний спектр значень k переходить у неперервний.

Ці результати узагальнюються на кристал більшої розмірності. В цьому випадку хвильова функція Блоха є

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (19.5)$$

а зони Бриллюена визначаються поверхнею, яку описує вектор \mathbf{k} , що задовольняє умові

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{g} + \pi \mathbf{g}^2 = 0, \quad (19.6)$$

де \mathbf{g} — вектор оберненої ґратки.

Для прикладу розглянемо, як конкретизується ця умова для двомірної квадратної ґратки. У цьому випадку вектор оберненої ґратки визначається через два цілих числа n_1 та n_2

$$\mathbf{g} = (n_x \mathbf{e}_1 + n_y \mathbf{e}_2) / a,$$

де \mathbf{e}_1 та \mathbf{e}_2 — два взаємно ортонормовані вектори і умова (19.6) зводиться до

$$k_x n_x + k_y n_y = -\frac{\pi(n_x^2 + n_y^2)}{a}.$$

1-а зона Бриллюена визначається таким вибором чисел n_x та n_y

$$n_x = 0, \quad n_y = \pm 1, \quad \text{або} \quad n_x = \pm 1, \quad n_y = 0.$$

В результаті одержуємо квадрат у центрі координат з стороною $\frac{2\pi}{a}$, рис. 19.4. Зовнішні границі 2-ї зони визначаються вибором

$$n_x = \pm 1, \quad n_y = \pm 1.$$

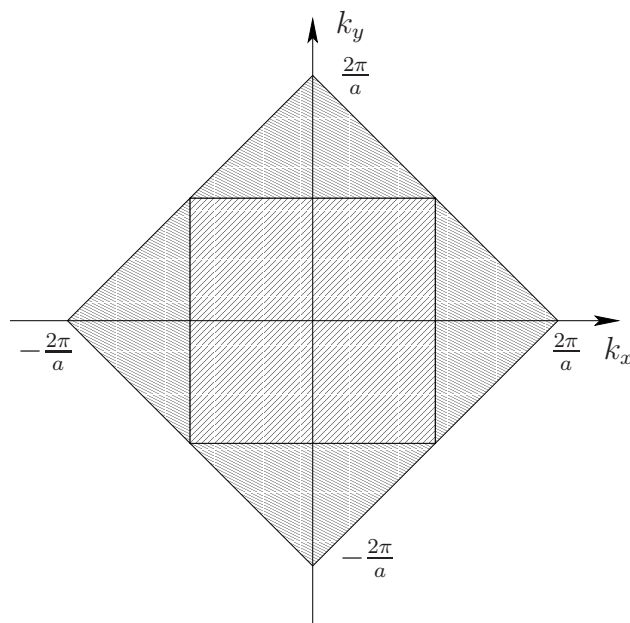


Рис. 19.4. Перша (широка штриховка) та друга (дрібна штриховка) зони Бриллюена для двумірної квадратної ґратки

Величина

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

дуже нагадує імпульс електрона. Проте правильно називати цю величину не імпульсом, а *квазі-імпульсом*. Це пов'язано з двома обставинами. По-перше, стан електрона не має певного значення \mathbf{p} , в чому легко переконатись, якщо подіяти оператором імпульса на хвильову функцію Блоха (19.5):

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \hbar \mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) + \frac{\hbar}{i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \nabla \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}).$$

По-друге, модуль імпульсу повинен змінюватись від нуля до безмежності, в той час як вектор \mathbf{p} лежить у межах 1-ї зони Бриллюена.

19.1.3 Ефективна маса електрона

Якщо екстремум енергії електрона знаходиться при значенні $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, то при невеликих відхиленнях від цього значення енергію можна розкласти в ряд

$$E(\mathbf{k}) \approx E(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 E(\mathbf{k}_0)}{\partial k_i \partial k_j} \Delta k_i \Delta k_j,$$

де $\Delta k_i = k_i - k_{0i}$. Величина

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k}_0)}{\partial k_i \partial k_j} \equiv \left(\frac{1}{M^*} \right)_{ij}$$

має властивості симетричного тензора оберненої *ефективної маси електрона*. Відомо, що поворотами координат цей тензор можна звести до головних осей. В цьому випадку

Табл. 19.1. Відношення ефективної маси електрона для лужних металів до маси вільного електрона

Елемент	Li	Na	K	Ru	Cs
M^*/M_e	1,40	0,98	0,94	0,87	0,83

енергія приймає вигляд

$$E(\mathbf{k}) \approx E(\mathbf{k}_0) + \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2M_i^*}, \quad p_i = \hbar k_i.$$

Ефективна маса може приймати різні значення в залежності від структури кристалічної ґратки і навіть бути від'ємною.

Для кубічних кристалів (типовими представниками можуть бути лужні метали) обернена маса зводиться до скаляру $M_x^* = M_y^* = M_z^* = M^*$. Відношення цієї величини до маси вільного електрона наведено у табл. 19.1.

19.1.4 Зонна структура енергетичного спектра

Тепер поставимо питання про енергетичний спектр електрона в кристалі. З цією метою підставимо у стаціонарне рівняння Шрьодінгера хвильову функцію Блоха (19.5). В результаті отримаємо рівняння

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_e} (\nabla - i\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{x}) \right] \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = E\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}).$$

При фіксованому значенні хвильового вектора \mathbf{k} це рівняння визначає спектр значень енергії $E_{\alpha, \mathbf{k}}$ та відповідні їм хвильові функції $\phi_{\alpha; \mathbf{k}}(\mathbf{x})$, які характеризуються набором квантових чисел α . Це означає, що енергія розпадається на групи, які відповідають одному набору α і мають N різних значень \mathbf{k} . Ці групи називають *зонами*. В межах однієї зони \mathbf{k} змінюється майже неперервно. Відповідно майже неперервно змінюється і енергія. А при переході від однієї зони до іншої енергія має розрив.

Таким чином енергія електрона в кристалі має не довільні значення, а лише ті, які відповідають окремим ділянкам спектру (дозволені енергетичні зони). Вони розділені ділянками, на яких електрон не може знаходитись (заборонені енергетичні зони).

У вільному атомі зародками дозволених зон є енергетичні рівні. При зближенні окремих атомів виникає перекриття електронних оболонок і в результаті цього рівень атома розщеплюється на стільки підрівнів, скільки атомів зблизилось.

Розглянемо більш детально питання виникнення зон. Для цього обговоримо два крайніх випадки, випадок майже вільних електронів та випадок, коли електрони сильно зв'язані з іонною ґраткою.

19.1.4.1 Наближення майже вільних електронів

Наближення майже вільних електронів означає, що потенціал $U(\mathbf{r})$ грає незначну роль і в нульовому наближенні їм можна знехтувати. Таке наближення має місце для

електронів, радіуси орбіт яких порядку відстані між сусідніми іонами. Наприклад, для електронів зовнішніх орбіт лужних металів.

В результаті хвильова функція $\psi(\mathbf{x})$ є розв'язком рівняння Шрьодінгера для вільної частинки. Цей розв'язок добре відомий і представляє собою плоскі хвилі. Далі на ці розв'язки потрібно наложити умову невилітання електронів із зразка. Це накладує умови на спектр значень хвильового вектору, який стає дискретним. Подивимось, як це відбувається у випадку одномірного кристала.

Для одномірного кристалу рівняння Шрьодінгера є

$$-\frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x),$$

а умова невилітання електрона зводиться до граничних умов на кінцях кристалу

$$\psi(0) = \psi(L) = 0, \quad (19.7)$$

де $L = Na$ — довжина кристала. Ця задача співпадає з задачею про частинку у безмежно глибокій потенціальній ямі (див. розд. 5.2.4). Нагадаємо відповідь

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2M_e}, \quad \text{де} \quad k_n = n \frac{\pi}{Na}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, & \text{якщо} \quad 0 < x < L, \\ 0, & \text{якщо} \quad x \leq 0, \quad x \geq L. \end{cases}$$

Таким чином хвильова функція представляє стоячу хвилю. Відомо, що стоячу хвилю можна замінити на дві плоскі хвилі, які розповсюджуються у протилежних напрямках. Проте для них вже не будуть виконуватись граничні умови (19.7). Замість останніх можна вимагати умови періодичності

$$\psi(x) = \psi(x + aN). \quad (19.8)$$

Тому далі будемо описувати електрон як плоску хвилю, яка задовольняє періодичній умові (19.8)

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad k = n \frac{\pi}{Na}. \quad (19.9)$$

Множник $\frac{1}{\sqrt{L}}$ введено для нормування хвильової функції:

$$\int_0^L |\psi_k(x)|^2 dx = 1.$$

Слід відмітити, що для такої хвильової функції густина ймовірності не залежить від координати,

$$\rho = |\psi_k(x)|^2 = \text{const.}$$

Розглянуте наближення справджується, якщо k лежить далеко від границі зони Бриллюена. Справді, рівності в умовах (19.4) є не що інше, як умови Брега-Вульфа. Це означає, що сусідній електрон відбиває хвилю

$$\psi'_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx},$$

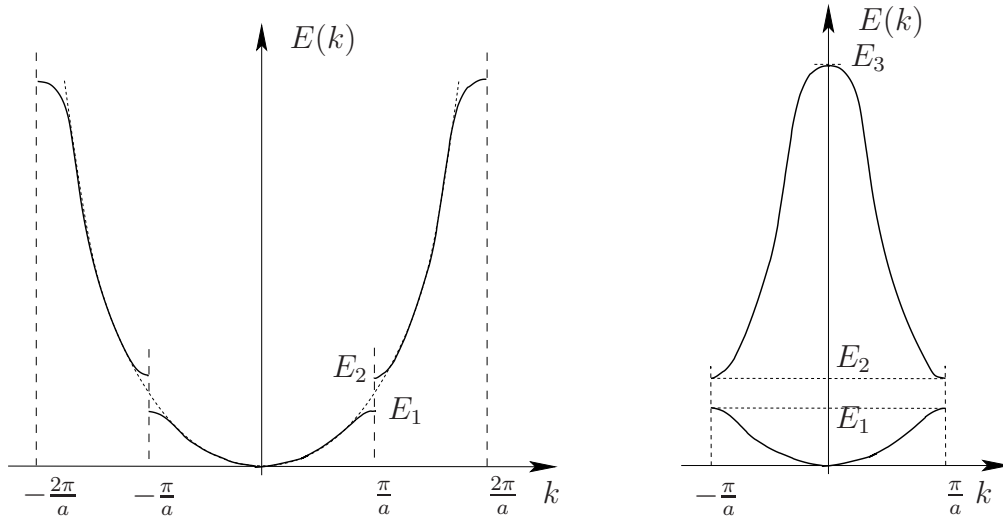


Рис. 19.5. (Ліворуч.) Енергію електрона представлено у розширеному k -просторі (1-й та 2-й зонах Бриллюена). (Праворуч.) Залежність енергії від хвильового вектора k , коли області 2-ї зони Бриллюена зсунуто до 1-ї зони Бриллюена ($-2\pi/a \leq k \leq 0 \rightarrow 0 \leq k \leq \pi/a$ та $0 \leq k \leq 2\pi/a \rightarrow -\pi/a \leq k \leq 0$)

яка розповсюджується у протилежному напрямку до хвилі (19.9), і замість хвилі, що розповсюджується, треба вживати одну із стоячих хвиль

$$\begin{aligned} \psi_{k=\pm\pi/a}^{(1)}(x) &\sim \psi_k(x) + \psi'_k(x) \sim \\ &\sim \cos kx = \cos\left(\pi\frac{x}{a}\right), \\ \psi_{k=\pm\pi/a}^{(2)}(x) &\sim \psi_k(x) - \psi'_k(x) \sim \\ &\sim \sin kx = \sin\left(\pi\frac{x}{a}\right). \end{aligned}$$

У цьому випадку густина ймовірність знайти електрон близько іона

$$\begin{aligned} \rho^{(1)} &= \left| \psi_k^{(1)}(x) \right|^2 \sim \cos^2\left(\pi\frac{x}{a}\right), \\ \rho^{(2)} &= \left| \psi_k^{(2)}(x) \right|^2 \sim \sin^2\left(\pi\frac{x}{a}\right). \end{aligned}$$

буде максимальною для хвилі $\psi^{(1)}$, а для хвилі $\psi^{(2)}$ — мінімальною. В результаті взаємодія електрона з іонною ґраткою буде різною для двох хвиль, причому

$$E_2 > E_1.$$

Це означає, що на границі зони Бриллюена енергія має розрив і енергія електрона лежить в межах

$$0 \leq E \leq E_1, \quad E_2 \leq E \leq E_3,$$

які і є дозволеними енергетичними зонами, див. рис. 19.5. Між значеннями енергії E_1 та E_2 знаходиться заборонена енергетична зона.

19.1.4.2 Наближення сильного зв'язку

Тепер розглянемо наближення сильного зв'язку для електронів. Це наближення використовують для електронів внутрішніх орбіт, тобто орбіт, радіуси яких набагато менші ніж міжатомна відстань. У такому наближенні можна вважати, що потенціал $U(x)$ представляє суму потенціалів для окремих атомів

$$U(x) = \sum_{n=1}^N v(x - na)$$

(далі обмежимося розглядом одномірного кристалу). В такому випадку оператор Гамільтона для електрона в кристалі буде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_{n=1}^N v(x - na). \quad (19.10)$$

Далі задача полягає у тому, щоб побудувати хвильову функцію, яка задовольняє періодичній умові

$$\psi_{\alpha k}(x + a) = e^{ika} \psi_{\alpha k}(x).$$

В наближенні сильного зв'язку така функція обирається у вигляді

$$\psi_{\alpha k}(x) = \mathcal{N} \sum_n e^{ink_a} \varphi_{\alpha}(x - na), \quad (19.11)$$

де \mathcal{N} — коефіцієнт нормування, а $\varphi_{\alpha}(x)$ — хвильова функція електрона у вільному атомі, яка відповідає енергії ε_{α}

$$\hat{H}_0 \varphi_{\alpha}(x) = \varepsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(x),$$

причому \hat{H}_0 — гамільтоніан для електрона у вільному атомі

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{d^2}{dx^2} + v(x).$$

У зв'язку з тим, що відстань між електроном і атомом набагато менша a , слід вважати, що виконується умова

$$\int \varphi_{\alpha}(x - ma) \varphi_{\alpha}(x - na) dx = \delta_{mn}. \quad (19.12)$$

Крім цього вважається, що інтеграли

$$H_{mm'}^{\alpha} = \int \varphi_{\alpha}(x - m'a) \hat{H} \varphi_{\alpha}(x - ma) dx$$

(у квантовій механіці вони носять називу матричних елементів оператора Гамільтона \hat{H}) відмінні від нуля лише за умов

$$m = m' \quad \text{або} \quad m = m' \pm 1. \quad (19.13)$$

Гамільтоніан \hat{H} визначений у (19.10). Умова (19.13) означає, що електрон, який знаходиться поблизу m -го атому, може взаємодіяти лише з найближчими сусідніми іонами.

Таким чином, при фіксованому α маємо два незалежних матричних елемента, $H_0^\alpha = H_{mm}^\alpha = \varepsilon_\alpha$ та $H_1^\alpha = H_{mm+1}^\alpha = H_{mm-1}^\alpha$, які, очевидно, не залежать від порядкового номера іону m .

Використовуючи умову (19.12) легко знайти коефіцієнт нормування хвильової функції (19.11):

$$\begin{aligned} \int |\psi_{\alpha k}(x)|^2 dx &= \mathcal{N}^2 \sum_n \sum_{n'} e^{i(n-n')ka} \times \\ &\times \int \varphi_\alpha(x - n'a) \varphi_\alpha(x - na) dx = \mathcal{N}^2 N, \end{aligned}$$

тобто $\mathcal{N} = \sqrt{1/N}$.

Тепер можна обчислити середнє значення гамільтоніана (19.10) по хвильовій функції (19.11) і вважати його за значення енергії $E_\alpha(k)$ електрона в кристалі. Враховуючи (19.13) одержимо

$$\begin{aligned} E_\alpha(k) &= \int \psi_{\alpha k}^*(x) \hat{H} \psi_{\alpha k}(x) dx = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (H_0^\alpha + e^{iak} H_1^\alpha + e^{-iak} H_1^\alpha) = \\ &= E_\alpha(0) + B_\alpha \cos ka, \end{aligned}$$

де

$$E_\alpha(0) = H_0^\alpha, \quad B_\alpha = 2H_1^\alpha.$$

Таким чином, енергія як функція k розпливлась у полосу завширшки $2H_1^\alpha$. В залежності від знака B_α енергія $E_\alpha(0)$ відповідає максимуму, чи мінімуму енергії електрона. Величина $\frac{\hbar}{B_\alpha}$ має розмірність часу і визначає час, за який електрон «перестрибує» з потенційної ями навколо одного іона до сусідньої потенційної ями.

19.2 Модель вільних електронів

Розглянемо більше докладно випадок, коли електрони можна розглядати як газ майже вільних електронів. Така модель виникла задовго до формулювання квантової механіки і успішно описувала ряд властивостей кристалів. Наприклад, вона дозволила пояснити закон Ома у диференціальній формі, а також зв'язок між коефіцієнтами електропровідності та теплопровідності (закон Відемана-Франца). Проте деякі властивості (теплоємність електронного газу, діамagnetизм) така модель не змогла пояснити виходячи з класичних представлень. Їх вдалося пояснити лише після врахування квантових законів.

З'ясуємо ці питання.

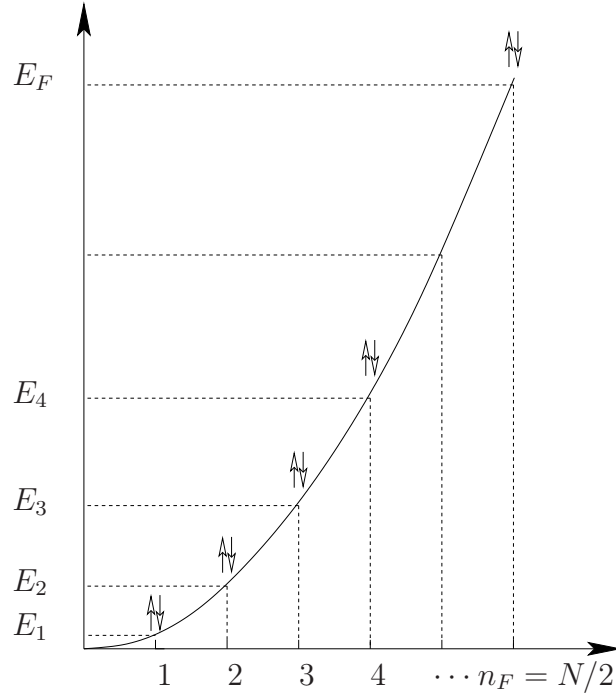


Рис. 19.6. Енергетичний розподіл електронів у одномірному кристалі, що відповідає мінімальній повній енергії електронного газу. На кожному рівні знаходиться два електрони, спіни яких направлені в різні сторони

19.2.1 Енергія Фермі

Спочатку розглянемо випадок одномірного руху і подивимось, за яких умов газ, який містить N електронів, буде мати найменшу енергію. В класичному випадку відповідь проста, найменша енергія є NE_0 , де E_0 — мінімальна енергія, яку може мати окремий електрон. Проте у квантовому випадку це не так, бо потрібно врахувати принцип Паулі, який дозволяє розміщувати на кожному енергетичному рівні не більше як два електрони, спіни яких направлені в протилежні сторони (рис. 19.6). Таким чином енергія буде мінімальною, якщо усі $N/2$ нижні рівні будуть зайняті, а далі усі рівні будуть вільними.

Найвища енергія, яку має електрон при умові, що всі нижні рівні заповнено, називається *енергією Фермі*. Остання дорівнює

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2M_e} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2M_e} \left(\frac{N\pi}{2L} \right)^2.$$

Тепер перейдемо до розгляду тривимірного випадку. Для простоти будемо вважати, що кристал має форму куба з ребром довжини L . Рівняння Шрьодінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2M_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$$

потрібно доповнити граничними умовами на кожній грані куба:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(x = 0, y, z) &= \psi_{\mathbf{k}}(x = L, y, z) = 0, \\ \psi_{\mathbf{k}}(x, y = 0, z) &= \psi_{\mathbf{k}}(x, y = L, z) = 0, \\ \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z = 0) &= \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z = L) = 0. \end{aligned} \tag{19.14}$$

Тоді хвильова функція електрона представляє добуток трьох стоячих хвиль

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L}x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L}z\right),$$

де $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$, а хвильовий вектор ϵ^1

$$\mathbf{k} = \mathbf{n} \frac{\pi}{L}, \quad \mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z). \quad (19.15)$$

Відповідно мінімальна енергія електронного газу, який складається із N електронів, відповідає точкам всередині сфери у просторі хвильового вектора \mathbf{k} . Сфера, яка відповідає найбільшій енергії окремого електрона, називається сферою Фермі, хвильовий вектор, який описує сферу Фермі, називається хвильовим вектором Фермі, \mathbf{k}_F . Відповідно енергія Фермі дорівнює

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2M_e} \mathbf{k}_F^2.$$

Вводять також поняття імпульсу, швидкості та температури Фермі:

$$\mathbf{p}_F = \hbar \mathbf{k}_F, \quad \mathbf{v}_F = \frac{\mathbf{p}_F}{M_e}, \quad T_F = \frac{E_F}{k_B},$$

де k_B — стала Больцмана.

Кількість електронів, які містяться у сфері Фермі, ϵ

$$N = 2\rho V_F,$$

де $V_F = \frac{4}{3}\pi k_F^3$ — об'єм сфери Фермі, ρ — густина станів, а множник 2 врахує той факт, що у кожному стані знаходиться два електрони з протилежно направленими спінами. Густина станів визначається як

$$\rho = \frac{\Delta n_x}{2\Delta k_x} \cdot \frac{\Delta n_y}{2\Delta k_y} \cdot \frac{\Delta n_z}{2\Delta k_z},$$

де Δk_x ϵ зміна k_x при зміні n_x на Δn_x , а дільник 2 означає, що двом хвилям, які розповсюджуються у протилежних напрямках вздовж вісі x , відповідає одна стояча хвиля. Так само визначаються Δk_y та Δk_z . Використовуючи (19.15) одержимо

$$\rho = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3,$$

і число електронів всередині сфери Фермі радіуса k_F дорівнює

$$N = \frac{8\pi}{3} \frac{k_F^3 L^3}{(2\pi)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3, \quad (19.16)$$

де $V = L^3$ — об'єм кубу.

¹Усі подальші результати можна одержати, якщо розглядати замість умов (19.14) періодичні умови $\psi_{\mathbf{k}}(x+L, y, z) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z)$ і так само для осей y та z . Тоді $\psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, де $k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$ та аналогічно для k_y та k_z .

Табл. 19.2. Характеристика електронного газу для деяких металів

Елемент	n см ⁻³	k_F см ⁻¹	v_F см/сек	E_F еВ	T_F К
Li	$1,55 \cdot 10^{23}$	$1,66 \cdot 10^8$	$1,93 \cdot 10^8$	10,68	$1,24 \cdot 10^5$
Cu	$8,49 \cdot 10^{22}$	$1,36 \cdot 10^8$	$1,58 \cdot 10^8$	7,13	$8,26 \cdot 10^4$

З (19.16) випливає, що імпульс Фермі визначається лише густиною електронів

$$p_F = \hbar \sqrt[3]{3\pi^2 n}, \quad n = \frac{N}{V}.$$

При цьому енергія Фермі є

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (19.17)$$

Для прикладу розрахуємо швидкість і температуру Фермі для ряду металів. Густина електронів n задається добутком валентності металу на молярний об'єм. У свою чергу молярний об'єм є ніщо інше, як відношення молярної маси до густини матеріалу. Відповідні величини наведено у табл. 19.2.

19.2.2 Розподіл Фермі-Дірака

Тепер розглянемо температурний розподіл електронного газу $f(E, T)$, тобто число електронів у газі при температурі T , які мають однакову проекцію спіна і енергію E .

Зазначимо, що цей розподіл при нульовій температурі вже знайдено. Дійсно, при $T = 0$ газ має найменшу енергію і, як було встановлено в попередньому розділі, при $E < E_F$ на кожному енергетичному рівні міститься по одному електрону з однією проекцією спіна, а при $E > E_F$ — жодного електрона, тобто:

$$f(E, T = 0) = \begin{cases} 1 & \text{при } E \leq E_F, \\ 0 & \text{при } E > E_F. \end{cases}$$

Тепер слід з'ясувати, як зміниться цей розподіл при ненульовій температурі, $T \neq 0$. Очевидно, що в цьому разі деякі рівні з енергією, яка перевищує енергію Фермі, будуть заповнюватись за рахунок електронів, які мали енергію $E_F - k_B T \lesssim E \leq E_F$. З метою розрахунку такого розподілу розглянемо газ електронів, в якому міститься один атом, що може знаходитись у двох квантових станах, які відповідають двом рівням енергії, ε_1 та ε_2 . Для однозначності покладемо, що $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

При зіткненні електрона, що має енергію E , з атомом у першому стані останній може збуджуватись і переходити у стан з енергією ε_2 . Але з урахуванням принципу Паулі це відбудеться тільки у тому випадку, коли у газі енергетичний рівень $E - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \equiv E - \Delta E$ вільний.

Будемо позначати $P(\varepsilon)$ ймовірність знаходження атома в стані з енергією ε . Тоді ймовірність збудження атома буде визначатись як наступний добуток

$$P(\varepsilon_1) f(E, T) [1 - f(E - \Delta E, T)].$$

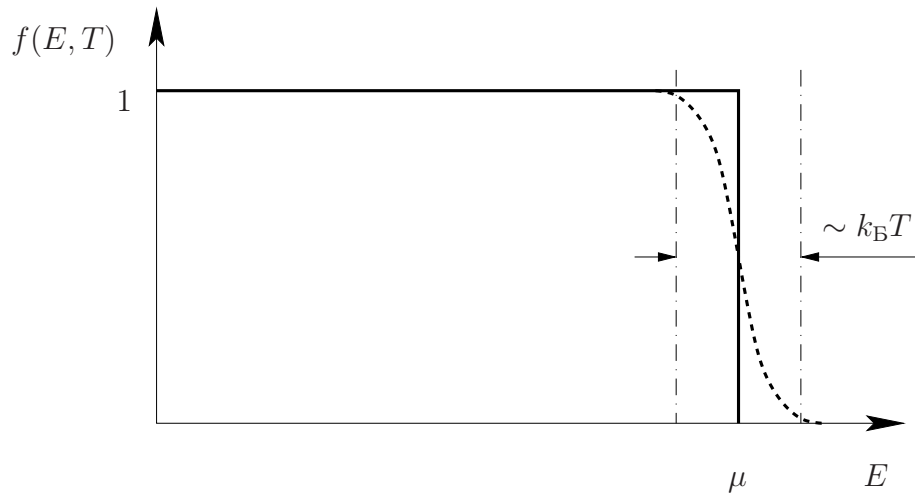


Рис. 19.7. Розподіл Фермі-Дірака при нульовій та ненульовій температурах. При $T = 0$ розподіл виглядає як сходинка з границею при $E = \mu$ (неперервна лінія), причому в цьому випадку хімічний потенціал співпадає з енергією Фермі, $\mu = E_F$. При ненульовій температурі $T \neq 0$ границя розподілу розмивається на величину порядку $k_B T$ (пунктирна лінія)



Рис. 19.8. Енріко Фермі



Рис. 19.9. Поль Адрієн Моріс Дірак

Вираз у квадратних дужках є ніщо інше, як ймовірність того, що є вільним енергетичний рівень $E - \Delta E$. Аналогічно, ймовірність того, що атом перейде із збудженого стану в основний стан, є

$$P(\varepsilon_2) f(E - \Delta E, T) [1 - f(E, T)].$$

У випадку теплової рівноваги ці два вирази дорівнюють один одному

$$\begin{aligned} P(\varepsilon_1) f(E, T) [1 - f(E - \Delta E, T)] &= \\ = P(\varepsilon_2) f(E - \Delta E, T) [1 - f(E, T)]. \end{aligned} \quad (19.18)$$

В свою чергу, ймовірність того, що атом знаходиться у стані з енергією ε задається розподілом Больцмана

$$P(\varepsilon) = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right), \quad (19.19)$$

де \mathcal{N} коефіцієнт нормування.

Підставляючи (19.19) в (19.18) одержуємо рівняння

$$\frac{f(E, T)}{1 - f(E, T)} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \frac{f(E - \Delta E, T)}{1 - f(E - \Delta E, T)},$$

яке має розв'язок при усіх значеннях температури, якщо виконується умова

$$\frac{f(E, T)}{1 - f(E, T)} = \exp\left(-\frac{E - \mu}{k_B T}\right),$$

де μ має розмірність енергії і є сталою величиною при сталому значенні температури. Величина μ є ні чим іншим, як хімічним потенціалом, тобто представляє енергію, яка потрібна, щоб додати ще один електрон до існуючого газу без виконання роботи.

Таким чином одержуємо, що тепловий розподіл електронів є

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (19.20)$$

Його називають розподілом *Фермі-Дірака*. При цьому хімічний потенціал визначається з умови, що загальне число електронів дорівнює N :

$$\int_0^\infty dE \mathcal{D}(E) f(E, T) = N,$$

де $\mathcal{D}(E)$ — густина станів електронів з енергією E .

Густина станів знайдемо трохи далі, а зараз обговоримо фізичний зміст одержаного розподілу.

На рис. 19.7 зображено розподіл Фермі-Дірака (19.20) при нульовій та ненульовій температурах. При нульовій температурі усі рівні з енергією $E \leq E_F$ повністю заповнені, а при $E > E_F$ — повністю вільні. Тому робота, яку потрібно виконати, щоб додати один електрон до газу μ співпадає з енергією Фермі. При ненульовій температурі електрони з енергією $E > E_F - k_B T$ можуть бути збуджені за рахунок теплового руху і перейти у стан з $E > E_F$. Проте електрони з енергією $E < E_F - k_B T$ не можуть бути збудженими, так як стани, у які вони можуть перейти, повністю заповнені. За цих обставин границя розподілу розвивається на величину порядку $k_B T$.

У цьому випадку жоден з енергетичних рівней повністю не заповнений. Температуру, яка задовольняє умові $k_B T = \mu$, називають температурою виродження.

19.3 Електропровідність та закон Ома

Існування у металах вільного електронного газу дає можливість пов'язати електропровідність металів з рядом важливих параметрів, що характеризують електронний газ. Для того, щоб встановити таку залежність, розглянемо рівняння руху електрона під дією зовнішньої сили \mathbf{F}

$$M_e \frac{d\mathbf{v}_D}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{\text{тер}}, \quad (19.21)$$

де $\mathbf{F}_{\text{тер}}$ — сила тертя електрона при його рухові у кристалі, а \mathbf{v}_D — середня або дрейфова швидкість електрона

$$\mathbf{v}_D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i.$$

Тут N — число електронів у газі, а \mathbf{v}_i — швидкість i -го електрона.

Відомо, що сила тертя пропорційна швидкості частинки і направлена у протилежну сторону до руху частинки. Тому можна написати

$$\mathbf{F}_{\text{тер}} = -\frac{M_e}{\tau} \mathbf{v}_D,$$

де величина τ має розмірність часу. З'ясуємо фізичний зміст часу τ . Якщо зовнішня сила відсутня, то рівняння (19.21) зведеться до

$$\frac{d\mathbf{v}_D}{dt} + \frac{1}{\tau} \mathbf{v}_D = 0.$$

Його розв'язок визначається значенням швидкості $\mathbf{v}_D(0)$ у момент часу $t = 0$

$$\mathbf{v}_D(t) = \mathbf{v}_D(0)e^{-t/\tau}. \quad (19.22)$$

Ненульове значення дрейфової швидкості $\mathbf{v}_D(0)$ означає, що в час $t < 0$ на газ діяла зовнішня сила. Після того, як в момент часу $t = 0$ її було виключено, за рахунок тертя швидкість електрона почала зменшуватись по експоненціальному закону (19.22). Тоді час τ має просту інтерпретацію, це час релаксації електронного газу, тобто час, за який (внаслідок зіткнення електронів між собою, з іонами ґратки та домішками у кристалі) швидкості усіх електронів зрівноважаться.

Тепер розглянемо розв'язок рівняння (19.21) при умові, що прискорення електрона дорівнює нулеві, $\frac{d\mathbf{v}_D}{dt} = 0$. Вважається, що зовнішня сила \mathbf{F} виникла внаслідок дії зовнішнього електричного поля напруги \mathcal{E} . Одержимо

$$\mathbf{v}_D = -\frac{e\tau}{M_e} \mathcal{E}. \quad (19.23)$$

Неважко розрахувати густину електричного струму \mathbf{j} , який виникає під дією зовнішнього електричного поля. Це заряд, який протікає через одиницю площі провідника за одиницю часу

$$\mathbf{j} = -nev_D,$$

де n — густина електронів у металі. Підставляючи сюди швидкість із (19.23) одержимо закон Ома в диференційній формі

$$\mathbf{j} = \sigma \mathcal{E}, \quad \text{де } \sigma = \frac{ne^2\tau}{M_e} \text{ — провідність.} \quad (19.24)$$

Відповідно для питомого опору маємо

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{M_e}{ne^2\tau}.$$

З останньої формули можна дістати оцінку на час релаксації. Для прикладу розглянемо мідь. Для неї питомий опір при кімнатній температурі

$$\rho = 1,7 \text{ мкОм/см.}$$

Густину електронного газу візьмемо з табл. 19.2. В результаті отримаємо

$$\tau = 2 \cdot 10^{-14} \text{ с.}$$

Вважаючи, що електрон рухається із швидкістю Фермі одержимо, що за час релаксації електрон пройде шлях

$$\bar{l} = v_F \tau = 3 \cdot 10^{-6} \text{ см.}$$

Цю величину називають *довжиною вільного руху* електрона.

При температурах близьких до абсолютного нуля провідність значно збільшується, що виникає внаслідок того, що значно збільшується довжина вільного руху. В деяких випадках вона навіть може досягати макроскопічних масштабів. Так при $T = 4 \text{ К}$ довжина вільного руху електрона у міді $\bar{l} \approx 4 \text{ см}$.

19.4 Теплоємність електронного газу

У попередньому розділі електропровідність металів була розрахована базуючись на класичному розгляді електронного газу. Виявляється, що квантовий підхід до цієї проблеми принципово нічого не змінює. Проте коли спробуємо зрозуміти питання теплоємності твердих тіл, зразу зустрічаємось з серйозною проблемою.

Справа в тому, що у кристалі є дві рівноправні складових, іони ґратки та електронний газ. Відповідно теплоємність кристалу є сумою фононної та електронної теплоємностей. Раніше було показано, що при температурах більших за температуру Дебая для фононної теплоємності виконується закон Дюлонга-Пті. В свою чергу, згідно з кінетичною теорією газів кожен електрон газу має вносити величину $\frac{3}{2}k_B$ до теплоємності кристала. Очевидно, що число електронів газу має той самий порядок, що й число іонів у кристалі. Тому здається, що електронна теплоємність повинна бути того самого порядку, як і фононна теплоємність. Проте експеримент говорить, що внеском електронної теплоємності у кристалах при кімнатній температурі можна знехтувати. Це протиріччя пов'язано з тим, що у вищенаведених міркуваннях не було ураховано принцип Паулі.

Справді, виходячи із результатів розд. 19.2.2 слід чекати, що при температурі нижче температура виродження поглинати тепло будуть лише ті електрони, які знаходяться на розмитій границі сходинки (див. рис. 19.7). Площа цієї границі становит величину порядку $k_B T$. Тому теплоємність електронного газу повинна бути не сталою, а пропорційною до температури. Одержимо цей результат виходячи із розподілу Фермі-Дірака (19.20).

При умові термодинамічної рівноваги енергія електронного газу визначається як

$$E_e = \int_0^\infty f(E, T) E \mathcal{D}(E) dE,$$

а теплоємність

$$C_e = \frac{\partial E_e}{\partial T} = \int_0^\infty dE \mathcal{D}(E) E \frac{\partial f(E, T)}{\partial T}.$$

У зв'язку з тим, що величина кількості електронів, не залежить від температури одержуємо тотожність

$$E_F \frac{\partial N}{\partial T} = \int_0^\infty dE \mathcal{D}(E) E_F \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} = 0.$$

Тоді теплоємність можна переписати у наступному вигляді

$$\begin{aligned} C_e &= \frac{\partial E_e}{\partial T} - E_F \frac{\partial N}{\partial T} = \\ &= \int_0^\infty dE \mathcal{D}(E) (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T}. \end{aligned} \quad (19.25)$$

При температурах значно нижчих температури Фермі

$$T \ll T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

похідна

$$\frac{\partial f(E, T)}{\partial T} \quad (19.26)$$

відмінна від нуля лише у вузькій смузі коло $E \approx E_F$. Тому (19.25) зводиться до

$$C_e \approx \mathcal{D}(E_F) \int_0^\infty dE (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T}.$$

При цьому слід вважати, що

$$E_F \approx \mu = \text{const.}$$

Розрахуємо похідну (19.26)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} &= \frac{(E - E_F) e^{(E - E_F)/k_B T}}{k_B T [e^{(E - E_F)/k_B T} + 1]^2} = \\ &= \frac{x}{T} \cdot \frac{e^x}{(1 + e^x)^2}, \end{aligned}$$

де використано позначення

$$x \equiv \frac{E - E_F}{k_B T}.$$

В результаті

$$C_e \approx \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \int_{-T_F/T}^\infty x^2 \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} dx. \quad (19.27)$$

Відмітимо, що згідно з наведеними вище оцінками $T_F \sim 10^5 \text{K}$, тому при кімнатній температурі $e^{-T_F/T}$ практично дорівнює нулеві і інтеграл у виразі (19.27) просто дає число

$$\int_{-T_F/T}^\infty \frac{e^x x^2 dx}{(1 + e^x)^2} = \int_{-\infty}^\infty \frac{e^x x^2 dx}{(1 + e^x)^2} = \frac{\pi^4}{3}.$$

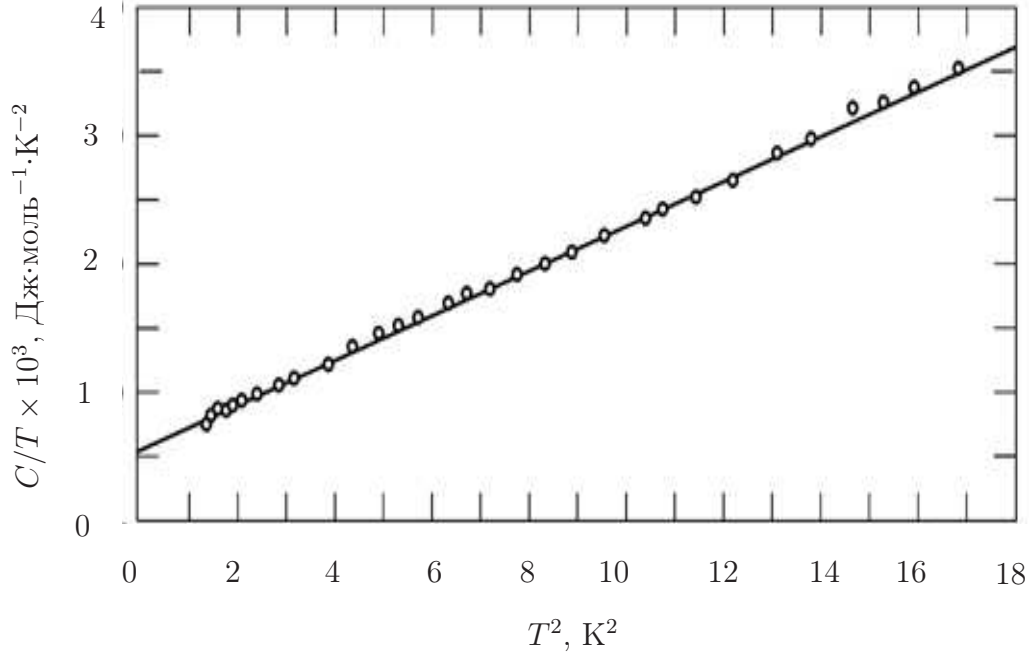


Рис. 19.10. Залежність відношення C/T від T^2 для срібла при дуже низьких температурах (з роботи W.S. Corak et al., Phys. Rev. **98**, p.1699 (1958))

Тепер знайдемо густину станів $\mathcal{D}(E_F)$ у точці $E = E_F$. З цією метою з формули (19.17) визначимо густину електронного газу як функцію енергії Фермі

$$n(E_F) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2M_e E_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Тоді можна написати

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(E_F) &= V \frac{\partial n(E_F)}{\partial E_F} = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2M_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_F} = \frac{3N}{2E_F}. \end{aligned}$$

Таким чином одержуємо остаточний вираз для теплоємності електронного газу

$$\begin{aligned} C_e &\approx \mathcal{D}(E_F) \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T = \\ &= \frac{1}{2} \pi^2 k_B N \frac{T}{T_F}. \end{aligned} \tag{19.28}$$

У зв'язку з тим, що при кімнатних температурах $T_F \gg T$, теплоємність електронного газу виявляється дуже маленькою, її внеском у теплоємність кристала можна знехтувати. Проте при температурах нижче температури Дебая фононна теплоємність починає зпадати по закону куба температури. В результаті маємо таку залежність для повної теплоємності кристала

$$C = \gamma T + AT^3,$$

Табл. 19.3. Експериментальні значення сталої Лоренца (γ у $10^{-8} \times \text{Вт} \times \text{Ом} / \text{К}^2$) для деяких металів

Елемент	$T = 273\text{К}$	$T = 373\text{К}$
Al	2,14	2,19
Cu	2,20	2,29
Fe	2,61	2,88
Ag	2,31	2,38
Au	2,32	2,36

де перший член відповідає електронній, а другий фононній теплоємності. З цієї формули очевидно, що лише при дуже низьких температурах фононна теплоємність зникає і теплоємність кристала визначається теплоємністю електронного газу.

Легко бачити, що залежність величини $C/T = \gamma + AT^2$ від T^2 представляє пряму. Її нахил є A , а перетин з віссю ординат — γ . На рис. 19.10 приведена відповідна залежність для кристала срібла при дуже низьких температурах.

19.5 Закон Відемана-Франца

У кристалі є два носія тепла: коливання ґратки (фонони) та електронний газ. Відповідно треба відрізнити фононну та електронну теплопровідності. У діелектриків вільний електронний газ відсутній і тому їх теплопровідність майже повністю пов'язана з фононним газом. У металів, як правило, навпаки — саме електронний газ і визначає теплопровідність.

Використовуючи кінетичну теорію газів теплопровідність електронного газу записується через швидкість електронів, питому теплоємність електронного газу $c_e = C_e/V$ та довжину вільного руху електрона

$$\lambda_e = \frac{1}{3} c_e v_F \bar{l}_e. \quad (19.29)$$

У зв'язку з тим, що швидкість електронів на багато порядків перевищує швидкість звуку (див. табл. 18.2), електронна теплопровідність виявляється у десятки разів більшою фононній теплопровідності. Це, зокрема, пояснює, чому метали хороші провідники тепла, а діелектрики — погані.

Підставляючи (19.28) у формулу (19.29) для теплоємності електронного газу отримаємо

$$\lambda_e = \frac{1}{3} c_e v_F^2 \tau = \frac{1}{6} \frac{\pi^2 n k_B^2 v_F^2 \tau}{E_F} T.$$

Тепер візьмем відношення коефіцієнту теплопровідності λ_e до електропровідності (19.24)

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = \frac{1}{6} \frac{\pi^2 n k_B^2 M_e v_F^2 \tau}{n e^2 \tau E_F} T = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT.$$

Отже, відношення коефіцієнту теплопровідності до електропровідності металу пропорційно температурі, причому коефіцієнт пропорційності L не залежить від типу

металу. Цю залежність називають *законом Відемана-Франца*, а коефіцієнт L — *сталою Лоренца*. Важливо підкреслити, що стала Лоренца виражається лише через фундаментальні сталі і не залежить ні від маси електрона, ні від густини електронного газу. При кімнатній температурі закон Відемана-Франца добре узгоджується з експериментом за виключенням лише деяких металів (наприклад, Ве). Відхилення від закону Відемана-Франца пояснюються впливом електрон-фононної взаємодії.

19.6 Магнітна сприйнятливність електронного газу

Якщо зразок знаходиться у зовнішньому магнітному полі B магнітний момент зразка змінюється. Ця зміна характеризується питомою *магнітною сприйнятливністю*, яка визначається як друга похідна від зміни енергії по полю на одиницю об'єму зразка

$$\chi = -\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial B^2} \frac{1}{V}.$$

У випадку, коли магнітна сприйнятливність додатня, кажуть, що речовина *парамагнітна*, якщо ж вона від'ємна, то говорять про *діамагнітну* речовину.

Зміна магнітного моменту пояснюється тим, що елементарні магнітні моменти зразка починають орієнтуватися по полю. З'ясуємо, як виникає така орієнтація у електронному газі метала. Для цього розглянемо середню енергію взаємодії електрона з зовнішнім магнітним полем

$$\langle \Delta E \rangle = -\langle \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \rangle = -\mu B \langle \cos \theta \rangle,$$

де $\boldsymbol{\mu}$ — магнітний момент електрона. Середнє значення косинуса кута між напрямками магнітного моменту електрона та полем визначимо з розподілу Больцмана

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \frac{\int d\Omega e^{-\Delta E/k_B T} \cos \theta}{\int d\Omega e^{-\Delta E/k_B T}} = \\ &= \frac{\int_{-1}^1 d \cos \theta \cos \theta e^{\mu B \cos \theta / k_B T}}{\int_{-1}^1 d \cos \theta e^{\mu B \cos \theta / k_B T}} = \\ &= \operatorname{ctha} - \frac{1}{a}, \quad \text{де} \quad a = \frac{\mu B}{k_B T}. \end{aligned}$$

$L(a) = \operatorname{ctha} - \frac{1}{a}$ називається функцією Ланжевена. Її залежність показано на рис. 19.11 неперервною лінією.

При невеликих значеннях a функція Ланжевена веде себе як $L(a) \approx a/3$ (штрихова лінія на рис. 19.11) і магнітна сприйнятливність виявляється обернено пропорційною температурі

$$\chi \approx \frac{2}{3} \frac{\mu^2 n}{k_B T}. \quad (19.30)$$

Це знаходиться у протиріччі з експериментом, який показує, що:

- як правило метали мають не залежну від температури електронну об'ємну парамагнітну сприйнятливність;

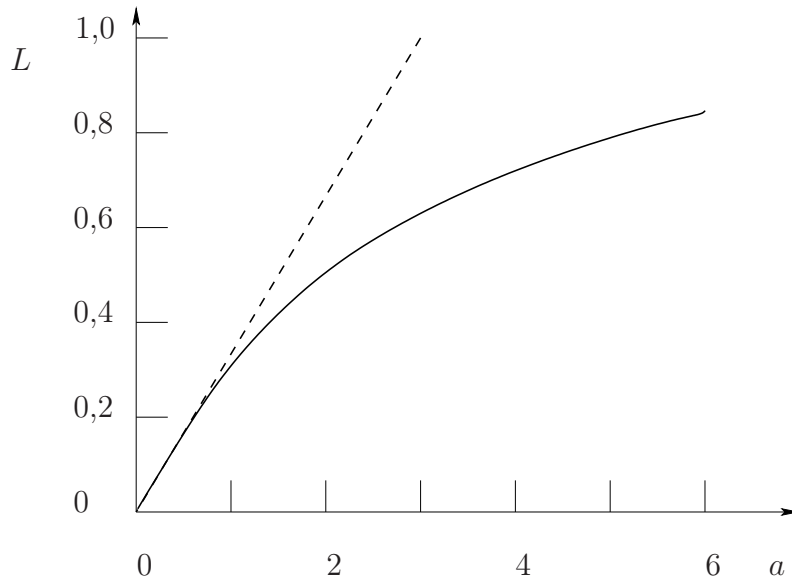


Рис. 19.11. Залежність функції Ланжевена L від $a = \frac{\mu B}{k_B T}$ (неперервна крива)

- розрахована сприйнятливість приблизно на два порядки більша експериментально вимірянонь величини.

Правильна теорія була побудована Паулі, який обчислив сприйнятливост з врахуванням статистики Фермі-Дірака.

Справа в тому, що переважна більшість електронів металу знаходиться на рівнях з однакою енергією та спінами направленими у різні сторони. В силу принципу Паулі такі електрони не можуть зорієнтуватися по полю і тому не дають внесок до індукованого магнітного моменту. Внесок дають лише електрони, енергія яких близька до енергії Фермі. Їх кількість складає $\sim T/T_F$ від загальної кількості електронів. Таким чином результат, який впливає з теорії Ланжевена, потрібно домножити на величину $\sim T/T_F$.

В результаті одержимо, що сприйнятливост буде незалежною від температури. Причому, внаслідок того, що тепер у знаменнику замість кімнатної температури знаходиться велика величина T_F , сприйнятливост буде приблизно у $T/T_F \sim 1/100$ разів менша сприйнятливості, яку одержано на основі формули (19.30).

Отримаємо цей результат виходячи безпосередньо з розподілу Фермі-Дірака. Вважаючи, що намагніченість зразка визначається як сума магнітних моментів окремих електронів, пишемо для намагніченості одиниці об'єму:

$$M = \frac{\mu}{2} \int dE [\mathcal{D}(E + \mu B) - \mathcal{D}(E - \mu B)] f(E, T),$$

де перший та другий доданки у квадратних дужках відповідають густинам станів електронів із спінами направленими по полю та проти поля, множник $1/2$ показує, що кількість електронів із спінам направленими у різні сторони були однакові до включення поля. Для слабкого поля густини станів можна розложити в ряд та врахувати лише доданки пропорційні напрузі поля:

$$\mathcal{D}(E \pm \mu B) \approx \mathcal{D}(E) \pm \mu B \mathcal{D}'(E).$$

Таким чином одержимо для сприйнятливості:

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial B} = \mu^2 \int_0^\infty \mathcal{D}'(E) f(E, T) dE \approx \\ &\approx \mu^2 \int_0^\infty \mathcal{D}'(E) f(E, T=0) dE = \\ &= \frac{\mu^2}{V} \int_0^{E_F} \mathcal{D}'(E) dE = \frac{\mu^2}{V} \mathcal{D}(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n\mu^2}{k_B T_F}.\end{aligned}\tag{19.31}$$

Подалі цей результат був уточнений Ландау, який показав, що потрібно також урахувати вплив поля на рух електронів, який додає свій внесок у сприйнятливість. Цей факт не враховувався при виводі формули (19.31). З урахуванням впливу поля на рух електронів одержується наступний вираз для магнітної сприйнятливості електронного газу метала:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{k_B T_F}.$$

Контрольні запитання і завдання

1. Що таке функція Блоха і яка причина її виникнення?
2. Як визначаються зони Бриллюена в одномірному кристалі?
3. Що таке ефективна маса електрона в кристалі?
4. Що таке дозволені та заборонені енергетичні зони в кристалі? Причина їх виникнення у випадку майже вільних електронів.
5. Що таке енергія, імпульс, швидкість та температура Фермі?
6. Як пов'язані енергія Фермі та густина електронного газу?
7. Запишіть розподіл Фермі-Дірака?
8. Як пов'язані хімічний потенціал та енергія Фермі електронного газу при нульовій температурі?
9. Що таке довжина вільного пробігу електрона в кристалі?
10. Чому теплоємність електронного газу практично не впливає на теплоємність кристалу? При яких температурах теплоємність електронного газу дає значний внесок в теплоємність кристалу і чому?
11. Сформулюйте закон Відемана-Франца.

Список літератури

1. Ахиезер А. И. Атомная физика : учеб. пособ. / А. И. Ахиезер. Киев : Наук. думка, 1988. — 264 с.
2. Білий М. У. Атомна фізика : підруч. / за заг. ред. Л. А. Булавина / М. У. Білий, Б. А. Охрименко. — Київ : Знання, 2009. — 559 с.
3. Бейтмен Г. Высшие трансцендентные функции : монография, перевод Н. Я. Виленкина — Т.1. / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. — М. : Наука, 1973. — 296 с.
4. Вихман Э. Берклиевский курс физики : курс лекций, перевод под ред. А. И. Шальникова, А. О. Вайсенберга / Э. Вихман. — М. : Наука, 1986. — Т.IV. Квантовая физика. — 392 с.
5. Борн М. Атомная физика : монография / перевод О. И. Завьялова, В. П. Павлова / М. Борн. — М. : Мир, 1970. — 484 с.
6. Бете Г. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами : монография / перевод А. К. Бурцева / Г. Бете, Э. Солпитер. — М. : Физ.-мат. лит., 1960. — 562 с.
7. Бьёркен Дж. Д. Релятивистская квантовая теория : монография / пер. Б. О. Кербилова — Т.1. / Дж. Д. Бьёркен, С. Д. Дрелл. — М. : Наука, 1978. — 295 с.
8. Глауберман А. Ю. Фізика атома та квантова механіка : навч. посіб. / А. Ю. Глауберман, Л. О. Манакін. — Київ : Вища шк., 1972. — 291 с.
9. Гречко Л. Г. Збірник задач із теоретичної фізики. Квантова механіка / Л. Г. Гречко, С. М. Єжов, В. О. Сугаков. — Київ : Вид. поліграф. центр «Київський ун-т» — 2013. — 215 с.
10. Джеммер М. Эволюция понятий квантовой механики : монография / перевод под ред. Л. И. Понамарева / М. Джеммер. — М. : Наука, 1985. — 348 с.
11. Дирак П. А. М. Принципы квантовой механики : монография / пер. Ю. Н. Демкова, Г. Ф. Друкарева / П. А. М. Дирак. — М. : Физ.-мат. лит., 1960. — 434 с.
12. Иродов И. С. Квантовая физика : учеб. пособ. / И. С. Иродов. — М. : БИНОМ Лаборатор. базовых знаний, 2007. — 256 с.
13. Иродов И. С. Задачи по квантовой физике : учеб. пособ. / И. С. Иродов. — М. : Лаборатор. базовых знаний, 2006. — 214 с.
14. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия : монография / М. А. Ельяшевич. — М. : Эдиториал УРСС, 2001. — 894 с.
15. Каплан С. А. Физика межзвездной среды : монография / С. А. Каплан, С. Б. Пикельнер. — М. : Наука, 1979. — 592 с.
16. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела : учеб. / перевод под ред. А. Гусева / Ч. Киттель. — М. : Наука, 1978. — 792 с.
17. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1988. — Т.1 — Механика. — 214 с.
18. Матвеев А. Н. Атомная физика : учеб. / А. Н. Матвеев. — М. : Высш. шк., 1989. — 439 с.
19. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров : монография / И. И. Собельман. — М. : Наука, 1977. — 319 с.
20. Шпольский Э. В. Атомная физика : учеб. / Э. В. Шпольский — М. : Наука, 1974. — 571 с. — Т.I.
21. Шпольский Э. В. Атомная физика : учеб. / Э. В. Шпольский — М. : Наука, 1974. — 448 с. — Т.II.

22. Эйнштейн А. Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света : собр. науч. тр. / под ред. И. Е. Тамма, Я. А. Смородинского, Б. Г. Кузнецова / А. Эйнштейн. — М. : Наука, 1966. — С.92-107. — Т.3.

23. Гаудсмит С. Открытие спина электрона : перевод С. И. Райского / С. Гаудсмит. — УФН — Т.93, — Вып. 1 — 1967. — С. 151-158.

Додаток А

Математичні додатки

А.1 Сферична система координат

Нехай вектор \mathbf{r} заданий в декартових координатах:

$$\mathbf{r} = (x, y, z).$$

Його компоненти x, y, z наступним чином виражаються через координати r, θ, φ в сферичній системі координат, рис. А.1:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\z &= r \cos \theta, \\0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.\end{aligned}$$

Обернене перетворення:

$$\begin{aligned}r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \\ \theta &= \arccos \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right), \\ \varphi &= \operatorname{arctg} \left(\frac{y}{x} \right).\end{aligned}$$

Для того, щоб знайти компоненти оператора градієнта потрібно знати наступні похідні:

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \cos \varphi, & \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi, & \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta, \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}, & \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r}, & \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sin \theta}{r}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}, & \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}, & \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= 0.\end{aligned} \tag{A.1}$$

Тоді

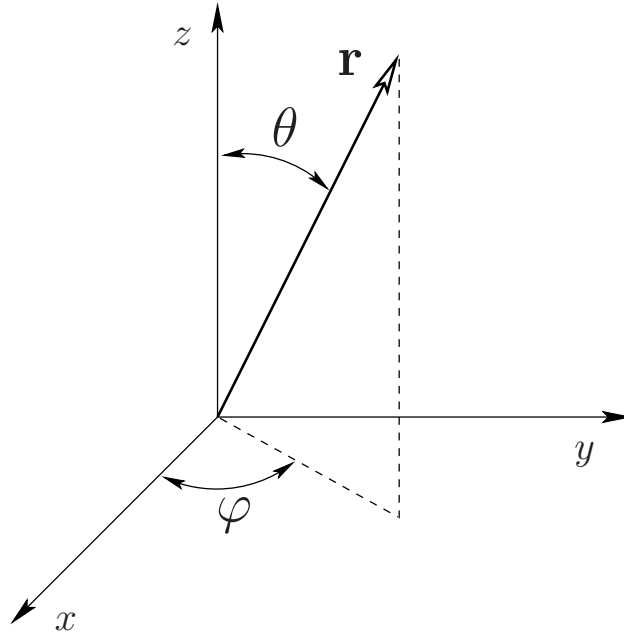


Рис. А.1. Сферичні координати.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta},\end{aligned}$$

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi^2} \right].$$

А.2 Поліноми Ерміта

Поліноми Ерміта (їх також називають поліномами Чебишева-Ерміта):

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}.$$

Умова ортогональності:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}.$$

Із визначення поліномів Ерміта витікає, що

$$x H_n(x) = \frac{1}{2} H_{n+1}(x) + n H_{n-1}(x).$$

А.3 Поліноми та приєднані поліноми Лежандра

Приєднані поліноми Лежандра визначаються як

$$P_\ell^m(\cos \theta) = \frac{\sin^m \theta}{2^\ell \ell!} \frac{d^{m+\ell}}{(d \cos \theta)^{m+\ell}} (\cos^2 \theta - 1)^\ell, \quad (\text{A.2})$$

де $m = 0, 1, 2, 3, \dots, \ell$. Вони задовольняють диференціальному рівнянню

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{dP_\ell^m}{d\theta} \right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P_\ell^m = 0.$$

В тому випадку, коли $m = 0$, приєднані поліноми Лежандра називають поліномами Лежандра та позначають $P_\ell(\cos \theta)$. Поклавши в (A.2) $m = 0$ одержимо явний вигляд найнижчих поліномів Лежандра

$$\begin{aligned} P_0(u) &= 1; & P_1(u) &= u; \\ P_2(u) &= \frac{1}{2}(3u^2 - 1); & P_3(u) &= \frac{1}{2}(5u^3 - 3u). \end{aligned}$$

Приєднані поліноми Лежандра задовольняють наступній умові ортогональності

$$\int_{-1}^1 du P_{\ell'}^m(u) P_\ell^m(u) = \delta_{\ell'\ell} \frac{2(\ell+m)!}{(2\ell+1)(\ell-m)!},$$

де введено позначення $u = \cos \theta$.

Серед важливих властивостей приєднаних поліномів Лежандра, які часто використовуються в квантовій механіці, відмітимо рекурентні формули для приєднаних поліномів Лежандра

$$\begin{aligned} u P_\ell^m(u) &= \frac{1}{(2\ell+1)} [(\ell-m+1) P_{\ell+1}^m(u) + (\ell+m) P_{\ell-1}^m(u)], \\ \sqrt{1-u^2} P_\ell^{m-1}(u) &= \frac{1}{(2\ell+1)} [P_{\ell+1}^m(u) - P_{\ell-1}^m(u)]. \end{aligned}$$

Для повноти викладення варто відмітити теорему додавання. Нехай два напрями задані векторами

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_1 &= (\sin \theta_1 \cos \phi_1, \sin \theta_1 \sin \phi_1, \cos \theta_1), \\ \mathbf{n}_2 &= (\sin \theta_2 \cos \phi_2, \sin \theta_2 \sin \phi_2, \cos \theta_2) \end{aligned}$$

і α - кут між ними, тоді має місце співвідношення

$$P_\ell(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \phi_2).$$

В деяких задачах зручно використовувати розклад $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$ по поліномам Лежандра

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \begin{cases} \frac{1}{r'} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{r}{r'}\right)^\ell P_\ell(\cos \theta) & \text{при } r < r', \\ \frac{1}{r} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{r'}{r}\right)^\ell P_\ell(\cos \theta) & \text{при } r > r'. \end{cases}$$

де θ - кут між векторами \mathbf{r} та \mathbf{r}' .