

Министерство образования Российской Федерации

Тульский государственный университет

Ю.Н.КОЛМАКОВ, Ю.А.ПЕКАР,  
Л.С.ЛЕЖНЕВА, В.А.СЕМИН

# ОСНОВЫ квантовой теории и атомной физики

Учебное пособие

Тула 2004

УДК 537(07)

Основы квантовой теории и атомной физики: Учеб. пособие /Ю.Н.Колмаков, Ю.А.Пекар, Л.С.Лежнева, В.А.Семин; Тул.гос.ун-т. - Тула, 2004. - 147 с.

ISBN 5 – 7679 – 0352 – 2

Изложен материал раздела курса физики, представляющий квантовые свойства микрообъектов и физику атомов.

Предназначено для студентов всех специальностей физического и инженерно-технического профилей. Пособие может быть использовано студентами в процессе самостоятельной работы над курсом, а также лекторами как основа для чтения этого раздела.

Ил. 139. Табл. 2. Библиогр.: 15 назв.

Печатается по решению библиотечно-издательского совета Тульского государственного университета.

Рецензент: ведущий научный сотрудник Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна), д-р физ.-мат. наук, проф. А.Н.Никитин.

Колмаков Юрий Николаевич

Пекар Юрий Александрович

Лежнева Лидия Сергеевна

Семин Валерий Анатольевич

## ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ И АТОМНОЙ ФИЗИКИ

Редактор И.А.Есаян

Изд. лиц. ЛР №020300 от 12.02.97. Подписано в печать

Формат бумаги 60×84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 8,4. Уч.-изд. л. 7,2.

Тираж 500 экз. Заказ

Тульский государственный университет.

300600, Тула, просп. Ленина, 92.

Отпечатано в редакционно-издательском центре

Тульского государственного университета.

300600, г. Тула, ул. Болдина, 151.

© Ю.Н.Колмаков, Ю.А.Пекар,  
Л.С.Лежнева, В.А.Семин, 2003

© Тульский государственный  
университет, 2003

ISBN 5 – 7679 – 0352 – 2

# Оглавление

|  |    |
|--|----|
| <b>Предисловие</b> .....   | 5  |
| <b>Глава 1. Тепловое излучение</b> .....                                 | 7  |
| 1. Излучение нагретых сред .....   | 7  |
| 2. Законы теплового излучения .....                                      | 7  |
| 3. Вычисление испускательной способности<br>абсолютно черного тела ..... | 14 |
| 4. Фотоны. Формула Планка для излучения<br>абсолютно черного тела .....  | 16 |
| 5. Методы оптической пирометрии .....                                    | 19 |
| <b>Глава 2. Корпускулярно-волновые свойства материи</b> .....            | 21 |
| 1. Внешний и внутренний фотоэффект .....                                 | 21 |
| 2. Рассеяние электромагнитного излучения. Эффект Комптона ...            | 24 |
| 3. Волны де Бройля. Волновые свойства микрочастиц .....                  | 28 |
| 4. Корпускулярно-волновой дуализм .....                                  | 31 |
| <b>Глава 3. Представление о строении атома</b> .....                     | 32 |
| 1. Опыты Резерфорда и модель атома .....                                 | 32 |
| 2. Боровская модель атома. Постулаты Бора .....                          | 36 |
| 3. Ионизация и возбуждение атома. Опыты Франка-Герца .....               | 39 |
| 4. Спектр излучения атома водорода .....                                 | 42 |
| <b>Глава 4. Квантовая теория микрочастицы</b> .....                      | 45 |
| 1. Функция состояния микрочастицы .....                                  | 45 |
| 2. Принцип квантовой суперпозиции .....                                  | 48 |
| 3. Принцип неопределенности .....  | 51 |
| 4. Волновая функция свободной микрочастицы .....                         | 59 |
| 5. Нестационарное уравнение Шредингера .....                             | 62 |
| 6. Стационарное уравнение Шредингера .....                               | 64 |
| 7. Уравнение Клейна-Гордона-Фока<br>для релятивистской частицы .....     | 66 |
| <b>Глава 5. Примеры решения уравнения Шредингера</b> .....               | 67 |
| 1. Туннельный эффект .....   | 67 |
| 2. Отражение от потенциального барьера и рассеяние<br>микрочастиц .....  | 73 |
| 3. Микрочастица в прямоугольной потенциальной яме .....                  | 77 |
| 4. Квантовый гармонический осциллятор .....                              | 81 |
| <b>Глава 6. Квантовомеханические операторы</b> .....                     | 85 |
| 1. Квантование динамических переменных .....                             | 85 |

|  |            |
|--|------------|
| 2. Связь уравнений квантовой и классической физики.....                        | 88         |
| 3. Квантование момента импульса.....   | 90         |
| 4. Квантование магнитного момента .....  | 93         |
| 5. Спин.....   | 95         |
| <b>Глава 7. Квантовая теория одноэлектронного атома .....</b>                  | <b>98</b>  |
| 1. Одноэлектронный атом в нерелятивистском приближении .....                   | 98         |
| 2. Релятивистские поправки к структуре энергетических<br>уровней .....         | 104        |
| 3. Полный момент импульса и спин-орбитальное<br>взаимодействие .....           | 106        |
| 4. Атом во внешнем поле .....  | 109        |
| 5. Метод теории возмущений .....   | 112        |
| 6. Правила отбора и эффект Зеемана .....                                       | 114        |
| <b>Глава 8. Многоэлектронные атомы .....</b>                                   | <b>121</b> |
| 1. Принцип Паули и электронные оболочки атома .....                            | 121        |
| 2. Энергия и спектр излучения многоэлектронного атома .....                    | 122        |
| 3. Волновая функция многоэлектронного атома<br>и обменная энергия.....         | 126        |
| 4. Заполнение электронных оболочек и периодическая<br>система Менделеева ..... | 130        |
| <b>Глава 9. Молекулы .....</b>   | <b>136</b> |
| 1. Межатомные связи и образование молекулы .....                               | 136        |
| 2. Молекулярные спектры.....   | 140        |
| <b>Предметный указатель .....</b>  | <b>144</b> |
| <b>Библиографический список .....</b>  | <b>147</b> |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие представляет собой теоретический материал по одному из разделов курса общей физики, читаемого в ТулГУ для студентов инженерно-физических и технических специальностей в рамках бакалаврской подготовки. Его изучение требует знания высшей математики в объеме дифференциального и интегрального исчисления, векторного анализа, методов решения простых дифференциальных уравнений, а также представления о дифференциальных операторах.

Имеется достаточно широкий набор рекомендуемой учебной литературы, рассматривающей те же темы, что и данное пособие. Но практически вся она рассчитана на значительно больший объем времени, необходимого для изучения курса, чем определено учебными программами. К тому же большая часть учебников и пособий по основам квантовой теории предназначена для специализированного изучения и изложена с помощью формализованного математического аппарата, плохо понимаемого при первоначальном прочтении материала. Пытаясь разобраться в физической сути квантовых представлений, сильно отличающихся от классических, читатель одновременно должен осваивать непривычные и сложные методы операторного исчисления, а также разбираться в решении нетривиальных краевых задач, не выражаемых через элементарные функции.

Попытка облегчить усвоение материала упрощением используемой математики не приводит к успеху, так как квантовые явления нельзя описать с помощью элементарных математических действий, используемых в классической теории. Запоминая простые конечные выводы и формулы, читатель не понимает и не усваивает основных принципов квантовой теории, резко отличающихся от привычных классических представлений.

К тому же наиболее адекватный язык для описания многочисленных физических явлений – это язык математики. Замена компактных математических формул и преобразований длинными качественными словесными описаниями физических процессов в их многочисленных проявлениях и деталях обычно делает учебник слишком растянутым в объеме и труд-

но понимаемым для читателя, который сталкивается с изучаемым материалом впервые.

Существует и другая возможность – резко ограничить ряд изучаемых в курсе физики тем. Этот путь кажется самым простым, но приводит к ухудшению качества обучения. Часть материала, возможно именно та, что будет наиболее важна в будущей практической деятельности, остается не усвоенной, а приобретаемые знания имеют вид отдельных, плохо связанных друг с другом рецептов.

Таким образом, при подготовке данного пособия перед авторами стояли следующие задачи:

- выделить такой объем теоретического материала, который является совершенно необходимым для понимания сути рассматриваемых физических явлений и законов, и изложить этот материал в наиболее компактной форме;
- использовать при изложении такой уровень математики, чтобы читатель мог непосредственно применять изучаемые законы к решению любых задач, как предлагаемых в курсе общей физики, так и возникающих при изучении прикладных дисциплин;
- доказать все получаемые следствия с помощью относительно несложных математических преобразований и вычислений;
- иллюстрировать изложение наглядными примерами, взятыми из различных областей науки и техники, и одновременно указать возможности применения изучаемых физических законов на практике.

В зависимости от уровня подготовки, от выделяемого на изучение курса времени и от специализации студента часть наиболее трудного для понимания материала выделена более мелким шрифтом и может быть опущена при чтении данного пособия без смысловой потери.

Все формулы, приведенные в данном пособии, записаны в системе СИ. Фигурная буква  $k$  всюду означает постоянную  $k = 1/(4\pi\epsilon_0) = 9 \cdot 10^9$ .

## Тепловое излучение

### 1. Излучение нагретых сред

Любое нагретое тело или участок среды испускает электромагнитные волны. Излучают эти волны движущиеся молекулы и атомы среды за счет своей внутренней (тепловой) энергии. Результатом будет передача энергии в виде электромагнитного излучения от более нагретых к менее нагретым участкам среды и установление **теплового равновесия**, выравнивание температур во всех точках среды. Подобное излучение называют тепловым. Его спектр содержит все возможные длины электромагнитных волн  $0 < \lambda < \infty$ .



Рис. 1.1

*Пример:* лампа накаливания (рис.1.1), в которой между спиралью накаливания 1 и стеклянной оболочкой 2 находится вакуум. Единственным способом передачи тепла от спирали 1 к оболочке 2 будет тепловое излучение. Это излучение будет поглощаться атомами оболочки 2, которая нагревается и, в свою очередь, испускает тепловое излучение. Нагретая спираль 1 не только излучает, но и поглощает тепловое излучение, приходящее извне от оболочки 2.

Из рассмотренного примера видно, что тепловое излучение испускается при любой температуре нагретого тела, даже если она меньше температуры окружающей среды (у оболочки на рис.1.1 температура  $T_2$  меньше, чем температура  $T_1$  раскаленной спирали). Если испущенное участком среды тепловое излучение больше, чем поглощенное, то энергия этого участка и его температура будут уменьшаться. После выключения лампочки на рис.1.1 обмен тепловым излучением приводит к выравниванию температур спирали и окружающей замкнутой оболочки:  $T_1 = T_2$ . При установившемся равновесии температур излучаемая энергия равна поглощаемой, и нагретое тело окружено равновесным тепловым излучением в виде непрерывно излучаемых и поглощаемых электромагнитных волн.

Из всех видов излучения только тепловое может быть равновесным. Другие виды излучения не приводят к выравниванию температур. Например, "холодное" свечение обломков гнилого дерева – хемилюминисценция – происходит за счет химических реакций и не меняет температуры.

### 2. Законы теплового излучения

Хотя тепловое излучение имеет все длины волн  $\lambda$ , но испускание и по-

глошение волн с разными  $\lambda$  происходит с разной интенсивностью.

Пусть на единичную поверхность нагретого тела падает извне тепловое излучение, в котором электромагнитные волны с длинами от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$  несут энергию  $dE_{\lambda \text{ пад}}$ . Часть этих волн с энергией  $dE_{\lambda \text{ погл}}$  поглощается телом, а часть с энергией  $dE_{\lambda \text{ отр}} = dE_{\lambda \text{ пад}} - dE_{\lambda \text{ погл}}$  — отражается (рис.1.2). Отношение поглощенной энергии к падающей для теплового излучения с длинами волн от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$  называется спектральной поглощательной способностью или просто поглощательной способностью нагретого тела

Рис. 1.2

$$a_{\lambda}(\lambda, T) = dE_{\lambda \text{ погл}} / dE_{\lambda \text{ пад}} \leq 1.$$

Эта величина зависит от длины волны  $\lambda$  и от температуры  $T$  равновесного теплового излучения.

В свою очередь, нагретое тело излучает, и с единицы его поверхности по всем направлениям за единицу времени электромагнитные волны с длиной от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$  уносят энергию  $d\dot{E}_{\lambda \text{ изл}}$ . Величина

$$r_{\lambda}(\lambda, T) = d\dot{E}_{\lambda \text{ изл}} / d\lambda$$

называется спектральной испускательной способностью или просто испускательной способностью нагретого тела. Эта величина также является функцией  $\lambda$  и  $T$ .

Проинтегрировав испускательную способность по всем длинам волн, получим энергетическую светимость нагретого тела

$$R(T) = \int_0^{\infty} r_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda, \quad (1.1)$$

т.е. энергию, уносимую тепловым излучением с единицы поверхности тела за единицу времени.

При вычислениях удобнее определить спектр электромагнитного излучения с помощью частоты  $\omega = 2\pi c / \lambda$ , где  $c$  — скорость света. Поэтому испускательную способность можно определить как функцию переменных  $\omega$  и  $T$ :  $r_{\omega}(\omega, T) = d\dot{E}_{\omega \text{ изл}} / d\omega$ , где  $d\dot{E}_{\omega \text{ изл}}$  — энергия, уносимая с единицы поверхности за единицу времени волнами с частотой от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , а формула (1.1) примет вид:

$$R(T) = \int_0^{\infty} r_{\omega}(\omega, T) d\omega. \quad (1.2)$$

Чтобы связать две функции  $r_\lambda(\lambda, T)$  и  $r_\omega(\omega, T)$ , надо сделать замену переменной под знаком интеграла в формулах (1.1) и (1.2):

$$R(T) = \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=0} r_\omega\left(\frac{2\pi c}{\lambda}, T\right) d\left(\frac{2\pi c}{\lambda}\right) = \int_0^\infty \frac{2\pi c}{\lambda^2} r_\omega\left(\frac{2\pi c}{\lambda}, T\right) d\lambda,$$

откуда

$$r_\lambda(\lambda, T) = \frac{2\pi c}{\lambda^2} r_\omega\left(\frac{2\pi c}{\lambda}, T\right) \text{ и, аналогично, } r_\omega(\omega, T) = \frac{2\pi c}{\omega^2} r_\lambda\left(\frac{2\pi c}{\omega}, T\right). \quad (1.3)$$

Когда система нагретых тел и тепловое излучение приходят в тепловое равновесие, т.е. температура  $T$  всех излучающих и поглощающих тел одинакова, то отношение испускательной и поглощательной способности не зависит от формы и строения нагретого тела, а является универсальной функцией температуры и длины волны (или частоты), одинаковой для всех тел:

$$\left. \frac{r_\lambda(\lambda, T)}{a_\lambda(\lambda, T)} \right|_{\text{тело 1}} = \left. \frac{r_\lambda(\lambda, T)}{a_\lambda(\lambda, T)} \right|_{\text{тело 2}} = \left. \frac{r_\lambda(\lambda, T)}{a_\lambda(\lambda, T)} \right|_{\text{тело 3}} = \dots = f(\lambda, T). \quad (1.4)$$

Это – закон излучения Кирхгофа (1859 г.), основной закон теплового излучения.

Действительно, рассмотрим систему на рис.1.1, состоящую из двух тел. Если  $(r_\lambda/a_\lambda)_1 > (r_\lambda/a_\lambda)_2$ , то по отношению ко второму телу первое будет излучать больше энергии, чем поглощать. В этом случае в замкнутой системе тело 1 начнет постепенно охлаждаться, а тело 2 – нагреваться, что противоречит условию теплового равновесия. Поэтому должно быть  $(r_\lambda/a_\lambda)_1 = (r_\lambda/a_\lambda)_2$ . Этот же аргумент можно использовать, добавляя к системе новые тела.

Остается определить универсальную функцию  $f(\lambda, T)$  в законе (1.4). Для этого Г. Кирхгоф ввел понятие абсолютно черного тела – эталонной идеальной непрозрачной среды, которая при любой температуре полностью поглощает все падающее на него электромагнитное излучение с любой длиной волны, т.е. имеет поглощательную способность  $a_{\lambda,ч}(\lambda, T) = 1$  (индексом "ч" будем обозначать величины, относящиеся к абсолютно черному телу).

Тогда, согласно (1.4), универсальной функцией в законе Кирхгофа будет испускательная способность эталонного абсолютно черного тела:

$$f(\lambda, T) = r_{\lambda,ч}(\lambda, T). \quad (1.5)$$

В природе абсолютно черных тел не существует, но некоторые реальные среды по своим свойствам практически совпадают с ними. Например,

– фотосфера или излучающая поверхность звезд (Солнца); сажа (для которой  $a_\lambda(\lambda, T) = 0,94 \div 0,96$  при температурах 370 – 470 К); платиновая чернь ( $a_\lambda(\lambda, T) = 0,93 \div 0,99$ ).

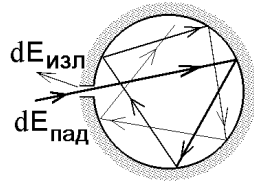


Рис.1.3

Хорошей моделью или используемым на практике эталоном абсолютно черного тела является замкнутая полость, в которой проделано **небольшое** отверстие (рис.1.3). Попавшее в отверстие излучение испытывает множественные отражения на стенках полости. Поглощательная способность стенок отлична от нуля (хотя и не равна 1). Поэтому вошедший луч постепенно поглощается **практически полностью**, так как размер входного отверстия мал, и вероятность попасть в него при отражении также мала. Стенки, нагреваясь, излучают, и в полости устанавливается равновесное тепловое излучение, равномерно заполняющее полость. Очень небольшая часть этого равновесного излучения попадает в пределы отверстия и выходит наружу. Спектр вышедшего равновесного излучения отличен от спектра излучения, входящего в систему, и определяется температурой стенок полости.

*Пример:* обратите внимание на открытые окна зданий. Днем они кажутся черными, хотя внутри комнат достаточно светло. Дело в том, что максимум излучения, выходящего из окон-отверстий, приходится уже на инфракрасную область спектра, не видимую глазом. По той же причине ткань с порами и складками имеет более насыщенный цвет, чем окрашенная тем же красителем гладкая шелковая ткань, лучше отражающая солнечный свет.

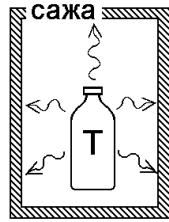


Рис.1.4

*Вопрос:* поместим предмет внутрь ящика, стенки которого покрыты слоем сажи (рис.1.4). Сажа, как и абсолютно черное тело, поглощает практически все тепловое излучение, постоянно испускаемое предметом. Будет ли такая система холодильником?

*Ответ:* нет. Абсолютно черное тело не только поглощает, но и излучает. При определенной температуре  $T$  установится равновесие. Слой сажи, как и предмет, будут излучать столько же энергии в виде теплового излучения, сколько поглощать.

Заметим, что **видимый** цвет абсолютно черного тела может не быть черным (сажу можно раскалить докрасна). Это связано с тем, что испускательная способность такого тела зависит от  $\lambda$ , и при некоторой длине волны имеет максимум (рис.1.5). Такую длину волны  $\lambda = \lambda_m$  можно называть наиболее вероятной длиной волны теплового излучения. **На эту**

длину волны приходится максимум в спектре равновесного излучения абсолютно черного тела.

Оказывается, что величина  $\lambda_m$  связана с температурой нагретого тела соотношением

$$\lambda_m \cdot T = b = \text{const}, \quad (1.6)$$

которое носит название закона смещения Вина, и было выведено В. Вина в 1893 г. Здесь  $b = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}$  – постоянная Вина.

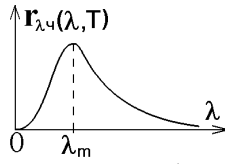


Рис.1.5

При комнатных температурах величина  $\lambda_m$  попадает в инфракрасную область, и глаз не видит равновесного теплового излучения. Но согласно (1.6) при увеличении температуры  $T$  максимум излучения должен смещаться в область более коротких длин волн, и глаз увидит, что поверхность раскаленного тела приобретает сначала темно-вишневую, а потом красную и желтую окраску. При 6000 К абсолютно черное тело имеет цвет солнечной поверхности.

Площадь под кривой на рис.1.5, согласно формуле (1.1), будет энергетической светимостью, зависящей от его температуры. Эта зависимость, установленная в 1884 г., носит название закона Стефана-Больцмана. Энергетическая светимость абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени его температуры:

$$R_{\chi}(T) = \int_0^{\infty} r_{\lambda\chi}(\lambda, T) d\lambda = \sigma T^4, \quad (1.7)$$

где постоянная  $\sigma = 5,67032 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$  называется постоянной Стефана-Больцмана.

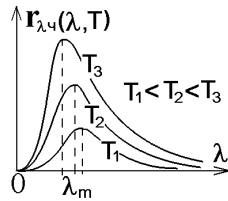


Рис.1.6.

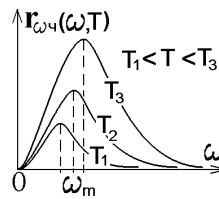


Рис.1.7

На рис.1.6 показано, что происходит с испускательной способностью находящегося в тепловом равновесии абсолютно черного тела с ростом температуры. На рис.1.7 такая же зависимость изображена для испускательной способности  $r_{\omega}(\omega, T)$ , зависящей от частоты  $\omega$  излучения. Заме-

тим, что для этой функции закон смещения Вина примет вид  $\omega_m/T = \text{const}$ , т.е. с ростом  $T$  наиболее вероятная частота излучения  $\omega_m$  увеличивается.

Энергетическая светимость (и испускательная способность) реальных сред меньше, чем у абсолютно черного тела при той же температуре. Она определяется по формулам (1.1) – (1.4) выражением

$$R(T) = \int_0^\infty a_\lambda(\lambda, T) r_{\lambda\text{ч}}(\lambda, T) d\lambda < \sigma T^4.$$

Поглощательная способность  $a_\lambda(\lambda, T) < 1$  – это функция переменных  $\lambda$  и  $T$ , различная для разных сред. У неоднородных сред в определенных интервалах  $T$  и  $\lambda$  поглощательная способность практически постоянна. Такие среды называются серыми телами (например, каменный уголь, для которого  $a_\lambda = 0,8$  при  $400 < T < 900 \text{ K}$ , и т.п.). Спектр равновесного излучения серого тела такой же, как и у абсолютно черного тела.

В любом случае энергетическая светимость реальной среды может быть записана в виде

$$R(T) = A(T) \sigma T^4, \quad (1.8)$$

где  $A(T) < 1$  – коэффициент поглощения среды, зависящий от температуры сложным образом и различный для разных сред. Для серого тела его можно считать постоянным.

*Пример:* 1) вольфрамовый волосок (коэффициент поглощения  $A = 0,3$ )

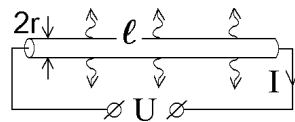


Рис.1.8

включенной лампочки мощностью  $P = 100 \text{ Вт}$  имеет радиус  $r = 0,05 \text{ мм}$  и длину  $l = 0,5 \text{ м}$  (в развернутом состоянии, рис.1.8). В стационарном состоянии вся выделяющаяся при протекании тока джоулева мощность должна излучаться с боковой поверхности волоска

$S = 2\pi r l$ . Поэтому с единицы поверхности за единицу времени испускается, согласно (1.8), энергия  $P/S = R = A\sigma T^4$ , откуда температура волос-

ка  $T = \sqrt[4]{P/(2\pi r l A\sigma)} = 2470 \text{ K}$ .

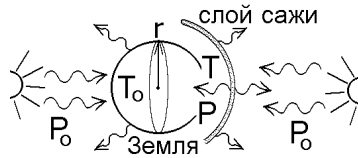


Рис.1.9

2) Будем считать Землю серым телом с коэффициентом поглощения  $A$ , со средней температурой  $T_0 \approx 300 \text{ K}$  и с площадью поверхности  $S = 4\pi r^2$  (рис.1.9) Солнечная энергия, поглощаемая Землей

ежесекундно, должна быть равна энергии (мощности), испускаемой Землей в виде теплового излучения в соответствии с формулой (1.8):

$$P_0 = R_0 \cdot S = A\sigma T_0^4 S. \quad (1.9)$$

Такая планетарная катастрофа, как попадание в Землю крупного астероида или массовый взрыв ядерных боеголовок в разных городах, вызовет выделение большой тепловой энергии и нагрев до высоких температур, при которых начинают гореть (окисляться) бетон, почва и т.п. Все это сопровождается появлением мощных потоков ("гриб" атомного взрыва), выносящих микронные частички сажи на очень большую высоту, в тропосферу, где падение температуры по мере удаления от земли сменяется ее ростом. Конденсации влаги в тропосфере нет и облака сажи способны "висеть" в ней годами.

Как абсолютно черное тело, сажа поглощает солнечное излучение, нагревается и испускает тепловое излучение **в обе стороны** (правая часть рис.1.9). В результате на Землю попадает только половина излучения, приходящего от Солнца, и устанавливается новая средняя температура Земли:

$$P = P_0/2 = A\sigma T^4 S. \quad (1.10)$$

Сравнивая выражения (1.9) и (1.10), видим, что средняя температура Земли уменьшится на  $\Delta T = T_0 - T_0/\sqrt[4]{2} \approx 50\text{ K}$ ! Такую катастрофу называют ядерной зимой, и длится она до тех пор, пока не рассеются облака сажи в атмосфере.

В приведенном примере не учтено много факторов. Так, детальный расчет показывает, что в центре континента (в районе Тулы) температура упадет на  $\Delta T \approx 45\text{ K}$ , а падение температуры океанов не превысит  $1\text{ K}$  (вода имеет высокую теплоемкость и является хорошим аккумулятором тепла). Большой перепад температур вызовет постоянные ураганы в океане и выпадение километровых сугробов на побережье.

Заметим еще один фактор – сажа не является абсолютно черным телом в длинноволновой части спектра. Она хорошо поглощает коротковолновое излучение, приходящее от Солнца, но пропускает инфракрасное излучение Земли, что позволяет записать формулу (1.10).

С другой стороны, углекислый газ наоборот хорошо пропускает коротковолновое, но поглощает инфракрасное излучение. Поэтому повышение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере приведет к задержке и возвращению на Землю все большей доли испущенного ею теплового излучения и постепенному разогреванию Земли, т.е. к возникновению противоположного парникового эффекта.

### 3. Вычисление испускательной способности абсолютно черного тела

С помощью законов классической физики определим явный вид универсальной функции в законе излучения Кирхгофа, график которой приведен на рис. 1.5 – 1.7.

Вначале свяжем эту функцию со спектральной плотностью энергии равновесного теплового излучения  $w_\omega(\omega, T)$ , где  $w_\omega \cdot d\omega$  – это энергия электромагнитных волн с частотами от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , находящихся в единице объема (для удобства дальнейших вычислений рассматриваем функции, зависящие от частоты  $\omega$ , а не от  $\lambda$ ).

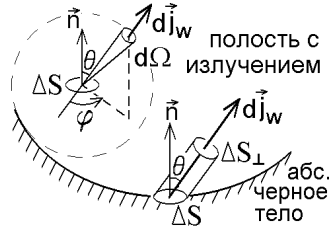


Рис.1.10

Равновесное тепловое излучение возникает в полости, стенки которой являются абсолютно черным телом. В равновесии на любую выделенную площадку  $\Delta S$  на стенке или внутри полости должен попадать одинаковый поток энергии, причем такой поток, определяемый **вектором Пойнтинга**  $j_w = c w_\omega d\omega$ , где  $c$  – скорость электромагнитных волн, изотропен, т.е. **одинаков во всех направлениях**. Поэтому плотность потока энергии, проходящего в пределах телесного угла  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  под углом  $\theta$  к нормали  $\vec{n}$  к площадке (рис.1.10) пропорционален величине этого угла.

$$dj_w = j_w \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (1.11)$$

где  $4\pi$  – полный телесный угол.

Из определения вектора Пойнтинга, в указанном направлении за единицу времени через нормальную площадку  $\Delta S_\perp = \Delta S \cdot \cos\theta$  (рис.1.10) уходит энергия

$$d\dot{E}_w = dj_w \cdot \Delta S_\perp.$$

Подставляя в последнее выражение формулу (1.11), проинтегрировав по всем углам в пределах  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi/2$  и разделив на  $\Delta S$ , получим энергию, испускаемую единицей поверхности стенки за единицу времени в интервале частот от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , связанную с испускательной способностью:

$$r_{\omega ч}(\omega, T) d\omega = \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left( \frac{c}{4\pi} w_\omega(\omega, T) d\omega \cos\theta \sin\theta \right),$$

откуда

$$r_{\omega ч}(\omega, T) = \frac{c}{4} w_\omega(\omega, T). \quad (1.12)$$

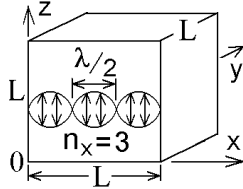


Рис.1.11

Для упрощения вычисления спектральной плотности энергии  $w_\omega$ , будем считать, что полость с излучением имеет вид кубического ящика (резонатора) со стороной  $L$ . В равновесном (установившемся) состоянии электромагнитное излучение в таком ящике существует в виде **стоячих волн**. Между противоположными стенками резонатора при этом должно укладываться целое число длин полуволен  $\lambda/2$ . Вдоль оси  $x$  на рис.1.11 получим

$L = \frac{\lambda}{2} n_x$ ,  $n_x = 1, 2, 3, \dots$ . Так как волновой вектор имеет величину  $k = 2\pi/\lambda$ , то в

резонаторе могут установиться только стоячие волны с проекциями волнового вектора  $k_x = \pi n_x/L$ ,  $k_y = \pi n_y/L$ ,  $k_z = \pi n_z/L$ , где  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  – независимые целые положительные числа. Различные наборы таких чисел соответствуют различным стоячим волнам, способным существовать в резонаторе.

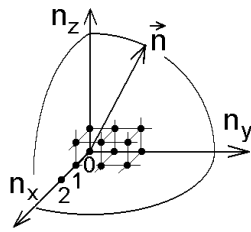


Рис.1.12

Свяжем величину волнового вектора с частотой излучения

$$k = \frac{\omega}{c} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2},$$

и введем вектор  $\vec{n}$ , имеющий целочисленные проекции  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$  (рис.1.12) и величину

$$n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{L\omega}{\pi c}. \quad (1.13)$$

Изменение любого из чисел  $n_x$ ,  $n_y$  или  $n_z$  на единицу означает переход к соседнему узлу решетки, состоящей из кубиков **единичного объема** (рис.1.12). В этих узлах должен оканчиваться вектор  $\vec{n}$ .

Объем  $V = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n^3$  положительного квадранта сферы с радиусом  $n$  на рис.1.12

содержит  $\pi n^3/6$  таких единичных кубиков или узлов, и равен числу разных стоячих волн. Поэтому число стоячих волн, для которых величина  $n$  лежит в пределах от

$n$  до  $n + dn$ , окажется равным  $dV = \frac{\pi n^2}{2} dn$ . Подставим сюда выражение (1.13) и

умножим на 2, т.к. каждая электромагнитная волна поперечна и может иметь два независимых направления поляризации. Находим число различных электромагнитных волн с частотами от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , существующих в кубическом резонаторе:

$$dN = 2 \cdot \frac{L^3 \omega^3}{2\pi^2 c^3} d\omega.$$

Получили результат, не зависящий от формы полости:

число степеней свободы равновесного электромагнитного излучения или число различных электромагнитных волн с частотами от  $\omega$  до

$$\omega + d\omega \text{ в единице объема} \quad dN_1 = \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \quad (1.14)$$

Классическая термодинамика утверждает, что на каждую волну или колебательную степень свободы приходится средняя энергия  $\langle E \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ , где  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана (половина этой энергии приходится на электрическую, а половина – на магнитную энергию волн).

Поэтому спектральная плотность энергии определяется из соотношения  $w_\omega \cdot d\omega = dN_1 \cdot k_B T$ , а испускательная способность абсолютно черного тела – согласно формуле (1.12). С учетом (1.14) приходим к следующему результату:

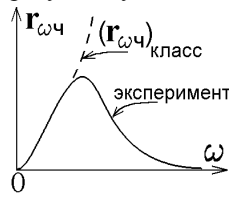


Рис.1.13

$$(r_{\omega ч})_{\text{класс}} = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} k_B T \quad (1.15)$$

Это формула Рэлея-Джинса, полученная с помощью представлений **классической** физики. Она хорошо соответствует длинноволновой области (рис.1.13). Согласно формуле (1.15) практически вся энергия нагретого тела должна быть немедленно испущена в виде излучения с очень большой частотой и малой длиной волны. Этот результат называли ультрафиолетовой катастрофой Рэлея-Джинса.

**Вывод:** законы классической физики неприменимы к описанию теплового излучения.

Поэтому использовавшиеся классические законы не являются истинными. Они будут только **приближением** истинных квантовых законов природы, справедливым лишь при определенных условиях для описания макроскопических тел.

#### 4. Фотоны. Формула Планка для излучения абсолютно черного тела

Устранил указанное выше противоречие Макс Планк в 1900 г.

Классическая теория предполагает испускание и поглощение электромагнитных волн с **любой** энергией и частотой  $\omega$ . Планк предположил, что электромагнитное излучение может испускаться нагретыми телами только отдельными порциями – квантами.

Квант электромагнитного излучения позже назвали фотоном (в латыни слово “quanta” означает “порция”). Энергия испущенного фотона или квант энергии имеет величину

$$E_{\phi} = \hbar \omega, \quad (1.16)$$

где  $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка.

Часто энергию фотона записывают через обычную частоту  $\nu = \omega/2\pi$ . Тогда  $E_{\phi} = h\nu$ , где  $h = 2\pi\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – также постоянная Планка.

Фотон не может быть испущен частями, а только целиком, как частица с определенной энергией. Электромагнитное излучение обладает не только волновыми свойствами, но и свойствами частиц. Испускание энергии нагретыми телами происходит не непрерывно, а отдельными порциями – квантами.

Так как масса покоя электромагнитного поля равна нулю, то из связи энергии и импульса релятивистской частицы  $(E/c)^2 - p^2 = m^2 c^2$  находим

величину импульса фотона:

$$p_{\phi} = \frac{E_{\phi}}{c} = \frac{\hbar \omega}{c} = \frac{2\pi \hbar}{\lambda} \quad (1.17)$$

Видно, что фотоны, как и любые частицы с нулевой массой покоя, могут двигаться только со скоростью света.

Классическая теория предполагает, что атомы вещества, имеющие некоторую наименьшую возможную энергию  $E_0$ , могут при нагревании приобрести любую дополнительную тепловую энергию  $E$ . Число атомов с энергией от  $E$  до  $E + dE$  определяется распределением Больцмана  $dn(E) = \text{const} \cdot e^{-(E_0+E)/k_b T} dE$ . Такие атомы совершают колебания относительно положения равновесия и способны вернуться в состояние с минимальной энергией  $E_0$ , испустив электромагнитную волну с той же энергией  $E$ . Средняя энергия испущенной волны

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E dn(E)}{\int_0^{\infty} dn(E)} = \frac{\int_0^{\infty} E e^{-E/k_b T} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/k_b T} dE} = k_b T,$$

что соответствует формуле (1.15).

Согласно гипотезе Планка, атомы способны приобрести только **отдельные** (дискретные) значения дополнительной энергии  $n\hbar\omega$ , где  $\omega$  – определенная частота, присущая данному атому,  $n$  – положительное целое число. Переходя в состояние с минимальной энергией  $E_0$ , атомы испускают фотоны с теми же дискретными энергиями  $E_{\phi} = n\hbar\omega$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ .

Вероятность приобретения энергии  $E_n = E_0 + n\hbar\omega$  и последующего испускания фотона по-прежнему определяется распределением Больцмана:

$$\mathcal{P}_n = e^{-E_n/k_B T} / \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T},$$

но средняя энергия испускаемого фотона (дискретно меняющейся величины)

$$\langle E_{\Phi} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_{\Phi n} \mathcal{P}_n = \sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega \mathcal{P}_n.$$

Последнюю формулу, вводя переменную  $x = \hbar \omega / k_B T$  и сокращая числитель и знаменатель на несущественный множитель  $e^{-E_0/k_B T}$ , можно переписать в виде

$$\langle E_{\Phi} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n x} / \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n x} = -\hbar \omega \frac{d}{dx} \ln \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n x} \right).$$

Но геометрическая прогрессия  $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n x} = 1 + e^{-x} + (e^{-x})^2 + \dots = \frac{1 - e^{-\infty \cdot x}}{1 - e^{-x}} = (1 - e^{-x})^{-1}$ , поэтому средняя энергия фотона теплового излучения

$$\langle E_{\Phi} \rangle = \hbar \omega \frac{d}{dx} \ln(1 - e^{-x}) = \frac{\hbar \omega e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{\hbar \omega}{e^x - 1} \quad \text{или} \quad \boxed{\langle E_{\Phi} \rangle = \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}} \quad (1.18)$$

Этот результат совпадает с классическим выражением  $\langle E \rangle = k_B T$  только в области малых частот, когда  $\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} + \dots$ .

Формула (1.14) для числа степеней свободы остается справедливой, поэтому, согласно (1.12), испускательная способность абсолютно черного тела примет вид:

$$r_{\omega \text{ ч}}(\omega, T) = \frac{c}{4} \frac{dN_1}{d\omega} \cdot \langle E_{\Phi} \rangle \quad \text{или} \quad \boxed{r_{\omega \text{ ч}}(\omega, T) = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^2} \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}} \quad (1.19)$$

|| это – формула Планка, описывающая истинное распределение энергии в спектре равновесного излучения абсолютно черного тела. Ее график изображен на рис.1.7.

Проинтегрировав выражение (1.19) по всем частотам и приняв во внимание табличный интеграл  $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ , приходим к известному из опыта закону Стефана-Больцмана (1.7):

$$R_{\text{ч}}(T) = \int_0^{\infty} r_{\omega\text{ч}}(\omega, T) d\omega = \sigma T^4,$$

где постоянная Стефана-Больцмана  $\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 c^2 \hbar^3}$ .

С помощью формул (1.19) и (1.3) можно перейти к испускательной способности

$$r_{\lambda\text{ч}}(\lambda, T) = \frac{4\pi^2 c^2 \hbar}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(2\pi c \hbar / \lambda k_B T) - 1}. \quad (1.20)$$

Условие максимума этой функции, изображенной на рис.1.5 и 1.6,  $\left. \frac{dr_{\lambda\text{ч}}}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_m} = 0$

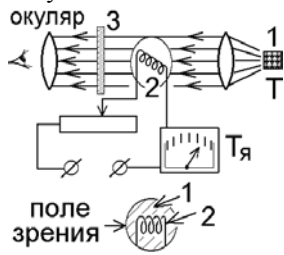
приводит к уравнению  $(5\lambda_m T - a) \exp(a/\lambda_m T) = 5\lambda_m T$ , где  $a = 2\pi c \hbar / k_B$ . Его решение  $\lambda_m T = 0,2014 \cdot a = b$  известно как закон смещения Вина (1.6).

## 5. Методы оптической пирометрии

Испускаемое нагретыми телами тепловое излучение позволяет достаточно точно определить их температуру  $T$ . Это особенно важно при измерении высоких температур  $T > 1000 - 2000 \text{ K}$ , когда нельзя использовать обычные термометры и датчики температуры (например, при измерении  $T$  расплавленной стали в мартене), а также в том случае, когда нагретое тело удалено или имеет очень малый размер (измерение температуры звезд, волоска накала в лампочке и т.п.).

В этих случаях сравнивают излучение измеряемого тела с эталонным излучением абсолютно черного тела и на основании такого сравнения вычисляют истинную температуру тела. Этот способ измерения температур называется оптической пирометрией.

Схема простейшего пирометра с исчезающей нитью изображена на рис.1.14. На пути излучения от раскаленного тела 1 помещают нить накала 2, ток в которой можно менять с помощью реостата, изменяя яркость нити 2. Прибор, измеряющий ток, градуируют шкалой температур  $T_{\text{я}}$  – это температура абсолютно черного тела, у ко-



торого испускательная способность совпадает с испускательной способностью нити 2, нагретой протекающим током. Сравнение можно произвести только для **серого тела**. Поэтому на пути лучей от источников 1 и 2 ставят светофильтр 3 (рис.1.14), обычно красного цвета, пропускающий лучи в узком интервале длин волн  $\Delta\lambda$ .

В поле зрения окуляра видна светящаяся нить 2 на фоне светящегося тела 1 (рис.1.14). Накал нити увеличивают или уменьшают до тех пор, пока она не "исчезнет", т.е. станет неразличимой на фоне раскаленного тела. Это означает, что и нить 2 и тело 1 одинаково излучают в интервале волн  $\Delta\lambda$ , т.е. имеют одинаковую яркость и испускают одинаковую энергию

$$\underbrace{r_{\lambda\text{ ч}}(\lambda, T_{\text{я}})\Delta\lambda}_{\text{для нити 2}} = \underbrace{r_{\lambda}(\lambda, T)\Delta\lambda = a_{\lambda}r_{\lambda\text{ ч}}(\lambda, T)\Delta\lambda}_{\text{для тела 1}}. \quad (1.21)$$

Испускательная способность нити 2 проградуирована по излучению абсолютно черного тела, а испускательная способность исследуемого тела 1 в правой части равенства (1.21) выражена через испускательную способность абсолютно черного тела с помощью закона Кирхгофа (1.4) – (1.5). Измеряемая температура  $T_{\text{я}}$  называется **яркостной температурой** – это такая температура абсолютно черного тела, яркость которого совпадает с яркостью исследуемого тела для используемого интервала длин волн  $\Delta\lambda$ .

Заметим, что наблюдаемый визуально оптический диапазон (красный свет) относится к коротковолновой части спектра теплового излучения. Нетрудно вычислить, что для  $\lambda_{\text{красн}} \approx 600 \div 660$  нм экспонента в знаменателе формулы Планка (1.19) или (1.20) значительно больше 1, и выражение для испускательной способности абсолютно черного тела примет вид

$$r_{\omega\text{ ч}}(\omega, T) \approx \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_{\text{Б}}T}\right) \text{ и } r_{\lambda\text{ ч}}(\lambda, T) \approx \frac{4\pi^2c^2\hbar}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{2\pi c\hbar}{\lambda k_{\text{Б}}T}\right). \quad (1.22)$$

Это – **закон излучения Вина**, справедливый в области коротких длин волн точно так же, как формула Рэлея-Джинса (1.15) справедлива для больших  $\lambda$ .

Подставляя выражение (1.22) в уравнение (1.21) и взяв логарифм от обеих частей, получим  $-\frac{2\pi c\hbar}{\lambda k_{\text{Б}}T_{\text{я}}} = \ln a_{\lambda} - \frac{2\pi c\hbar}{\lambda k_{\text{Б}}T}$ , откуда находим истинную температуру раскаленного тела:  $T = T_{\text{я}} / \left(1 + \frac{\lambda k_{\text{Б}}T_{\text{я}}}{2\pi c\hbar} \ln a_{\lambda}\right)$ .

Так как поглощательная способность реальных сред  $a_{\lambda} < 1$ , то истинная температура  $T$  всегда больше яркостной температуры  $T_{\text{я}}$ .

## Корпускулярно-волновые свойства материи

### 1. Внешний и внутренний фотоэффект

Многочисленные опыты, проведенные в конце XIX – начале XX вв. (А. Столетов, П. Леонард, Г. Герц и др.) показали, что поглощение коротковолнового электромагнитного излучения металлами также противоречит представлениям классической физики.

Рассмотрим опыт Столетова (рис.2.1), в котором монохроматическое электромагнитное излучение с частотой  $\omega$  падает на металл и выбивает из него электроны, летящие к аноду и создающие в цепи ток, называемый фототоком.

Выбивание электронов из металла падающим светом или другим электромагнитным излучением называется внешним фотоэффектом.

Это явление обладает рядом свойств.

1) **Фотоэффект прекращается при некоторой частоте падающей волны**  $\omega_{кр}$ , называемой красной границей фотоэффекта



Рис.2.2

(рис.2.2). По классическим представлениям волна с любой частотой  $\omega < \omega_{кр}$ , поглощаясь металлом, будет передавать ему энергию. Постепенно эта накапливаемая энергия становится значительной, сообщается электронам, и последние должны покидать металл, что не наблюдается.

2) **Фототок устанавливается очень быстро** за время  $\tau \sim 10^{-9}$  с (хотя можно было ожидать, что энергия падающей волны скапливается постепенно и с некоторой задержкой передается электронам).

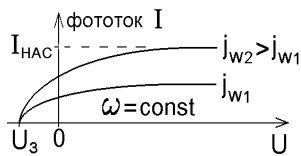


Рис.2.3

3) При некотором значении поданного на анод задерживающего напряжения  $U_3$  обратного знака (рис.2.1) фототок прекращается (рис.2.3). Так как кинетическая энергия вылетающих из катода электронов идет на преодоление задерживающей разности потенциалов, то эта энергия ограничена

величиной

$$mv^2/2 = e|U_3|, \quad (2.1)$$

где  $m$ ,  $e$  – величина массы и заряда электрона (если бы падающая волна передавала энергию непрерывно, то энергия могла бы достигать большой величины, и можно было ожидать вылета электронов с любой, какой



Рис.2.1

угодно большой энергией).

4) При возрастании прямого напряжения  $U$  между катодом и анодом величина фототока стремится к постоянному значению, называемому током насыщения  $I_{\text{нас}}$  (рис.2.3). Величина тока насыщения, т.е. количество выбиваемых электронов, пропорциональна интенсивности падающего излучения или вектору Пойнтинга:  $I_{\text{нас}} \sim \langle j_w \rangle$ . В классической физике усредненный по времени вектор Пойнтинга зависит от амплитуды электромагнитного поля и не зависит от его частоты, хотя из рис.2.2 видна экспериментальная зависимость фототока от частоты  $\omega$ .

Все эти противоречия устранил А.Эйнштейн (1905г.), предположив, что электромагнитное излучение не только испускается, но и поглощается отдельными квантами – фотонами. Электрон проводимости, свободно движущийся в металле, поглощает фотон с энергией  $\hbar\omega$ . Часть этой энергии идет на преодоление задерживающей разности потенциалов на границе металла. Минимальная энергия, которую надо сообщить электрону, чтобы он покинул металл, называется работой выхода электрона из металла  $A_{\text{вых}}$  (величина работы выхода различна для разных металлов).

Остаток энергии будет кинетической энергией электрона, вылетевшего из металла. Таким образом, закон сохранения энергии запишется в виде уравнения Эйнштейна для внешнего фотоэффекта:

$$\hbar\omega = A_{\text{вых}} + \frac{mv^2}{2}, \quad (2.2)$$

Уравнение Эйнштейна правильно описывает все особенности фотоэффекта.

1) При уменьшении частоты или увеличении длины волны падающего излучения уменьшается скорость  $v$  вылетевшего электрона. Когда энергия падающего фотона сравняется с работой выхода, то  $v = 0$  и

$$\omega = \omega_{\text{кр}} = A_{\text{вых}} / \hbar; \quad \lambda = \lambda_{\text{кр}} = \frac{2\pi c}{\omega_{\text{кр}}} = \frac{2\pi c \hbar}{A_{\text{вых}}}. \quad (2.3)$$

Энергия фотона в излучении с большей длиной волны (смещенного в “красную” сторону спектра) меньше работы выхода; ее недостаточно для того, чтобы электрон покинул металл, и фотоэффект не происходит. Поэтому условие (2.3) называется красной границей фотоэффекта.

*Замечание:* у большинства металлов  $A_{\text{вых}} = 2 \div 6 \text{ эВ}$ ,  $\lambda_{\text{кр}} = 600 \div 200 \text{ нм}$ , и красная граница фотоэффекта может лежать за пределами видимого спектра. Фотоэффект хорошо вызывается ультрафиолетовым и рентгеновским излучением.

2) Поглощение фотона означает увеличение энергии электрона скач-

ком. Ток выбитых электронов устанавливается при включении излучения очень быстро.

3) Измеряя в опыте на рис.2.1 величину задерживающего потенциала  $U_3$  и зная частоту  $\omega$  падающего излучения, можно с помощью уравнений (2.2) и (2.1) определить работу выхода электрона из данного проводника:

$$A_{\text{вых}} = \hbar\omega - eU_3.$$

Р.Милликен (1916 г.), измерив по исчезновению фототока (рис.2.3) величину  $U_3$  для излучения с частотой  $\omega$ , затем выключал внешнее напряжение и уменьшал частоту падающего на тот же катод света опять до исчезновения фототока (рис.2.2). Это позволило ему определить  $\omega_{\text{кр}}$  и, в соответствии с уравнениями (2.1) – (2.3), впервые довольно точно вычислить экспериментальное значение постоянной Планка:

$$\hbar = \frac{eU_3}{\omega - \omega_{\text{кр}}}.$$

4) При фиксированной частоте  $\omega$  излучения число выбитых электронов (фототок) пропорционально количеству фотонов в пучке излучения, т.е. интенсивности излучения.

Уравнение Эйнштейна можно применять и к внутреннему фотоэффекту, когда падающий фотон выбивает электрон из атома решетки (но этот электрон остается внутри твердого тела, (рис.2.4)). В этом случае вместо работы выхода в уравнении Эйнштейна

$$\hbar\omega = E_{\text{и}} + mv^2/2 \quad (2.4)$$

должна стоять энергия ионизации  $E_{\text{и}}$  – наименьшая энергия, которую надо сообщить электрону для его вырывания из атома или иона решетки.

*Вывод:* фотоэффект показывает, что электромагнитное излучение способно вести себя как частица – фотон. При поглощении, испускании или взаимодействии фотона с любыми частицами надо использовать те же законы сохранения энергии и импульса, что и при взаимодействии частиц. Однако фотон движется со скоростью света и поэтому законы сохранения надо писать в релятивистской форме.

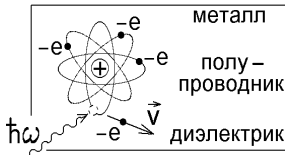


Рис.2.4

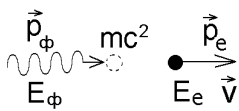


Рис.2.5

*Пример:* покажем, что свободный, ни с чем не взаимодействующий электрон, не может поглотить или испустить фотон. Для этого перейдем в инерциальную систему отсчета, где электрон первоначально покоится (рис.2.5). Там он имеет начальную энергию покоя  $E_0 = mc^2$  и нулевой начальный импульс  $\vec{p}_{e0} = 0$ , а после по-

глотения фотона с энергией  $E_\phi = \hbar\omega$  и импульсом  $p_\phi = E_\phi/c$  (см. формулу (1.17)), обладает полной энергией  $E_e$  и релятивистским импульсом  $\vec{p}_e$ . Законы сохранения энергии – импульса имеют вид

$$E_\phi + mc^2 = E_e = \frac{mc^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}; \quad \frac{E_\phi}{c} = p_e = \frac{mv}{\sqrt{1-v^2/c^2}}. \quad (2.5)$$

Исключив из системы уравнений (2.5)  $E_\phi$ , получим  $\frac{mc^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} + mc^2 = \frac{mc^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$ , откуда следует, что скорость материальной частицы – электрона – равна скорости света  $v = c$ , что невозможно. Поэтому невозможно поглощение фотона свободным электроном!

Фотоэффект может происходить только в системах, в которых электроны связаны и взаимодействуют с другими частицами.

Хотя электроны проводимости, перемещающиеся по кристаллической решетке металла, и называют “свободными”, они непрерывно взаимодействуют с электрическими полями ионов и других электронов, изменяя свой импульс и направление движения. Поэтому в уравнениях (2.5) надо учесть передачу импульса и энергии другим взаимодействующим частицам в момент поглощения фотона. В этом случае система (2.5) имеет правильное решение, и фотоэффект возможен.

## 2. Рассеяние электромагнитного излучения. Эффект Комптона

Пусть на заряженную частицу с зарядом  $q$  и массой  $m$  падает электромагнитная волна с частотой  $\omega$ . Электрическое поле  $\vec{E}$  волны заставляет частицу колебаться, а ускоренная заряженная частица, в соответствии с законами электромагнетизма, испускает вторичные электромагнитные волны (рис.2.6) с той же частотой  $\omega$ .

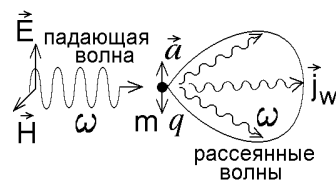


Рис.2.6

Вторичное или рассеянное излучение также образовано фотонами и может производить фотоэффект. Процесс на рис 2.6 можно рассматривать как рассеяние пучка падающих фотонов на заряженной частице. Если эта частица свободна, то плотность потока энергии (вектор Пойнтинга)  $\vec{j}_w$

рассеянной волны зависит от направления рассеяния, но не зависит от частоты  $\omega$ . Такое рассеяние называется томсоновским.

Если рассеяние происходит на взаимодействующих частицах, например на электронах, связанных с ядром, то плотность потока энергии рассеянного излучения  $j_w \sim \omega^4$ . Наиболее хорошо рассеивается коротковолновое излучение. Такое излучение называется рэлеевским. Но в любом случае

в классической физике частота  $\omega$  электромагнитного излучения, рассеянного на свободной заряженной частице, совпадает с частотой падающего излучения.

Однако в 1922 г. А.Комптон обнаружил эффект изменения частоты излучения при рассеянии, который не может быть объяснен в рамках классической физики. Для его описания следует считать, что **падающее излучение состоит из отдельных фотонов**, и учитывать законы сохранения релятивистской энергии и импульса при отклонении каждой частицы-фотона на угол  $\theta$  от первоначального направления движения.

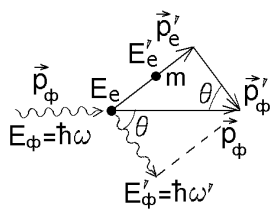


Рис.2.7

Перейдем в систему отсчета, в которой частица с массой  $m$ , на которой происходит рассеяние, покоилась перед столкновением с фотоном (рис.2.7).  $E_e = mc^2$ ,  $\vec{p}_e = 0$  и  $E'_e$ ,  $\vec{p}'_e$  – энергия и импульс частицы до и после столкновения.

$E_\phi = \hbar\omega$ ,  $p_\phi = E_\phi/c$  и  $E'_\phi = \hbar\omega'$ ,  $p'_\phi = E'_\phi/c$  –

энергия и импульс фотона до и после столкновения. Выразим из законов сохранения энергии и импульса

$$E_e + E_\phi = E'_e + E'_\phi; \quad \vec{p}_\phi = \vec{p}'_e + \vec{p}'_\phi$$

величины энергии и импульса частицы после соударения:

$$E'_e = mc^2 + \hbar\omega - \hbar\omega';$$

$$(p'_e)^2 = (p_\phi)^2 + (p'_\phi)^2 - 2p_\phi p'_\phi \cos \theta = \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 + \left(\frac{\hbar\omega'}{c}\right)^2 - 2\frac{\hbar\omega\hbar\omega'}{c^2} \cos \theta$$

(использовали теорему косинусов для треугольника с углом  $\theta$ , образованного импульсами частиц на рис.2.7).

Подставляя эти величины в формулу связи релятивистского импульса и энергии частицы  $(E'_e)^2 = (cp'_e)^2 + m^2c^4$ , получим после сокращения одинаковых слагаемых уравнение

$$2\hbar(\omega - \omega')mc^2 = 2\hbar\omega\hbar\omega'(1 - \cos \theta).$$

Разделив обе части этого уравнения на  $\hbar m c \omega \omega' / \pi$  и учитывая связь частоты и длины волны  $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ ,  $\lambda' = \frac{2\pi c}{\omega'}$ , приходим к формуле Комптона

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \Lambda(1 - \cos\theta), \quad (2.6)$$

где величина  $\Lambda = \frac{2\pi\hbar}{mc}$  называется комптоновской длиной волны частицы с массой  $m$ .

Формула (2.6) выражает суть эффекта Комптона: при рассеянии на угол  $\theta$  длина волны фотона возрастает на величину  $\Delta\lambda$ . Энергия рассеянного фотона, соответственно, оказывается меньше энергии фотона, падающего на частицу:  $\hbar\omega' < \hbar\omega$ .

Эффект Комптона происходит на любых заряженных частицах, однако наиболее заметен он при рассеянии на самых легких частицах – электронах, имеющих наибольшую комптоновскую длину волны  $\Lambda_e = 2,43 \cdot 10^{-12}$  м. Но даже в этом случае изменение  $\Delta\lambda$  настолько мало, что не может быть заметно невооруженным глазом как изменение цвета рассеянного излучения.

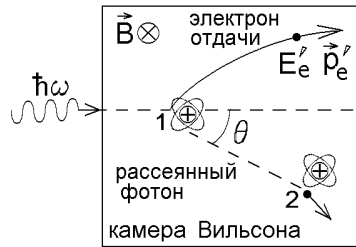


Рис.2.8

Все проведенные эксперименты хорошо соответствуют выводу (2.6). Например, в опытах Комптона и Саймона (1925 г.) рентгеновское излучение с частотой  $\omega$  направлялось в камеру Вильсона (рис.2.8), заполненную перегретой жидкостью. Для фотонов с большой энергией  $\hbar\omega$  внешние, слабо связанные с ядром электроны в атомах жидкости, являются практически свободными. Поэтому в точке 1 фотон, рас-

сеиваясь на угол  $\theta$ , сообщал такому электрону энергию  $E'_e$ , выбивая его из атома. Траектория выбитого электрона прослеживается по образуемой цепочке пузырьков в камере Вильсона. Траектория рассеянного фотона не видна и изображена пунктиром на рис. 2.8. Однако в точке 2 он выбивает следующий электрон, и, проводя прямую 1-2, соединяющую начала траекторий электронов отдачи, измеряем угол рассеяния  $\theta$  фотона.

При включенном магнитном поле  $\vec{B}$  под действием силы Лоренца траектория выбитого электрона 1 искривляется. Измерение радиуса этой видимой траектории позволяет вычислить скорость, импульс  $\vec{p}'_e$  и энергию  $E'_e$

электрона отдачи. Полученные результаты хорошо согласуются с приведенным выше уравнением.

Эффект Комптона экспериментально подтверждает квантовую природу электромагнитного излучения. К другим наблюдениям, указывающим на квантовую природу, кроме фотоэффекта и эффекта Комптона, можно отнести опыты Вавилова и процесс рождения электрон – позитронных пар.

1) В опытах С. Вавилова наблюдается свет с очень малой интенсивностью. Адаптированный в полной темноте человеческий глаз, как самый светочувствительный прибор, способен зафиксировать световой поток, соответствующий энергии всего сотен и даже десятков фотонов. Интенсивность наблюдаемого света устанавливалась на уровне порога чувствительности. Так как фотоны испускаются источником **случайно**, (в один момент больше, в другой – меньше), то наблюдатель видел флуктуации числа фотонов как мерцание светового источника (в один момент свет есть, в другой – не виден).

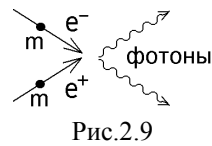


Рис.2.9

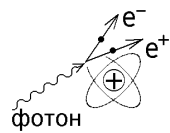


Рис.2.10

2) При столкновении частицы и античастицы (например, электрона  $e^-$  и позитрона  $e^+$  с одинаковыми массами и равными по величине, но разными по знаку зарядами), происходит процесс аннигиляции – превращение всей энергии частиц, включая энергию покоя  $2mc^2$ , в энергию электромагнитного излучения (рис.2.9), т.е. превращение частиц в фотоны. Один фотон при этом образоваться не может. Это запрещают законы сохранения, записанные в виде уравнений, аналогичных (2.5).

Обратный процесс превращения частицы-фотона в пару  $e^-e^+$  называется процессом рождения электрон-позитронной пары. Однако для одиночного фотона такое превращение запрещено теми же самыми законами сохранения, аналогичными (2.5). Как и фотоэффект, процесс рождения пары идет только при одновременном взаимодействии образующихся частиц с другим объектом, например, с полем атома (рис.2.10).

Опыт показывает, что если направить жесткое электромагнитное излучение ( $\gamma$ -излучение) с частотой  $\omega \geq 2mc^2/\hbar = 1,55 \cdot 10^{21} \text{ с}^{-1}$  на состоящую из атомов среду, то начинают возникать электрон - позитронные пары.

Процессы аннигиляции и рождения пар удовлетворительно описываются только в квантовой теории, предполагающей существование частиц-фотонов с определенной величиной энергии и импульса. Впервые эти процессы были предсказаны П.Дираком и экспериментально обнаружены в 1933 г.

### 3. Волны де Бройля. Волновые свойства микрочастиц

В 1924 г. Луи де Бройль опубликовал парадоксальную гипотезу:

если электромагнитное излучение с длиной волны  $\lambda = 2\pi c/\omega$  должно проявлять свойства частицы-фотона с энергией  $E = \hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$  и импульсом  $p = E/c = 2\pi\hbar/\lambda$ , то и материальные частицы с энергией  $E$  и импульсом  $p$  должны обладать свойствами волны с частотой  $\omega_B = E/\hbar$  и длиной волны  $\lambda_B = 2\pi\hbar/p$ . Такая волна называется волной де Бройля.

Если учесть релятивистские формулы для полной энергии и релятивистского импульса частицы, то частоту и длину волны де Бройля можно записать в виде

$$\omega_B = \frac{E}{\hbar} = \frac{mc^2}{\hbar\sqrt{1-v^2/c^2}}; \quad \lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{mv}\sqrt{1-v^2/c^2}, \quad (2.7)$$

где  $m, v$  – масса и скорость частицы. Из (2.7) следует, что соотношение  $\lambda_B = 2\pi c/\omega_B$  нарушено. Оно выполняется только для ультрарелятивистских частиц, имеющих скорость  $v \approx c$ . Но для таких частиц длина волны де Бройля  $\lambda_B$  настолько мала, что волновые свойства, как правило, не могут наблюдаться на опыте. Это же относится и к макроскопическим объектам. Например, для частицы с массой  $m \sim 1$  мг и скоростью  $v \sim 1$  м/с получим  $\lambda_B \sim 10^{-27}$  м. Поэтому

обычно волновые свойства могут наблюдаться на опыте лишь у таких микрочастиц, как электроны, атомы и т.п.

В системе СИ энергия быстро летящей микрочастицы очень мала, поэтому такую энергию принято для удобства вычислять в электрон-вольтах

$$1\text{эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}; \quad 1\text{МэВ} = 10^6 \text{ эВ}.$$

Тогда для самой легкой микрочастицы (электрона) с  $\lambda_B \geq 10^{-10}$  м формула (2.7) дает  $v/c \leq 0,024$ . Микрочастицы можно считать нерелятивистскими и использовать формулу

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{mv} \quad (2.8)$$

При этом кинетическая энергия электрона с  $\lambda_B \geq 10^{-10}$  м будет равна  $mv^2/2 = 2\pi^2\hbar^2/m\lambda_B^2 \leq 150 \text{ эВ}$ .

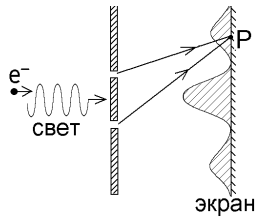


Рис.2.11

Парадоксальность предположения де Бройля состоит в том, что волна, падая на две щели-отверстия (рис.2.11), проходит через обе щели и создает на экране интерференционную или дифракционную картины полос или пятен различной освещенности. Электрон не может разделиться, пройти **одновременно через обе щели** и тем самым создать в точке Р экрана две сходящиеся когерентные волны. Это противоречит

классическим представлениям.

Тем не менее, **эксперименты с пучками микрочастиц подтвердили гипотезу де Бройля.**

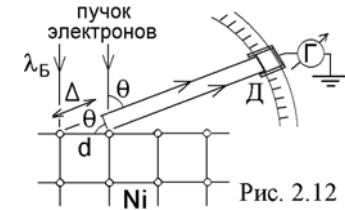


Рис. 2.12

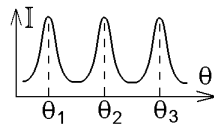


Рис.2.13

В опытах К.Дэвиссона и Л.Джермера (1927 г.) узкий пучок электронов с кинетической энергией  $E \sim 100 \text{ эВ}$  падал нормально на монокристалл никеля и рассеивался на атомах поверхностного слоя под разными углами  $\theta$  (рис.2.12). Длина волны де Бройля таких электронов была сравнима с межатомным расстоянием  $d \sim 10^{-10} \text{ м}$ . Детектор Д (гальванометр) измерил четкие максимумы тока (рис.2.13) под углами  $\theta_k$ , удовлетворяющими условию интерференционного максимума:

$$\Delta = d \sin \theta_k = k\lambda, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

Кроме того, в опытах Дэвиссона-Джермера при поворотах кристалла наблюдался другой набор интерференционных максимумов **на различных атомных плоскостях** (рис.2.14). Эти максимумы должны были удовлетворять условию Вульфа-Брэгга:

$$\Delta = 2\Delta_1 = 2d \cos \theta_k = k\lambda_B, \quad k = 1, 2, 3, \dots,$$

но оказались смещенными.

Дело в том, что при проникновении электрона в металл его энергия  $E = mv^2/2$  должна возрасти на величину работы выхода  $A_{\text{вых}}$ . При этом длина волны де Бройля в соответствии с формулой (2.8), где

$$\lambda_B = 2\pi\hbar / \sqrt{2m \frac{mv^2}{2}} = 2\pi\hbar / \sqrt{2mE}, \text{ уменьшится в } \frac{\lambda_B}{\lambda'_B} = \sqrt{\frac{E + A_{\text{вых}}}{E}} \text{ раз.}$$

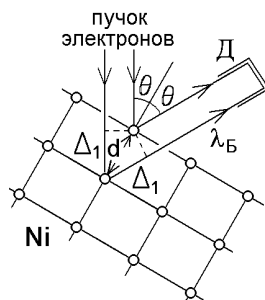


Рис.2.14

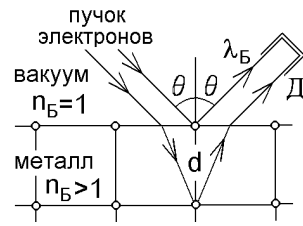


Рис.2.15

Вспоминаем, что при прохождении света из вакуума в среду с показателем преломления  $n$  длина волны уменьшается в  $n$  раз. Поэтому металл будет для электронной волны де Бройля средой с показателем преломления  $n_B = \sqrt{(E + A_{\text{вых}})/E}$ . Тогда рассеяние электронов на атомных слоях происходит так, как показано на рис.2.15, а не на рис.2.14. Условие интерференционных максимумов запишется в виде

$$\Delta = 2d \sqrt{n_B^2 - \sin^2 \theta_k} = k \lambda_B, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.9)$$

что соответствует интерференции отраженной волны на пластинке с показателем преломления  $n_B$  и толщиной  $d$ , равной расстоянию между атомными плоскостями. Условие (2.9) хорошо соответствует наблюдаемым максимумам.

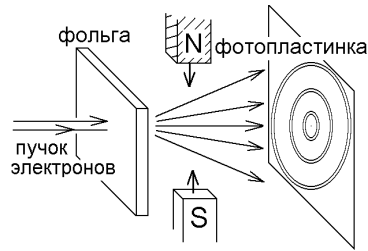


Рис.2.16

В том же 1927 г. Дж.Томсон и независимо П.Тартаковский наблюдали дифракцию электронов при прохождении через тонкую металлическую фольгу (рис. 2.16). Такая фольга является поликристаллом, и на фотопластинке при попадании электронов оказываются засвеченными узкие кольца, аналогичные дифракционной картине для рентгеновских лучей в методе Дебая–Шеррера.

Но возможно, пучок электронов, попадая на вещество, вызывал вторичное рентгеновское излучение, которое и создавало дифракционную картину на фотопластинке? Чтобы проверить это, за фольгой создавалось магнитное поле (рис.2.16). Оно не действует на рентгеновские лучи, но отклоняет заряженные электроны.

Картина колец на фотопластинке смещалась при включении поля, т.е. действительно была образована рассеянными электронами.

Электроны в тысячу раз сильнее взаимодействуют с атомами вещества и рассеиваются, чем фотоны рентгеновского излучения. Это позволяет получать дифракционную картину в опыте на рис.2.16 при очень слабых электронных пучках. Чтобы убедиться, что дифракция не вызвана взаимодействием электронов между собой, Л.Биберман, Н.Сушкин и В.Фабрикант (1949 г.) использовали настолько слабый источник электронов, что **электроны падали и проходили через фольгу по одному. Наблюдаемая дифракционная картина при этом не изменилась**, откуда следует вывод:

волновыми свойствами обладает каждая микрочастица, а не только их совокупность.

Дифракционные картины были получены при рассеянии нейтронных, атомных, молекулярных пучков, т.е. волновые свойства, в соответствии с гипотезой де Бройля, присущи всем микрочастицам.

#### 4. Корпускулярно – волновой дуализм

Наличие у микрочастицы (или у электромагнитного излучения) сразу двух свойств – частицы (фотона) и волны называется корпускулярно – волновым дуализмом. С точки зрения классической физики **эти свойства несовместимы**. Невозможно одной частице – электрону разделиться на два когерентных электрона, провзаимодействовать одновременно с соседними атомами и создать интерференционную картину при сложении. Тем не менее, опыт показывает наличие волновых и корпускулярных свойств одновременно.

Поэтому следует отказаться от представлений классической физики и предложить совсем новый способ описания микрочастиц и фотонов, разрешающий корпускулярно – волновой дуализм. Такое описание называется квантовой физикой.

Нельзя говорить, что в одних условиях (опытах) электрон является частицей, а в других – волной. Он одновременно обладает и теми и другими свойствами (и частица, и волна). Но в одних условиях оказываются более заметными волновые свойства, а в других – корпускулярные.

Например, проявление корпускулярных свойств электромагнитного излучения усиливается при возрастании частоты  $\omega$ . Жесткое  $\gamma$  - излучение ( $\omega \geq 10^{20} \text{ с}^{-1}$ ) ведет себя практически как поток частиц-фотонов. Радиоволны ( $\omega \leq 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ) корпускулярные свойства практически не проявляются. Свет или рентгеновское излучение ( $10^{15} \leq \omega \leq 10^{19} \text{ с}^{-1}$ ) в одних условиях проявляют волновые свойства (интерференция, дифракция), а в других – корпускулярные (фотоэффект, лучевая или геометрическая оптика). Волновые свойства практически не заметны для макроскопических или ультрарелятивистских частиц.

## Представление о строении атома

### 1. Опыты Резерфорда и модель атома

Размеры атомов и других микрообъектов настолько малы, что их внутреннее строение можно определить только “обстреливая” микрообъект отдельными частицами и анализируя результаты такого “обстрела”. Впервые это сделал Э.Резерфорд (1911 г.) с целью изучения распределения электрического заряда в атоме.

Пусть пучок частиц с зарядом  $q$  и массой  $m$  каждая направляется со скоростью  $\vec{v}_0$  на исследуемый микрообъект с зарядом  $Q$ . Будем считать массу  $M$  настолько большой, что при взаимодействии с налетающими частицами заряд  $Q$  остается неподвижным в начале координат. Ось  $x$  направим через центр заряда  $Q$  вдоль скорости налетающих частиц (рис.3.1).

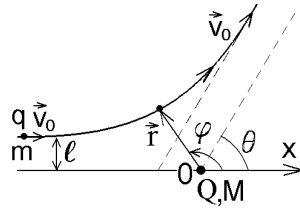


Рис.3.1

Из курса механики известно, что при действии консервативной силы Кулона траектория отклоняющейся частицы плоская, т.е. задается двумя координатами  $r$  и  $\phi$  в полярной системе (на рис.3.1 эта траектория изображена в случае одинакового знака зарядов  $q$  и  $Q$ ).

При движении выполняются законы сохранения энергии

$$E = m v^2 / 2 + k q Q / r = \text{const}, \quad (3.1)$$

где  $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$ , и момента импульса

$$L = I\omega = m r^2 \frac{d\phi}{dt} = m v_0 l = \text{const} \quad (3.2)$$

(на большом удалении частица  $q$  летит вдоль оси  $x$ , и плечо  $l$  импульса  $\vec{p}_0 = m\vec{v}_0$  называется прицельным параметром).

В полярной системе координат

$$v^2 = \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left( \frac{d\phi}{dt} \right)^2, \quad (3.3)$$

а так как уравнение плоской траектории  $r = r(\phi)$ , то из закона сохранения

$$(3.2) \text{ следует, что } \frac{d\phi}{dt} = \frac{v_0 l}{r^2}, \quad (3.4)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\phi} \frac{d\phi}{dt} = \frac{v_0 l}{r^2} \frac{dr}{d\phi} = -v_0 l \frac{d(1/r)}{d\phi}. \quad (3.5)$$

Подставляя производные (3.4) и (3.5) в уравнение (3.3) и затем в закон сохранения энергии (3.1), получим

$$\frac{m}{2} v_0^2 l^2 \left( \frac{d(1/r)}{d\varphi} \right)^2 + \frac{m}{2} v_0^2 l^2 (1/r)^2 + \frac{k q Q}{r} = E = \text{const}.$$

Вычислим производную по  $\varphi$  от обеих частей последнего уравнения:

$$m v_0^2 l^2 \frac{d(1/r)}{d\varphi} \underbrace{\left\{ \frac{d^2(1/r)}{d\varphi^2} + (1/r) + \frac{\alpha}{l^2} \right\}}_{=0} = 0, \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{k q Q}{m v_0^2}.$$

Нулю должно быть равно дифференциальное уравнение, взятое в фигурные скобки, и это уравнение имеет общее решение

$$\frac{1}{r} = A \cos \varphi + B \sin \varphi - \frac{\alpha}{l^2}. \quad (3.6)$$

Неизвестные постоянные  $A$  и  $B$  находим из начальных условий  $r = \infty$  при  $\pi = \varphi$  (на большом удалении от точки рассеяния, рис.3.1), откуда

$$A = -\alpha/l^2, \quad r \sin \varphi \Big|_{\varphi \rightarrow \pi} = \frac{1}{B} = l \quad \text{и} \quad B = \frac{1}{l}.$$

Уравнение траектории рассеиваемой частицы примет окончательный вид:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{l} \sin \varphi - \frac{\alpha}{l^2} (1 + \cos \varphi). \quad (3.7)$$

Удаляясь после рассеяния в бесконечность, частица отклоняется от начального направления движения на угол рассеяния  $\varphi = \theta$  (рис.3.1), кото-

рый можно найти из уравнения (3.7) при  $\frac{1}{r} = \frac{1}{\infty} = 0$ :

$$\frac{1}{l} \sin \theta = \frac{2}{l} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} = \frac{\alpha}{l^2} (1 + \cos \theta) = \frac{\alpha}{l^2} 2 \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad \text{откуда}$$

$$\text{ctg} \frac{\theta}{2} = \frac{l}{\alpha}, \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{k q Q}{m v_0^2}. \quad (3.8)$$

Величина угла рассеяния  $\theta$  зависит от прицельного параметра  $l$ . Поэтому

$$d\theta = d \left( 2 \text{arcctg} \frac{l}{\alpha} \right) = - \frac{2\alpha dl}{\alpha^2 + l^2}. \quad (3.9)$$

Частицы, летевшие с прицельными параметрами от  $l$  до  $l+dl$ , рассеиваются (отклоняются от первоначального направления движения) на углы от  $\theta$  до  $\theta+d\theta$  (рис.3.2). Чем больше  $l$ , тем меньше угол рассеяния!

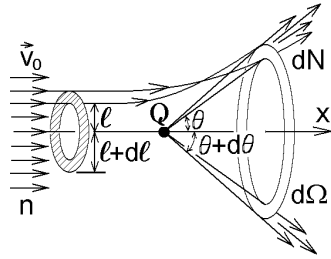


Рис.3.2

Пусть на рассеивающий заряд  $Q$  направлен поток частиц с плотностью потока  $n$  (это число частиц, ежесекундно падающих на единичную поперечную площадку). Тогда число частиц, ежесекундно попадающих в пределы заштрихованного на рис.3.2 кольца с площадью  $2\pi l dl$  и рассеиваемых на углы от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$ , т.е. улетающих в пределах телесного угла  $d\Omega = 2\pi \sin \theta |d\theta|$ ,

$$dN = n \cdot 2\pi l |dl|. \quad (3.10)$$

Отношение числа частиц, рассеянных в телесный угол  $d\Omega$ , к плотности потока падающих частиц  $d\sigma = dN/n$  имеет размерность площади и называется дифференциальным поперечным сечением рассеяния. Выразив величины  $l$  и  $dl$  из соотношений (3.8), (3.9) и используя (3.10), находим зависимость сечения рассеяния от угла рассеяния:

$$d\sigma = 2\pi l |dl| = 2\pi \alpha \cdot \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} \cdot \frac{\alpha^2 \left(1 + \operatorname{ctg}^2 \frac{\theta}{2}\right)}{2\alpha} d\theta = \frac{\alpha^2 \pi \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} d\theta}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} = \frac{\alpha^2 d\Omega}{2 \sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

или

$$d\sigma = \frac{k^2 q^2 Q^2}{2m^2 v_0^4} \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}. \quad (3.11)$$

Это – формула Резерфорда для дифференциального сечения рассеяния потока частиц с зарядом  $q$  на неподвижном заряде  $Q$  на угол от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$ . Если заряд  $Q$  имеет конечную массу  $M$  и может двигаться, то в формуле (3.11) надо заменить массу  $m$  налетающей частицы на приведенную массу  $\mu = (m + M)/(mM)$ .

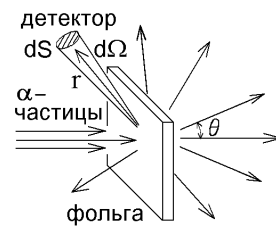


Рис.3.3

В опытах Резерфорда (1911 г.) узкий пучок  $\alpha$ -частиц (ядер гелия) с положительным зарядом, равным удвоенному заряду электрона  $q = +2e$ , и с энергией  $E_0 = mv_0^2/2 \approx 5 \text{ МэВ} = 8 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}$  направлялся на металлическую пластинку (фольгу). Рассеяние происходит на атомах фольги, которая должна быть достаточно тонкой для того, чтобы  $\alpha$ -частицы не успевали столкнуться с атомами повторно и после первого же столкновения (рассеяния) вылетали из фольги

под разными углами  $\theta$  (рис.3.3). Тогда число частиц, рассеянных в определенном направлении каждым атомом, складывается. Детектор измеряет попадающее в него каждую секунду число частиц  $\Delta N$ .

Это число частиц определяется по формуле (3.11):

$$\Delta N = N_{\text{ат}} \cdot n d\sigma = N_{\text{ат}} n \frac{k^2 (Ze)^2 Q^2}{8E_0^2} \frac{\Delta\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad (3.12)$$

где  $n$  – плотность потока в пучке  $\alpha$ -частиц,  $N_{\text{ат}}$  – число рассеивающих атомов в фольге,  $\Delta\Omega = \Delta S / r^2$ ,  $\Delta S$  – площадь поверхности детектора, а  $r$  – его удаление от точки рассеяния (рис.3.3). Заряд  $\alpha$ -частиц, приходящих в детектор в единицу времени, создает в нем легко измеряемый ток  $I = \Delta N \cdot 2e$ .

Опыты, сделанные с фольгой из разных металлов, показывают, что положительный заряд атома  $Q$ , вычисляемый из формулы (3.12), пропорционален его порядковому номеру  $Z$  в таблице Менделеева:  $Q = +Ze$ , т.е. элементы выстроены в таблице Менделеева в порядке возрастания электрического заряда их ядер. Число  $Z$  называется зарядовым числом.

Другой вывод Резерфорд сделал, обнаружив на опыте  $\alpha$ -частицы с энергией  $E_0 = \frac{mv_0^2}{2} = 5 \text{ МэВ}$ , рассеянные на угол  $\theta \geq \frac{\pi}{2}$  (рис.3.3). Для этого размер области  $\Delta V$ , занятой положительным зарядом атома  $Q=Ze$ , должен быть меньше прицельного параметра  $l$ , вычисляемого по формуле (3.8):

$$l \lesssim \frac{kZe^2}{E_0} \operatorname{ctg} \frac{\pi}{4} = Z \cdot 2,88 \cdot 10^{-16} \text{ м} !$$

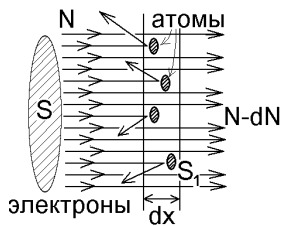


Рис.3.4

Эта величина намного меньше размера атома, установленного Ленардом в 1903г. в опытах с ослаблением пучка электронов, проходящего через слой вещества (рис.3.4). Если поперечная площадь электронного пучка  $S$ , сечение рассеяния одного атома  $S_1$ , концентрация атомов  $n$ , то в слое вещества толщиной  $dx$  с объемом  $S dx$  находятся атомы с общей площадью  $S_1 \cdot n S dx$ . Число электронов, попавших в пределы этой площади, столкнувшихся с атомами и рассеянных из пучка, определяется из пропорции

$$\frac{N}{S} = \frac{-dN}{S_1 \cdot n S dx},$$

где  $N$  – число электронов, падающих на слой  $dx$ , а знак “–” означает убыль

электронов в пучке. Интегрируя последнее уравнение, находим экспоненциальный закон убывания потока частиц в пучке с пройденным расстоянием  $x$ :

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -nS_1 \int_0^x dx, \quad \text{откуда} \quad \boxed{N = N_0 e^{-nS_1 x}}. \quad (3.13)$$

По ослаблению электронного пучка Ленард определял величину эффективного сечения рассеяния  $S_1 = \pi d^2$  и эффективного диаметра  $d$  атомов различных веществ. Оказалось, что размер атомов

$$\boxed{d \sim 10^{-10} \text{ м}}. \quad (3.14)$$

Опыт Резерфорда доказал, что положительный заряд атома  $+Ze$  занимает ничтожную часть объема атома и сосредоточен в ядре атома размером  $\sim 10^{-15}$  м. Остальная часть электронейтрального атома, т.е. практически весь его объем с поперечным размером  $\sim 10^{-10}$  м, должна быть заполнена отрицательным зарядом или облаком электронов.

Но система электрических зарядов не может находиться в статическом равновесии, покоиться. Поэтому

Резерфорд сделал вывод о планетарной модели атома: вокруг центрального ядра вращаются по орбитам электроны (рис.3.5).

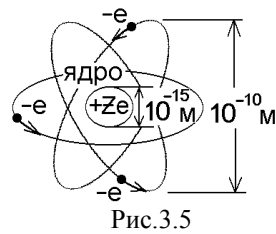


Рис.3.5

*Замечание:* в опытах, которые проделал Ленард, пучок электронов рассеивался на отрицательно заряженной электронной оболочке атомов. В опытах Резерфорда очень быстрые  $\alpha$ -частицы если и рассеивались электронной оболочкой, то на очень малые углы  $\theta \approx 0$ . А рассеяние на большие углы  $\theta > \pi/2$  происходило на центральном ядре.

## 2. Боровская модель атома. Постулаты Бора

Планетарная модель атома противоречит классической теории электромагнетизма: вращающийся вокруг ядра электрон движется с ускорением и, следовательно, должен излучать электромагнитные волны. Расчет показывает, что электрон потеряет энергию на излучение и упадет на ядро за ничтожное время  $\leq 10^{-11}$  с!

**По законам классической физики атомы существовать не могут.**

Кроме того, вращаясь по орбите с произвольным радиусом  $r$  и, меняя радиус орбиты, электроны должны излучать волны со всеми возможными частотами  $\omega$ . В действительности излучение атомов происходит только с

отдельными, дискретными частотами, которые определяются, например, эмпирической, т.е. полученной из опыта, формулой

$$\omega = \frac{\alpha_1}{(n + \beta_1)^2} - \frac{\alpha_2}{(m + \beta_2)^2}, \quad (3.15)$$

где  $n, m$  – целые числа,  $\alpha, \beta$  – некоторые постоянные.

Это эмпирическое правило было сформулировано Ритцем (1908г.) и известно как комбинационный принцип Ритца:

величина  $T(n) = \alpha/(n + \beta)^2$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  называется спектральным термом. Все наблюдаемые частоты излучения атомов являются разностью (комбинацией) двух спектральных термов:

$$\omega = T(n) - T(m), \quad (3.16)$$

и образуют линейчатый спектр (спектр из отдельных линий или частот  $\omega$ ).

Чтобы объяснить устойчивость атомов и наблюдаемый на опыте линейчатый спектр их излучения, Нильсу Бору пришлось в 1913 г. ввести предположения, не совместимые с представлениями классической физики. Они известны как постулаты Бора.

*1-й постулат Бора*: атомы могут находиться только в отдельных стационарных состояниях с разрешенными энергиями  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , не излучая при этом.

*2-й постулат Бора*: излучение происходит только при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией  $E_m$  в другое стационарное состояние с меньшей энергией  $E_n$ . Такой переход происходит скачком и сопровождается испусканием фотона с энергией

$$\hbar\omega = E_m - E_n. \quad (3.17)$$

Разрешенным значениям энергии соответствуют отдельные разрешенные орбиты электронов в планетарной модели атома (рис.3.6). Попробуем объяснить их существование с помощью волновых свойств электрона. В замкнутом пространстве (резонаторе) электромагнитное излучение находится в устойчивом состоянии в виде стоячих волн. Поэтому можно ожидать устойчивого состояния “стоячей” волны де Бройля электрона в атоме, когда вдоль орбиты укладывается целое число длин волн де Бройля:

$$2\pi r_n = n\lambda_B, \quad n = 1, 2, 3, \dots. \quad (3.18)$$

Из формул (2.8) и (3.18) следует правило квантования Бора, определяющее радиусы разрешенных электронных орбит:

$$L_n = m v_n r_n = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots. \quad (3.19)$$

Здесь  $m$  – масса электрона,  $v_n$  – его скорость на орбите с радиусом  $r_n$ . Мо-

мент импульса электрона  $L_n$  может быть равен только целому числу постоянных Планка  $\hbar$  (т.е.  $\hbar$  – это квант момента импульса).

Такая **полуклассическая** модель, когда электроны рассматриваются как классические точечные частицы, летающие вокруг атомного ядра по отдельным разрешенным боровским орбитам, называется боровской моделью атома.

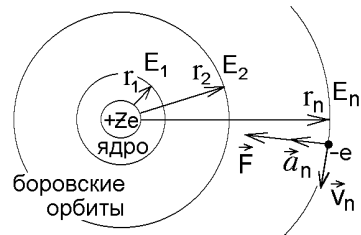


Рис.3.6

Рассмотрим модель водородоподобного или одноэлектронного атома, когда вокруг ядра с зарядом  $+Ze$  вращается по орбите с радиусом  $r_n$  единственный электрон (рис.3.6). Это атом водорода  $H_{z=1}$ , ион гелия  $He_{z=2}^+$ , двукратно ионизированный ион лития  $Li_{z=3}^{++}$  и т.п. Записав для

электрона классическое уравнение движения  $m\vec{a}_n = \vec{F}$  и подставив центростремительное ускорение  $a_n = v_n^2/r_n$  и кулоновскую силу притяжения к ядру  $F = kZe^2/r_n^2$ ,  $k = 1/(4\pi\epsilon_0) = 9 \cdot 10^9$ , получим

$$mv_n^2 = kZe^2/r_n. \quad (3.20)$$

Из системы уравнений (3.19) и (3.20) легко найти разрешенные скорости электрона и радиусы орбит:

$$v_n = \frac{kZe^2}{n\hbar}, \quad r_n = \frac{n^2\hbar^2}{mkZe^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.21)$$

Последнюю формулу записывают в виде

$$r_n = n^2 r_1, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.22)$$

где  $r_1$  – боровский радиус или радиус первой боровской орбиты (для атома водорода ( $Z=1$ ) он равен  $5,291 \cdot 10^{-11}$  м, что совпадает с оценкой (3.14)).

Энергия электрона складывается из кинетической энергии и потенциальной энергии кулоновского взаимодействия с ядром:

$$E_n = \frac{mv_n^2}{2} - \frac{kZe^2}{r_n}.$$

С учетом формул (3.20) и (3.21) определяем величину этой разрешенной энергии электрона в водородоподобном атоме:

$$E_n = -\frac{k^2 Z^2 m e^4}{2 \hbar^2 n^2} = -\frac{|E_1|}{n^2}, \quad (3.23)$$

где целое число  $n = 1, 2, 3, \dots$  называется главным квантовым числом.

*Замечание:* А.Зоммерфельд, используя правило квантования, аналогичное (3.19), рассчитал энергии электронов, вращающихся вокруг ядра по эллиптическим орбитам, и получил тот же результат (3.23). Боровские орбиты в соответствии с законами классической механики могут быть не только круговыми, но и эллиптическими.

### 3. Ионизация и возбуждение атома. Опыты Франка-Герца

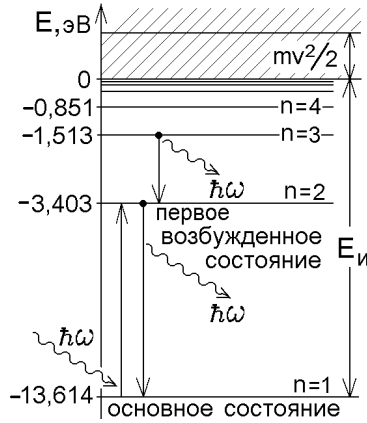


Рис.3.7

Когда электрон находится в состоянии с определенной энергией  $E_n$ , то говорят, что он занимает разрешенный уровень энергии  $E_n$ . Схема таких уровней для атома водорода, рассчитанная по формуле (3.23), изображена на рис.3.7. Согласно второму постулату Бора, испускание фотона происходит при переходе электрона с одного разрешенного уровня энергии на другой, расположенный ниже.

Основным или стабильным называется состояние атома, в котором электрон занимает низший энергетический уровень, т.е. имеет **наименьшую возможную энергию** (в атоме водорода такой

электрон находится на первой боровской орбите). В этом состоянии атом может пребывать как угодно долго.

Однако электрон может скачком приобрести дополнительную энергию  $E_n - E_1$  либо при воздействии на атом внешнего электромагнитного излучения (происходит поглощение фотона), либо при столкновении атома с другой частицей. Такой процесс называется возбуждением атома. В возбужденном состоянии атома электрон занимает один из верхних разрешенных энергетических уровней (находится на удаленной боровской орбите, рис.3.8).

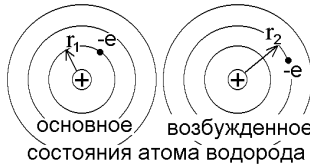


Рис.3.8

*Пример:* из расположения энергетических уровней в атоме водорода (рис.3.7) видно, что для возбуждения при столкновении атомы водорода должны лететь навстречу друг другу с суммарной кинетической энергией  $2 \cdot (3k_B T/2) \geq E_2 - E_1 = 10,2 \text{ эВ}$ , где  $k_B$  – по-

стоянная Больцмана. В атомарном водороде процессы возбуждения начнут происходить только при нагревании до температур  $T \geq (E_2 - E_1)/3k_B \approx \approx 40000 \text{ K}$ ! Другие атомы возбуждаются при столкновении при таких же больших температурах.

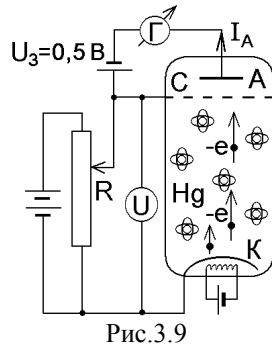


Рис.3.9

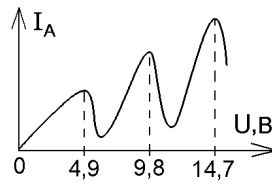


Рис.3.10

Проще возбудить атомы при столкновении с ускоренными электронами, что было продемонстрировано в опытах Франка-Герца (1913 г.), схема которых показана на рис.3.9. Электроны, вылетевшие из катода К, ускорялись разностью потенциалов  $U$  между катодом К и сеткой С и приобретали энергию  $eU$ . По пути они сталкивались с атомами паров ртути, заполняющих стеклянный баллон. При малом давлении паров ртути ( $\sim 100 \text{ Па}$ ) число столкновений с атомами было небольшим. Из сказанного выше следует, что возбуждение атомов при комнатной температуре могло происходить только в результате столкновения с электроном, а не с другими атомами ртути. Между анодом А и сеткой С создавалось небольшое задерживающее напряжение  $U_3 \sim 0,5 \text{ В}$ . Оказалось, что анодный ток  $I_A$ , измеряемый гальванометром, не возрастал монотонно, а периодически уменьшался при увеличении ускоряющего напряжения  $U$  через каждые  $4,9 \text{ В}$  (рис.3.10).

*Объяснение опыта Франка-Герца:* разность между энергией ближайшего возбужденного состояния и энергией основного состояния атома ртути как раз равна  $\Delta E = E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}} = 4,9 \text{ эВ}$ . Когда энергия ускоренного электрона немного превысит это значение, то сталкивающийся электрон отдает атому энергию  $\Delta E$ , а оставшейся у него энергии  $eU - \Delta E < eU_3$  недостаточно, чтобы преодолеть задерживающую разность потенциалов. Такие электроны не попадут на анод, и ток в цепи уменьшается.

При дальнейшем росте  $U$  ток снова начнет расти и снова уменьшится, если  $eU - 2\Delta E < eU_3$  (потеряв энергию  $\Delta E$  при первом столкновении, электрон успевает ускориться и, столкнувшись, возбудить второй атом, отдав суммарную энергию  $2\Delta E$ ). Следующее уменьшение тока (рис.3.10) начнется при  $U = 3\Delta E/e = 14,7 \text{ В}$ , когда электрон успевает возбудить три атома ртути.

Опыты Франка-Герца непосредственно демонстрируют существование дискретных энергетических возбужденных состояний атома.

В возбужденном состоянии атом может находиться очень недолго. Среднее время жизни атома в возбужденном состоянии  $[\Delta t \sim 10^{-8} \text{ с}]$ . Спустя это время электрон, перешедший в возбужденном атоме на верхний разрешенный уровень энергии, должен перейти на нижележащий уровень (на более близкую к ядру свободную боровскую орбиту), испуская фотон. Поэтому уровни энергии, лежащие выше основного, называются нестабильными. Процесс возбуждения сопровождается немедленным испусканием фотонов, т.е. свечением, сопровождающим переход атома в стабильное состояние.

*Пример:* возбуждение атомов паров ртути в опыте Франка-Герца (рис.3.9) можно увидеть по начавшемуся свечению. Свечение газонаполненных люминисцентных ламп и трубок рекламы вызвано возбуждением атомов газа в них.

Свечение возбужденного газа отлично от теплового излучения нагретых тел. Фотоны испускаются только **с отдельными частотами**, соответствующими разности энергий разрешенных уровней  $\omega = (E_n - E_m)/\hbar$ . Возбужденные атомы имеют линейчатый спектр излучения.

Энергия ионизации  $E_{\text{и}}$  водородоподобного атома, находящегося в основном состоянии, равна наименьшей энергии, необходимой для отрыва электрона (см. рис.3.7):

$$E_{\text{и}} = |E_1| = 13,6 \cdot Z^2 \text{ эВ},$$

что хорошо соответствует экспериментальным данным ( $E_{\text{и}} = 13,6 \text{ эВ}$  для водорода,  $54,4 \text{ эВ}$  для  $\text{He}^+$ ;  $122 \text{ эВ}$  для  $\text{Li}^{++}$ ; ...).

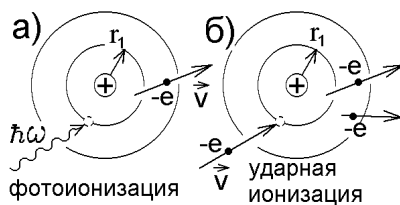


Рис. 3.11

Ионизация газа производится или, в соответствии с формулой (2.4), с помощью рентгеновского излучения с частотой  $\omega \geq \frac{E_{\text{и}}}{\hbar} = 2 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$  (для водорода этот процесс показан на рис.3.11,а), или при столкновении с частицами (электронами), ускорен-

ными до энергии  $\frac{mv^2}{2} \geq E_{\text{и}}$  (рис.3.11,б). Эти процессы называются, соответственно, фотоионизацией и ударной ионизацией.

Образовавшийся ион может поглотить следующий налетающий электрон и снова превратиться в атом в основном (или возбужденном) состоянии. При этом будет испущен фотон с частотой  $\omega = \left( \frac{mv^2}{2} + |E_1| \right) / \hbar$ .

Так как положительная энергия  $mv^2/2$  может быть **любой**, то

ударная ионизация сопровождается рентгеновским излучением с непрерывным спектром частот. Такое излучение называется тормозным.

#### 4. Спектр излучения атома водорода

Фотоны с отдельными разрешенными частотами испускаются при переходах на низшие разрешенные уровни энергии (более близкие к ядру боровские орбиты). Используя формулу (3.23), находим эти частоты:

$$\omega_{n' \rightarrow n} = \frac{E_{n'} - E_n}{\hbar} = \frac{k^2 m e^4}{2 \hbar^3} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = 2 \pi c R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad (3.24)$$

где  $n$  и  $n'$  – целые числа,  $c$  – скорость света,  $m$  – масса электрона,  $R = (k^2 m e^4) / (4 \pi c \hbar^3) = 1,096 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$  – постоянная Ридберга. Полученный результат соответствует эмпирическим формулам (3.15) или (3.16).

Длины волн спектральных линий

$$\lambda_{n' \rightarrow n} = \frac{2 \pi c}{\omega_{n' \rightarrow n}} = R^{-1} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)^{-1}. \quad (3.25)$$

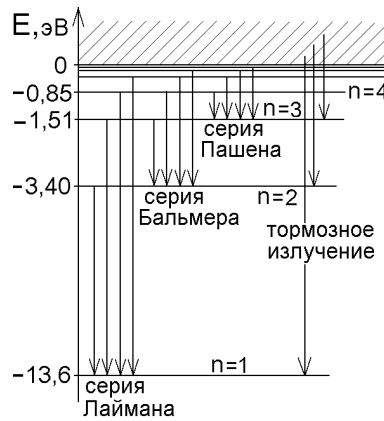


Рис.3.12

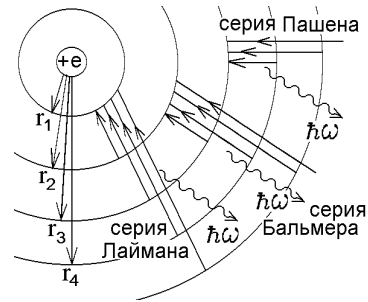


Рис.3.13

Спектр атома водорода может быть разделен на наблюдающиеся на опыте спектральные серии, соответствующие переходам электрона на определенный уровень энергии со всех лежащих выше возбужденных энергетических уровней (рис.3.12). Соответствующие переходы между боровскими орбитами показаны на рис.3.13:

серия Лаймана – переходы на основной уровень энергии  $n' \rightarrow n = 1$ ;

серия Лаймана – переходы в первое возбужденное состояние  $n' \rightarrow n = 2$  ;

серия Пашена – переходы  $n' \rightarrow n = 3$  ;

серия Брэкета – переходы  $n' \rightarrow n = 4$  ;

серия Пфунда – переходы  $n' \rightarrow n = 5$  ;

серия Хэмфри – переходы  $n' \rightarrow n = 6$  и т.д.

Вычисленные по формуле (3.25) длины волн спектральных серий водорода изображены на рис.3.14. Так как разрешенные уровни энергии расположены все более плотно с ростом главного квантового числа  $n$  (рис.3.12), то и линии спектральной серии располагаются все более часто с уменьшением длины волны и оканчиваются областью сплошного спектра тормозного излучения (заштрихованные участки на рис.3.14).

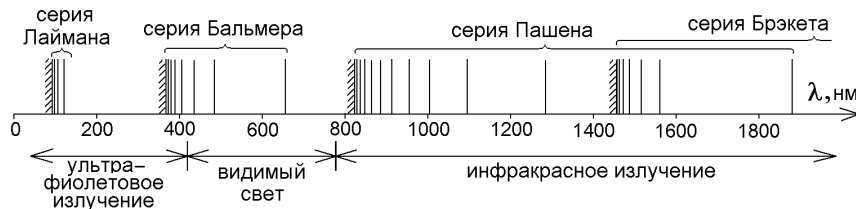


Рис.3.14

Как видно из этого рисунка, из-за большого промежутка между уровнями  $E_1$  и  $E_2$  серия Лаймана попадает в ультрафиолетовую область. Серия Пашена и перекрывающаяся с ней серия Брэкета и т.п. оказывается в инфракрасной области. Глаз увидит только три первые линии серии Бальмера с  $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 656$  нм (красный цвет),  $\lambda_{4 \rightarrow 2} = 486$  нм (бирюзовый цвет) и  $\lambda_{5 \rightarrow 2} = 434$  нм (темно-фиолетовый цвет). Поэтому свечение возбужденного водорода имеет розоватую окраску (смесь указанных цветов).

Замечание: при выводе формул (3.20) – (3.23) ядро атома считалось неподвижным. Если учесть конечность массы  $M$  ядра, то и ядро, и электрон будут вращаться вокруг общего центра масс системы. Полученная для энергии электрона формула (3.23) имеет тот же вид, но массу  $m$  электрона в ней следует заменить на приведенную массу  $\mu = mM/(m + M)$ . В этом случае длины волн спектральных линий будут зависеть от массы  $M$  ядра:

$$\lambda_{n' \rightarrow n} = \left(1 + \frac{m}{M}\right) \cdot R^{-1} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (3.26)$$

Водород существует в трех изотопных состояниях с одинаковым зарядом (+e) и разной массой ядра: водород ( $M = 1,673 \cdot 10^{-27}$  кг), дейтерий ( $M = 3,343 \cdot 10^{-27}$  кг) и тритий ( $M = 5,007 \cdot 10^{-27}$  кг). Согласно формуле

(3.26), наблюдаемые для них спектральные линии немного смещены друг относительно друга. Такое смещение линий излучения атомов разных изотопов называется изотопическим сдвигом. По относительной интенсивности каждой из смещенных линий можно определить процентный состав изотопов в возбужденном светящемся газе, не проводя химический анализ.

Отметим еще один важный факт. В боровской модели электрон вращается по  $n$ -й разрешенной орбите с угловой скоростью  $\omega_n = v_n/r_n$ , или, с

учетом формулы (3.21), 
$$\omega_n = \frac{k^2 m e^4}{\hbar^3 n^3}. \quad (3.27)$$

В классической теории электромагнетизма заряженная частица, вращаясь с угловой скоростью  $\omega$ , должна излучать волну с той же циклической частотой  $\omega$ . Но частоты излучений серий Лаймана, Бальмера, Пашена (формула (3.24)) совершенно не совпадают с угловой скоростью (3.27)!

И только при переходах между соседними уровнями энергий  $n' = n \rightarrow n-1$ , где  $n \gg 1$ , из формулы (3.24) находим:

$$\omega_{n \rightarrow n-1} = \frac{k^2 m e^4}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right) \approx \frac{k^2 m e^4}{2\hbar^3 n^2} \left( 1 + \frac{2}{n} - \dots - 1 \right) = \frac{k^2 m e^4}{\hbar^3 n^3}.$$

Получили классический результат: при  $n \gg 1$  частота излучения совпала с угловой скоростью вращения электрона. Кроме того, при  $n \gg 1$  дискретные разрешенные уровни энергии располагаются все плотнее, приближаясь к классической картине непрерывного спектра энергии (рис.3.7, 3.12).

Это позволило Н.Бору сформулировать следующий принцип соответствия: если квантовые числа велики ( $n \rightarrow \infty$ ), то начинают работать классические законы, т.е. результаты квантовой физики переходят в результаты классической физики.

*Вывод:* боровская планетарная модель правильно объясняет некоторые свойства атома – например, особенности спектров водородоподобных атомов, существование возбужденных состояний. Но попытки применить ее к объяснению спектров многоэлектронных атомов кончились неудачей. Кроме того, теория Бора не объяснила ряд особенностей спектра водорода, о которых мы еще не говорили. Например, дублетное расщепление каждой линии спектра (3.25) в две линии, т.е. наличие тонкой структуры и т.п.

Наконец, второй постулат Бора запрещает существование электрона между двумя разрешенными боровскими орбитами. Попытка Бора представить электрон как частицу, исчезающую в одной точке пространства (на одной боровской орбите) и мгновенно возникающую в другой точке при скачкообразном излучении фотона (телепортация) недопустима. Поэтому боровская полуклассическая модель атома противоречива в принципе.

## Квантовая теория микрочастицы

### 1. Функция состояния микрочастицы

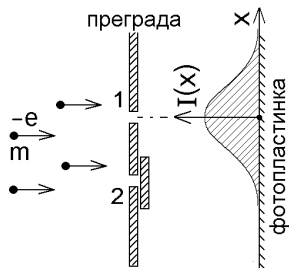


Рис.4.1.

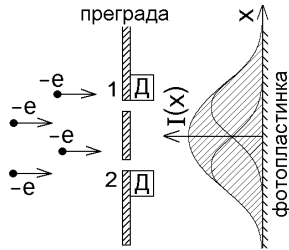


Рис.4.2

Получим более детальные выводы из наличия и корпускулярных, и волновых свойств у микрочастиц. Рассмотрим следующий мысленный опыт Р.Фейнмана, изображенный на рис.4.1 – 4.3.

Пусть электроны **по одному** подлетают к непрозрачной преграде с двумя узкими щелями-прорезями, и одна из щелей закрыта (рис.4.1). Точно известно, что электроны летят через единственную открытую щель, и интенсивность почернения  $I(x)$  расположенной сзади фотопластинки имеет вид единственного пика с центром напротив щели.

Такой же пик получится и напротив второй щели, если мы будем уверены, что электроны пролетают сквозь нее. Поэтому если установить детекторы Д, **точно определяющие щель, через которую летит каждый электрон**, то почернение фотопластинки должно быть суммой двух пиков (рис.4.2)

Но электроны обладают волновыми свойствами (§3 гл.2), а волны, проходящие через две щели, должны интерферировать. Т.е. **если за электронами не следить** и не определять, через какую именно щель пролетает каждый электрон, то на фотопластинке окажется интерференционная картина полос почернения (рис.4.3).

Поведение микрочастицы и конечный результат зависит от того, следим мы за частицей или нет!

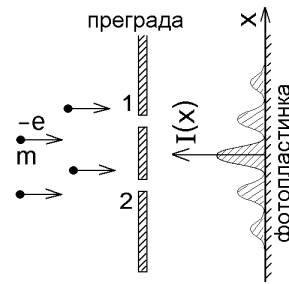


Рис.4.3

Дело в том, что любой *измерительный* прибор регистрирует информацию о каком-либо объекте, только **взаимодействуя с ним**. Например, детектор Д – это заряженный листочек электрометра, и по отклонению этого листочка регистрируется пролетающий электрон (рис.4.4). Но одновременно отклоняется и пролетающая частица!

Микрочастицы – настолько малые объекты, что любые физические изменения их положения или скорости любыми приборами или методами будут изменять движение частиц. Информация о положении и о скорости микрочастицы, т.е. о ее траектории, принципиально не подлежит измерению. Любая попытка получить эту информацию изменит траекторию микрочастицы.

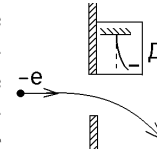


Рис.4.4

Так, определяя детекторами Д щель, через которую пролетает каждый электрон, мы изменяем состояние его движения и конечное распределение интенсивности на фотопластинке, как видно из рис.4.2 и 4.3.

В отличие от классической физики, где движение детерминировано, т.е. в любой момент времени можно определить точные значения таких динамических переменных, как координаты  $\vec{r}$ , скорость  $\vec{v}$ , импульс  $\vec{p}$ , энергию  $E$  и т.п., в квантовой теории это становится принципиально невозможным.

Если все динамические переменные для микрочастицы известны, то тем самым известна и ее классическая траектория, а тогда известна щель, через которую она пролетит в опыте на рис.4.2. Интерференционной картины (рис.4.3), наблюдаемой на опыте, мы при этом не получим.

Речь идет не об экспериментальных погрешностях измерения величин динамических переменных, а о принципиальной невозможности точного определения всех этих величин в один момент времени. Строго говоря, в квантовой теории определяется состояние движения микрочастицы, описываемое с помощью некоторой функции состояния  $\Psi$ .

Пусть состояние движения электрона, при котором он заведомо пролетает через щель 1 (или через щель 2) на рис.4.3, описывается функцией  $\Psi_1$  (или  $\Psi_2$ ). Чтобы произошла интерференция, волна должна одновременно пройти через обе щели. Поэтому состояние движения электрона, прошедшего через преграду и создающего на фотопластинке интерференционные полосы, должно быть суммой (смесью, суперпозицией) двух состояний электрона, соответствующих прохождению через щель 1 и щель 2:

$$\Psi \sim \Psi_1 + \Psi_2, \quad (4.1)$$

Только так можно объяснить интерференцию и наблюдаемые волновые свойства частиц. Поэтому функцию состояния  $\Psi$  называют также волновой функцией.

*Замечание:* нельзя говорить, что падающие электроны с вероятностью 50% пройдут через щель 1 и с вероятностью 50% – через щель 2. Это утверждение означает, что нам известно, что частица проходит через оп-

ределенную щель, хотя и не известно, какая именно частица. В результате получим картину на рис.4.2.

Формула (4.1) означает, что каждый электрон, оказавшийся за преградой, является смесью двух электронов: прошедшего через щель 1 и прошедшего через щель 2. Вообразите себе дом с двумя открытыми дверями, в котором находилась кошка. За кошкой не следили, и когда она выбежала из дома, то оказалась смесью двух кошек, выбежавших через разные двери. Это сравнение показывает, насколько различаются свойства и способы описания микрообъектов и классических объектов. Классическая кошка не проявляет волновых свойств, и, независимо от того следят за ней или нет, окажется кошкой, пробежавшей через единственную дверь.

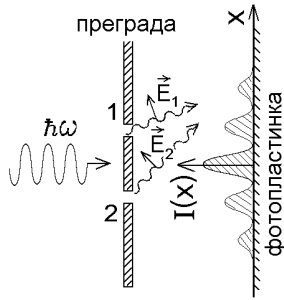


Рис.4.5

Те же рассуждения справедливы для **неделимых** квантов электромагнитного излучения – фотонов. Если источник излучения очень слаб, то фотоны подлетают к преграде со щелями по одному и не могут разделиться и одновременно пройти через обе щели (рис.4.5). Тем не менее, за преградой они оказываются суммой двух волн, характеризующихся напряженностями  $\vec{E}_1$  и  $\vec{E}_2$ , которые складываются и интерферируют в любой точке фотопластинки

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2. \quad (4.2)$$

На фотопластинке наблюдается освещенность, пропорциональная квадрату напряженности:

$$I(x) \sim |\vec{E}|^2.$$

Сравнивая формулы (4.1) и (4.2), видим, что наблюдаемой на опыте величиной должна быть не волновая функция  $\Psi$ , а квадрат ее модуля  $|\Psi|^2$ , пропорциональный освещенности или почернению фотопластинки, т.е. числу попавших в данную точку микрочастиц. Если электроны (рис.4.3) или фотоны (рис.4.5) подлетают по одному, то приходится ждать достаточно долго, чтобы преграду преодолело большое число частиц  $N$ , и интерференционные полосы оказались четкими.

Разделив число микрочастиц  $dN$ , попавших на участок фотопластинки с координатами от  $x$  до  $x + dx$ , на число частиц  $N$ , падавших на преграду, получим вероятность попадания частиц в пределы данного участка:  $dP = dN/N$ . Число  $dN$  пропорционально ширине  $dx$  участка и его освещенности (почернению). Поэтому можно придать волновой функции оп-

ределенный физический смысл, связывая ее с вероятностью обнаружения частиц:

$$d\mathcal{P} = |\Psi|^2 dx.$$

То же самое справедливо для микрочастицы, еще не попавшей на фотопластинку.

Если состояние движения частицы описывается волновой функцией  $\Psi(\vec{r}, t)$ , то вероятность ее обнаружения в пределах малого объема  $dV$  в момент времени  $t$  определяется формулой

$$d\mathcal{P} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (4.3)$$

Здесь  $\vec{r}$  — не координаты частицы, которые остаются принципиально неопределенными, а координаты участка пространства с объемом  $dV$ .

*Вывод:* чтобы объяснить корпускулярно-волновой дуализм, приходится считать единый микрообъект волна-частица «размазанным» в пространстве с плотностью вероятности  $|\Psi|^2$ .

Это не означает, что в пространстве размазывается сама частица. При попытке обнаружить ее частица будет найдена в какой-то точке, но в какой — неизвестно заранее. "Размазанной" в пространстве оказывается область, в которой частица с вероятностью (4.3) может быть обнаружена.

Вероятность того, что в данный момент времени  $t$  частица присутствует "где-то" равна 1. Поэтому, проинтегрировав выражение (4.3) по всему объему нашего мира, мы получим условие нормировки волновой функции:

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (4.4)$$

## 2. Принцип квантовой суперпозиции

Состояние движения микрочастицы задается только ее волновой функцией  $\Psi(\vec{r}, t)$ . Все остальные физические переменные  $f = \vec{r}, \vec{p}, E, \dots$  для частицы **принципиально не определены**. Но всегда можно произвести опыт и измерить значение любой переменной  $f$ . Это значение будет конкретным числом (если не учитывать погрешность измерения прибора).

Все определенные значения переменной  $f$ , которые может иметь частица и которые могут быть измерены на опыте, называются разрешенными.

Некоторые разрешенные значения  $f$  могут меняться непрерывно. В таких случаях говорят, что спектр разрешенных значений величины  $f$  **непрерывен**. Но во многих задачах разрешенные значения  $f$  могут быть только отдельными числами  $f_n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . В этом случае спектр разрешенных значений величины  $f$  **дискретен**.

*Пример:* энергия электрона может принимать только отрицательные дискретные значения  $E_n$ , если электрон находится в атоме водорода, и может быть любой положительной величиной, если электрон вылетел из атома и стал свободным (рис.3.7).

Дискретным спектром разрешенных значений энергии, импульса и т.п. обладает частица, совершающая финитное движение (в ограниченном объеме пространства (рис.4.6,а), а непрерывным спектром – частица, движущаяся в неограниченном пространстве (инфинитное движение, рис.4.6,б).

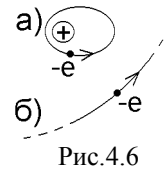


Рис.4.6

Если в процессе измерения мы определили некоторое конкретное разрешенное значение  $f_n$  для физической переменной  $f$ , то, возможно, мы изменили движение частицы. Теперь состояние ее движения описывается новой волновой функцией  $\Psi_n(\vec{r}, t)$ , соответствующей значению  $f_n$ . Нам известно, что в состоянии с волновой функцией  $\Psi_n$  физическая переменная  $f$ , описывающая частицу, равна  $f_n$ , и до измерения  $\Leftrightarrow$  после измерения процесс измерения величины  $f$  заведомо даст  $f = f_n$ .



Рис.4.7

Любой процесс измерения или взаимодействия может изменить состояние движения и волновую функцию микрочастицы (рис.4.7).

До измерения не известно, какое конкретное значение величины  $f$  будет измерено. Известно лишь то, что оно может оказаться любым из разрешенных значений  $f_n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , и движение частицы перейдет в состояние с волновой функцией  $\Psi_n$ . Это позволяет сформулировать основной постулат квантовой теории –

принцип квантовой суперпозиции:

любое состояние микрочастицы является суперпозицией (суммой) состояний, соответствующих всем разрешенным значениям любой из физических переменных  $f$ :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \Psi_n(\vec{r}, t), \quad (4.5)$$

где  $c_n$  – постоянные коэффициенты.

*Пример:* выражение (4.1) является частным случаем математической формулировки принципа квантовой суперпозиции (4.5). За преградой на рис.4.3 волновая функция электрона оказывается суперпозицией волновых функций электронов, прошедших и через щель 1, и через щель 2.

Коэффициенты  $c_n$  в выражении (4.5) могут быть комплексными, как и волновые функции, но смысл их очень прост. Величина  $\mathcal{P}_n = |c_n|^2$  – это вероятность того, что при измерении переменной  $f$  для микрочастицы, находящейся в состоянии с волновой функцией  $\Psi(\vec{r}, t)$ , будет получено разрешенное значение  $f = f_n$ . Естественно, что сумма вероятностей всех возможных результатов

$$\sum_n \mathcal{P}_n = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (4.6)$$

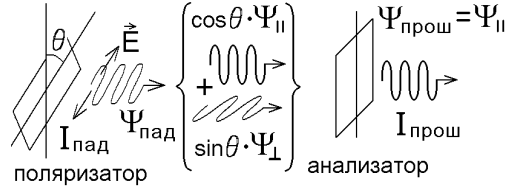


Рис.4.8

*Пример:* отдельные фотоны обладают всеми характеристиками электромагнитной волны. Поэтому фотоны, прошедшие через поляризатор, будут поляризованы в плоскости пропускания поляризатора. Далее эти фотоны

падают на другой поляризатор (анализатор), плоскость пропускания которого повернута на угол  $\theta$  относительно плоскости пропускания поляризатора (рис.4.8). Экспериментально установленный закон Малюса утверждает, что через анализатор пройдет только доля падающего света, равная

$$I_{\text{прошедш}} / I_{\text{падающ}} = \cos^2 \theta. \quad (4.7)$$

Но каждый отдельный падающий на анализатор фотон **неделим и не может быть пропущен частично**.

С точки зрения квантовой теории волновая функция падающего фотона является суперпозицией состояний:

$$\Psi_{\text{пад}} = \cos \theta \cdot \Psi_{\parallel} + \sin \theta \cdot \Psi_{\perp}. \quad (4.8)$$

Взаимодействие с анализатором переведет фотон либо в состояние с плоскостью поляризации, совпадающей с плоскостью пропускания анализатора (оно описывается волновой функцией  $\Psi_{\parallel}$ ), либо в состояние с перпендикулярной плоскостью поляризации (и с волновой функцией  $\Psi_{\perp}$ ). В состоянии  $\Psi_{\parallel}$  фотон **целиком** будет пропущен через анализатор, а в состоянии  $\Psi_{\perp}$  будет полностью поглощен.

Коэффициенты  $c_1 = \cos \theta$  и  $c_2 = \sin \theta$  в разложении (4.8) удовлетворяют условию (4.6). Вероятность того, что отдельный фотон перейдет в со-

стояние  $\Psi_{||}$  и будет пропущен анализатором  $\mathcal{P} = \cos^2 \theta$ . С вероятностью  $1 - \mathcal{P} = \sin^2 \theta$  падающий фотон будет поглощаться анализатором. При падении большого числа фотонов  $N_{\text{падающ}}$ , число фотонов, пропущенных через анализатор, определится вероятностью прохождения  $\mathcal{P}$ :

$$N_{\text{прошедш}} = N_{\text{падающ}} \cdot \cos^2 \theta,$$

и закон Малюса (4.7) будет выполнен.

*Замечание:* формулы (4.5) и (4.6) были записаны для дискретного спектра разрешенных значений величины  $f$ . Если этот спектр непрерывен, то в состоянии с определенным значением физической переменной  $f$  микрочастица описывается волновой функцией  $\Psi(f, \vec{r}, t)$ , а принцип квантовой суперпозиции запишется в виде:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int c(f) \Psi(f, \vec{r}, t) df, \quad (4.9)$$

где интегрирование проводится по всей области разрешенных значений  $f$ ,  $d\mathcal{P} = |c(f)|^2 df$  – это вероятность того, что при измерении переменная  $f$  имеет значение в интервале от  $f$  до  $f + df$ , и

$$\int |c(f)|^2 df = 1. \quad (4.10)$$

Принцип квантовой суперпозиции (4.5) основывается на том, что можно точно измерить значение одной из динамических переменных  $f$ . Но можно ли это сделать для двух переменных сразу? Например, одновременное определение и координат  $\vec{r}$ , и импульса  $\vec{p}$  электрона полностью задает его классическую траекторию. С одной стороны, такая траектория наблюдается в камере Вильсона, с ее помощью рассчитывают попадание электронов в необходимую точку кинескопа и т.п. С другой стороны, электрон не должен двигаться как точечная частица, а с плотностью вероятности  $|\Psi|^2$  одновременно обнаруживается в разных точках пространства.

Покажем далее, как это затруднение объясняется квантовой теорией.

### 3. Принцип неопределенности

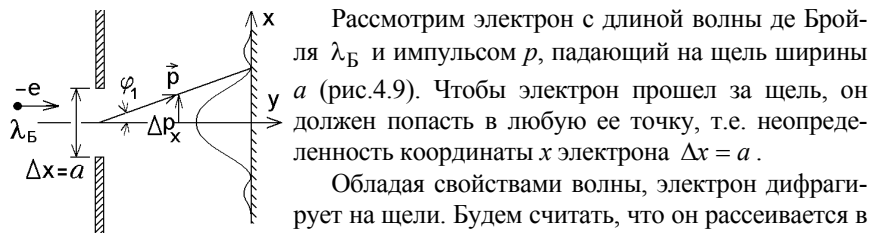


Рис.4.9

пределах центрального дифракционного максимума и приобретает неопределенность проекции импульса на поперечную ось  $x$ :  $\Delta p_x \sim p \sin \varphi_1$ , где  $\varphi_1$  – угол, соответствующий первому дифракционному минимуму, определяемому условием

$$a \cdot \sin \varphi_1 = 1 \cdot \lambda_B. \quad (4.11)$$

Из формул (4.11) и (2.8) находим:

$$\Delta p_x \sim p \cdot \frac{\lambda_B}{a} = \frac{2\pi \hbar}{a} \quad \text{или} \quad \Delta p_x \cdot \Delta x \sim 2\pi \hbar.$$

Это – качественный расчет, но он приводит к важному результату. Чтобы точнее определить координату падающего электрона, начнем уменьшать ширину щели. При этом неопределенность соответствующей проекции импульса начнет возрастать (электрон может попасть в любую точку центрального дифракционного максимума, который будет расширяться).

**Вывод:** координату  $x$  и проекцию импульса  $p_x$  электрона нельзя определить одновременно. Попытка уменьшить неопределенность одной переменной приведет к увеличению неопределенности другой переменной. Это – следствие корпускулярно-волнового дуализма.

Физические переменные, которые нельзя определить или измерить одновременно называются сопряженными. К ним относятся:  $x$  и  $p_x$ ;  $y$  и  $p_y$ ;  $z$  и  $p_z$ ;  $\varphi$  (угол поворота вокруг некоторой оси) и  $L$  (проекция момента импульса на эту ось).

Неопределенности сопряженных величин не связаны с погрешностями приборов или методов измерения.

Вернер Гейзенберг (1927 г.) назвал неопределенностью любой динамической переменной  $f$  ее среднеквадратичное отклонение от среднего значения:

$$\Delta f = \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle}. \quad (4.12)$$

Средние величины вычисляются с помощью вероятности (4.3), т.е.  $\langle f \rangle = \int f |\Psi|^2 dV / \int |\Psi|^2 dV$ . Тем самым неопределенность любой динамической переменной связана только с состоянием движения микрочастицы и никак не связана с погрешностью измерений.

С помощью (4.12) Гейзенберг вывел соотношения неопределенностей для любой пары сопряженных физических переменных:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}; \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}; \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}; \quad \Delta \varphi \cdot \Delta L \geq \frac{\hbar}{2}; \dots \quad (4.13)$$

Эти соотношения и составляют суть принципа неопределенности Гейзенберга:

ни в одном эксперименте, никакими идеальными измерительными приборами нельзя **одновременно** измерить точные значения двух сопряженных переменных для одного и того же микрообъекта. Нельзя даже предположить, что одновременно известны величины двух сопряженных переменных – например координаты  $x$  и проекции импульса  $p_x$  – это приведет к противоречию.

По этой причине функцию состояния (4.1) микрочастицы можно записать либо как функцию координат  $\Psi(\vec{r}, t)$  (это – координатное представление волновой функции, которое мы будем использовать в дальнейшем), либо как функцию импульсов (импульсное представление).

Можно, однако, предложить опыт, в котором одна из сопряженных переменных измеряется точно. Неопределенность второй переменной при этом, согласно (4.13), возрастет до бесконечности, и о ее величине нельзя будет сказать ничего.

*Пример:* координату электрона зафиксировали с предельной точностью ( $\Delta x \rightarrow 0$ ) в некоторой точке. Тогда совершенно неизвестно, с каким импульсом электрон пролетел через эту точку ( $\Delta p_x \rightarrow \infty$ ). Если же точно определить импульс, то неизвестно, в какой точке пространства пролетает электрон с этим импульсом.

Вывод, следующий из последнего примера, известен как принцип дополнителности, сформулированный Н.Бором в 1927 г.:

получение информации об одних свойствах микрочастицы, об одних ее физических величинах приводит к потере информации о других ее свойствах, о других сопряженных (или дополнительных) величинах.

Оценим неопределенности координат и импульсов частиц, используемых в технических устройствах. Пусть электрон, ускоренный разностью потенциалов  $U = 100$  В и обязанный по классическим представлениям обладать импульсом  $p = \sqrt{2meU} = 5,4 \cdot 10^{-24}$  кг·м/с, имеет совсем заметную неопределенность импульса  $\Delta p \sim 10^{-6} \cdot p$ . Тогда неопределенность его координаты

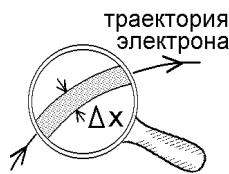


Рис.4.10

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{2\Delta p} \sim 0,01 \text{ мм. Это – поперечный размер траектории электрона (рис.4.10). С точки зрения технических приложений такая "траектория" выглядит чрезвычайно тонкой линией, и ее конечную шири-$$

торию электрона (рис.4.10). С точки зрения технических приложений такая "траектория" выглядит чрезвычайно тонкой линией, и ее конечную шири-

ну можно не учитывать, считая электрон классической частицей. Другое дело – изделия микроэлектроники или нанотехнологий, где размер устройства сравним с  $\Delta x$ , и электрон надо рассматривать только как квантовый, "размазанный" в пространстве объект.

Соотношение неопределенностей можно записать и для энергии и времени:

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar, \quad (4.14)$$

но в нерелятивистской теории оно имеет другую интерпретацию в отличие от соотношений неопределенности (4.13) для прочих сопряженных динамических переменных. Речь не может идти о неопределенности  $E$  в данный момент времени (в (4.14) входит интервал времени  $\Delta t$ ). Поэтому соотношение (4.14) рассматривают как принципиальную невозможность точного определения энергии микрочастицы ( $\Delta E \rightarrow 0$ ) за конечный интервал времени  $\Delta t$ . Энергия будет известна только с неопределенностью  $\Delta E \geq \hbar/\Delta t$ .

Можно рассматривать эволюцию, т.е. изменение состояния частицы или любой другой квантовой системы со временем  $t$ . Тогда величина  $\Delta E$  в формуле (4.14) будет неопределенностью значения энергии, которая возникает за время эволюции  $\Delta t$ .

Соотношения неопределенностей (4.13), (4.14) имеют вид неравенств и могут быть использованы только для оценки, а не для точных вычислений. Тем не менее, они позволяют сделать следующие важные заключения.

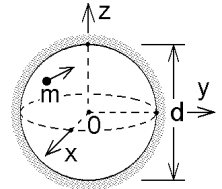


Рис.4.11

1) Пусть движение микрочастицы с массой  $m$  ограничено участком пространства с непрозрачными стенками (такой участок, изображенный на рис.4.11, называется потенциальным ящиком). Так как частица заведомо находится внутри данной области, то неопределенности ее координат не превышают поперечного размера потенциального ящика:  $\Delta x, \Delta y, \Delta z \leq d$ . Поэтому, согласно (4.13),

$$(\Delta p_x)_{\min} = (\Delta p_y)_{\min} = (\Delta p_z)_{\min} \approx \frac{\hbar}{2(\Delta z)_{\max}} = \frac{\hbar}{2d},$$

а кинетическая энергия  $K = p^2/2m$  частицы не может быть меньше величины

$$K_{\min} = \frac{(\Delta p_x)^2 + (\Delta p_y)^2 + (\Delta p_z)^2}{2m} \approx \frac{3\hbar^2}{8md^2}.$$

При уменьшении размеров потенциального ящика наименьшая разрешенная энергия находящейся в нем частицы должна возрастать!

По этой причине **электрон не может упасть на ядро атома или находиться внутри ядра**. Его кинетическая энергия будет возрастать быстрее

потенциальной. Суммарная энергия  $E = K + U \geq \frac{3\hbar^2}{8m d^2} - \frac{k Z e^2}{d}$  окажется

положительной, и электрон обязан покинуть ядро.

2) Среднее время жизни электрона в возбужденном нестабильном состоянии атома  $\Delta t \sim 10^{-8} \text{ с}$ . Это – неопределенность времени, так как невозможно указать точный момент времени, когда электрон переходит в

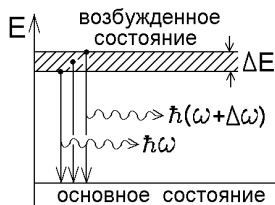


Рис.4.12

основное состояние. В соответствии с (4.14) все уровни энергии возбужденных состояний "размыты" в полосы ширины  $\Delta E \sim \hbar/\Delta t$ . Фотоны, излучаемые при идентичных переходах в основное состояние (рис.4.12), могут иметь разную частоту. Неопределенность частоты

$$\Delta\omega = \Delta E/\hbar \sim 1/\Delta t \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$$

очень мала по сравнению с частотой, на-

пример, видимого света  $\omega \approx 10^{15} \div 10^{16} \text{ с}^{-1}$ .

Все спектральные линии будут размыты в полосы ширины

$$\Delta\lambda = \left| \Delta \left( \frac{2\pi c}{\omega} \right) \right| = \frac{2\pi c}{\omega^2} \Delta\omega \sim \frac{\lambda^2}{2\pi c} \cdot \frac{1}{\Delta t} \ll \lambda.$$

Эта ширина называется естественной шириной спектральной линии и не может быть уменьшена ни одним спектрографом, даже если его разрешающая способность идеальна.

Ширина основного уровня энергии  $\Delta E \rightarrow 0$ , так как время нахождения на нем электрона  $\Delta t \rightarrow \infty$ .

3) Соотношение (4.14) говорит о том, что энергия микрочастицы может без всяких на то причин меняться на величину  $\Delta E$ . Энергия  $\Delta E$  уносится виртуальными частицами или квантами, которые спустя время  $\Delta t \sim \hbar/(2\Delta E)$  обязаны исчезнуть, быть поглощенными либо первоначальной частицей, либо другими частицами системы.

Любая микрочастица окружена "облаком" непрерывно испускаемых и поглощаемых виртуальных частиц, которое мы называем полем.

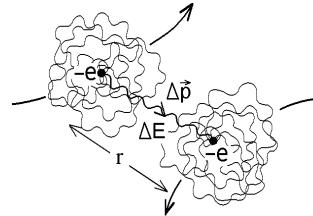


Рис.4.13

Электроны и другие частицы с электрическим зарядом окружены "облаком" виртуальных фотонов, образующих электромагнитное поле (рис.4.13). Взаимодействие на расстоянии посредством поля происходит при обмене виртуальным фотоном, переносящим энергию  $\Delta E$  и импульс  $\Delta \vec{p}$  от одной заряженной частицы к другой (электрический заряд фотоны не переносят).

Все физические поля имеют квантовую природу. Если формально устремить  $\hbar \rightarrow 0$ , то  $\lambda_B \rightarrow 0$ , и частицы потеряют волновые свойства, станут классическими с определенными траекториями и определенными динамическими переменными  $\vec{r}, \vec{p}, E$ . Но при этом исчезнут все поля, и мы получим мир классических, взаимодействующих только при непосредственных столкновениях частиц. Мир превратится в идеальный газ.

Заметим, что переход  $\hbar \rightarrow 0$  совершается формально. Таким же формальным переходом  $c \rightarrow \infty$  формулы релятивистской механики превращаются в формулы классической механики Ньютона, но это не означает, что скорость света  $c$  бесконечна.

Закон сохранения энергии-импульса надо применять к системе частица-поле. Строго говоря, нельзя рассматривать движение частиц без учета влияния создаваемых ими полей, чем занимается квантовая теория поля.

4) Считая, что энергия виртуальной частицы-переносчика взаимодействия ограничена энергией покоя  $\Delta E \geq mc^2$ , а ее скорость ограничена скоростью света  $v \leq c$ , можно **оценить радиус взаимодействия**  $r_{вз}$ . Это предельное расстояние  $r$ , на которое может удалиться виртуальная частица за время  $\Delta t$  (см. рис.4.13):

$$r \approx c\Delta t \approx \frac{c\hbar}{2\Delta E} \leq r_{вз} = \frac{\hbar}{2mc}. \quad (4.15)$$

Масса покоя фотона  $m_\phi = 0$ , и радиус действия электромагнитного поля сколь угодно велик. А переносчики слабого взаимодействия – W- и Z-бозоны – имеют массу  $m \approx 1,6 \cdot 10^{-25}$  кг. Поэтому слабое взаимодействие, ответственное за ядерные распады, происходит, согласно формуле (4.15), только при сближении взаимодействующих частиц на расстояние  $r < r_{вз} \sim 10^{-18}$  м (это меньше размера атомного ядра).

5) Эйнштейн, Подольский и Розен предложили в 1935 г. следующий остроумный эксперимент. Одновременно измерить координату и импульс одной микрочастицы нельзя. Но рассмотрим **покоящуюся** частицу  $M$ , ко-

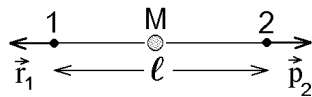


Рис.4.14

торая распадается в две частицы, разлетающиеся на столь большое расстояние  $l$  друг от друга, что взаимодействие между ними практически отсутствует (рис.4.14). Для первой частицы проведем измерение точного значения координаты  $\vec{r}_1$ , а для другой части-

цы – измерение точного значения импульса  $\vec{p}_2$ . Из закона сохранения импульса следует, что  $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$ . Тем самым точно определены и координата  $\vec{r}_1$ , и импульс  $\vec{p}_1$  первой частицы, что запрещено принципом неопределенности.

Отсюда следует, что разлетающиеся частицы нельзя рассматривать как независимые, даже если они разлетелись на большое расстояние. Они образуют одну квантовую систему. **Квантовая система неделима, не может быть разбита на не воздействующие друг на друга части, и как целое описывается одной волновой функцией  $\Psi$** . Результаты измерений, проводимых над частицами в разных частях одной и той же квантовой системы, зависят друг от друга. Такая зависимость называется квантовыми корреляциями. Измерение импульса  $\vec{p}_2$  должно так повлиять на результат измерения координаты  $\vec{r}_1$ , что соотношение неопределенностей останется ненарушенным.

Строго говоря, речь здесь идет не об отдельной системе из двух разлетающихся частиц, а о системе из частиц и измеряющих приборов. Процесс измерения в одной точке меняет состояние всей квантовой системы без участия каких-то материальных частиц, переносящих взаимодействие со сверхсветовой скоростью.

В классической физике мы привыкли к **локальному** характеру всех взаимодействий (принцип близкодействия) – все изменения движения должны передаваться от частицы к частице с конечной скоростью, не превышающей скорость света  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с. В квантовой физике от этого принципа иногда приходится отказаться.

В микроскопической квантовой системе, такой как атом, этот отказ не приводит к замешательству. Расстояние между ядром и электроном  $d \sim 10^{-10}$  м настолько мало, что передача взаимодействия виртуальными фотонами с конечной скоростью  $c$  происходит за неизмеримо малое время  $t = d/c \sim 10^{-18}$  с.

Однако выяснилось, что **размер квантовой системы может быть сколь угодно велик**. На рис. 4.14 это расстояние  $l$  между разлетевшимися

частицами. Квантовые корреляции означают, что результаты **одновременных** измерений в разных точках квантовой системы на удалении  $l$  друг от друга не независимы, а связаны друг с другом. Квантовая теория допускает дальнодействие.

Существование квантовых корреляций было доказано в начале 70-х годов XX века в экспериментах с поляризованными фотонами. Идея такого эксперимента изображена на рис.4.15.

В возбужденных атомах кальция электрон последовательно переходит с уровня энергии  $E_3$  на уровень энергии  $E_2$ , а затем на уровень энергии  $E_1$ . При этом практически одновременно испускаются два фотона с энергиями  $\hbar\omega_1 = E_3 - E_2$  и  $\hbar\omega_2 = E_2 - E_1$ . Полный момент импульса атома Ca в процессе двух переходов не изменяется, и система из двух испущенных фотонов имеет суммарный момент импульса, равный нулю. Разлетаться эти фотоны могут в разные стороны, но в случае линейной поляризации **плоскости поляризации обоих фотонов в момент испускания должны совпадать**.

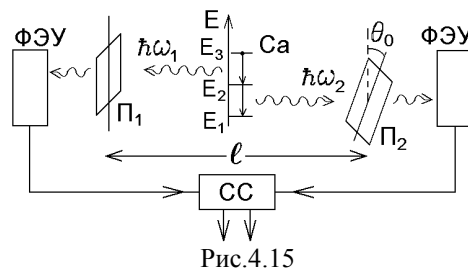


Рис.4.15

Сигналы от фотонов с частотой  $\omega_1$  и частотой  $\omega_2$ , прошедших соответственно через поляризаторы  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ , усиливаются фотодетекторными умножителями (ФЭУ) и сравниваются в электронной схеме совпадений (СС), чтобы быть уверенными, что это сигналы от двух фото-

нов, испущенных одним атомом одновременно (рис.4.15).

Разные атомы Ca испускают пары фотонов, поляризованные под разными углами  $\theta$  к плоскости  $\Pi_1$ . Процесс пропускания фотона через поляризатор  $\Pi_1$  **случаен**, как обсуждалось в §2 (рис.4.8), и вероятность его прохождения  $\mathcal{P}_1 = \langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$ .

То же можно сказать и о вероятности прохождения второго фотона через поляризатор  $\Pi_2$ , повернутый на угол  $\theta_0$ :  $\mathcal{P}_2 = \langle \cos^2 (\theta + \theta_0) \rangle = 1/2$ . Поэтому, если разлетающиеся фотоны независимы, то вероятность их одновременного прохождения через оба поляризатора, т.е. вероятность срабатывания схемы совпадения  $\mathcal{P} = \mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{P}_2 = 1/4$ . Она одинакова при любом угле  $\theta_0$  между плоскостями пропускания поляризаторов  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  (рис.4.15).

Однако результаты измерений оказываются другими. Фотоны "помнят" об условии первоначального совпадения их плоскостей поляризации. Поэтому условная вероятность срабатывания схемы совпадения  $\mathcal{P} = \langle \cos^2 \theta \cdot \cos^2 (\theta + \theta_0) \rangle$  зависит от угла  $\theta_0$  (усреднение здесь производится по всем возможным углам  $\theta$ ). Вероятность прохождения фотона через поляризатор  $\Pi_1$  зависит от вероятности **одновременного** прохождения другого фотона через поляризатор  $\Pi_2$ , хотя эти поляризаторы находятся на большом удалении  $l$  (в опытах было  $l \sim 10 \div 20$  м)!

Квантовые корреляции дают возможность создания технических устройств, работающих на отдельных атомах, например – квантовых компьютеров.

#### 4. Волновая функция свободной микрочастицы

Корпускулярные и волновые свойства фотона и микрочастицы аналогичны, как следует из многочисленных опытов, описанных в гл.3.

Фотону с энергией  $\hbar\omega$ , летящему вдоль оси  $x$  можно сопоставить волновую функцию плоской монохроматической электромагнитной волны, распространяющейся вдоль оси  $x$ :  $E(x, t) = E_0 \cos(\omega t - kx)$ , где  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число, а величина  $E$  является напряженностью электрического поля волны.

Запишем эту функцию в комплексном виде:

$$E(x, t) = E_0 e^{-i(\omega t - kx)},$$

и заменим частоту и длину волны фотона на частоту и длину волны де Бройля (2.7). Получим волновую функцию

$$\Psi(x, t) = A e^{-i(\omega_b t - 2\pi x/\lambda_b)} = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (4.16)$$

свободной микрочастицы с энергией  $E$  и импульсом  $p$ , летящей вдоль оси  $x$ , где  $A$  – некоторая постоянная.

Если частица движется в произвольном направлении, то ее волновая функция

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})} \quad (4.17)$$

То, что волновая функция (4.16) или (4.17) комплексна, не должно нас беспокоить, так как физический смысл имеет действительная плотность вероятности (4.3), т.е. действительный квадрат модуля функции

$$d\mathcal{P}/dV = |\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = |A|^2 = \text{const}. \quad (4.18)$$

Найденная вероятность (4.18) обнаружения частицы **одинакова во всех точках пространства** в полном соответствии с соотношениями не-

определенности (4.13). Мы приписали частице определенный импульс и неопределенность ее координат  $\Delta x \sim \hbar/(2 \cdot \Delta p) \rightarrow \infty$  при  $\Delta p \rightarrow 0$ . Кроме того, фазовая скорость плоской волны (4.16), вычисляемая для релятивистской частицы по формуле

$$v_{\text{фаз}} = \frac{dx}{dt} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2 / \sqrt{1-v^2/c^2}}{mv / \sqrt{1-v^2/c^2}} = \frac{c^2}{v},$$

превышает скорость света  $c$ , т.е. не сопоставима с истинной скоростью частицы  $v$ .

Реальная свободная **микрочастица** – более сложный объект, чем плоская монохроматическая волна де Бройля. Описывая с помощью волны де Бройля ее волновые свойства, мы теряем информацию о корпускулярных свойствах.

Попытаемся описать свободную частицу с импульсом  $p_0$  с помощью волнового пакета, т.е. совокупности плоских волн де Бройля со всеми возможными импульсами от  $p_0 - \Delta p/2$  до  $p_0 + \Delta p/2$  (частица имеет неопределенность импульса  $\Delta p$ ). Волновая функция пакета получается сложением по правилу (4.9) волновых функций (4.16) отдельных волн:

$$\Psi(x, t) = \int_{p_0 - \Delta p/2}^{p_0 + \Delta p/2} A(p) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} dp. \quad (4.19)$$

Такой пакет имеет конечный размер. Действительно, проинтегрируем выражение (4.19) в случае  $A(p) = C = \text{const}$ . Если  $\Delta p$  мало, то зависящую от импульса энергию частицы можно записать как сумму двух первых слагаемых ряда Тейлора  $E(p) = E(p_0) + (dE/dp)|_{p=p_0} (p - p_0)$ . Подставляя это разложение в (4.19) и

вводя новые переменные  $\alpha = \left( \frac{dE}{dp} \right)_{p_0} \cdot t - x$ ,  $\xi = p - p_0$ , получим

$$\Psi(x, t) = C e^{-\frac{i}{\hbar}(E(p_0)t - p_0 x)} \int_{-\Delta p/2}^{\Delta p/2} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha \xi} d\xi = \underbrace{\frac{2C\hbar}{\alpha} \sin\left(\frac{\alpha \Delta p}{2\hbar}\right)}_{\text{амплитуда}} \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}(E(p_0)t - p_0 x)}}_{\text{быстроосциллирующий множитель}}.$$

Плотность вероятности оказывается равной квадрату амплитуды этого выражения:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \left| \frac{2C\hbar}{\alpha} \sin\left(\frac{\alpha \Delta p}{2\hbar}\right) \right|^2. \quad (4.20)$$

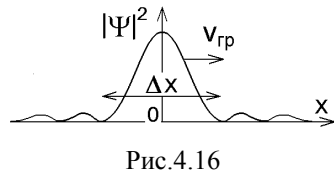


Рис.4.16

Ее зависимость от  $x$  в момент  $t = 0$  изображена на рис.4.16. Наибольшее значение  $|\Psi|^2$  достигается в

точке, для которой  $\alpha = \left( \frac{dE}{dp} \right)_{p_0} \cdot t - x = 0$ . Эта точка,

т.е. место, где вероятность обнаружения частицы максимальна, перемещается

вдоль оси  $x$  со скоростью  $v_{гр} = (dx/dt)|_{\alpha=0} = (dE/dp)|_{p_0}$ . Из формул (2.6) следует,

что мы получили групповую скорость волнового пакета, определяемую для волны де Бройля соотношением

$$v_{гр} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d\omega_B}{d(2\pi/\lambda_B)} = \frac{dE}{dp}.$$

Для свободной нерелятивистской частицы  $E = p^2/2m$ , и  $v_{гр} = p_0/m = v_0$  – скорость классической частицы с импульсом  $p_0$ .

Размер микрочастицы, т.е. неопределенность ее координаты  $\Delta x$  можно сопоставить с шириной центрального пика на рис.4.16. Его границы соответствуют при  $t = 0$  условию  $\sin \frac{\Delta x \Delta p}{4\hbar} = 0$ , откуда  $\Delta x = \frac{4\pi\hbar}{\Delta p}$  (сравните с соотношением неопределенности (4.13)).

Кажется, что микрочастицу можно представить как пакет волн де Бройля с волновой функцией (4.19), который занимает в пространстве конечный объем с размером  $\Delta x$  и движется со скоростью классической частицы  $v_0 = p_0/m$ . На рис.4.17 этот пакет изображен

как "облако" плотности вероятности обнаружения частицы  $|\Psi|^2$ , перемещающееся вдоль оси  $x$ .

Однако немедленно следует возражение сделанному предположению. Волны де Бройля с разностью импульсов  $\Delta p$  имеют разность скоростей  $\Delta v \approx \Delta p/m$ .

**Волновой пакет должен расплываться со временем.**

Это аналогично явлению дисперсии электромагнитных волн. Пусть начальный размер волнового пакета-электрона  $\Delta x_0 \sim 10^{-16}$  м. Тогда

$\Delta v \sim \frac{\Delta p}{m} = \frac{4\pi\hbar}{m\Delta x_0}$ , и спустя время  $t = 1$  с он расплывется до размера

$$\Delta x \sim \Delta x_0 + \Delta v t \sim \frac{4\pi\hbar}{m\Delta x_0} t \approx 10^{10} \text{ км!}$$

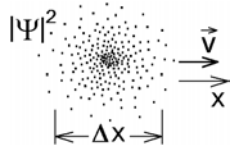


Рис.4.17

Здесь опять проявляется корпускулярно-волновой дуализм. При учете волновых свойств (волнового пакета) не удастся удовлетворительно описать корпускулярные свойства частицы. Квадрат модуля волновой функции  $|\Psi|^2$  нельзя рассматривать как **плотность** частицы. Величина  $|\Psi|^2$  будет только **плотностью вероятности ее обнаружения** в данной точке пространства в данный момент времени. Для нахождения этой вероятности необходимо получить общее уравнение, определяющее зависимость  $\Psi$  от координат и времени.

### 5. Нестационарное уравнение Шредингера

Состояние свободной микрочастицы, движущейся вдоль оси  $x$  с определенным значением энергии  $E$  и импульса  $p$ , описывается плоской волной де Бройля (4.16). Вычисляя производные от функции (4.16), находим:

$$E = \frac{i\hbar}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad p = -\frac{i\hbar}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \quad p^2 = -\frac{\hbar^2}{\Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}, \quad \text{где } \Psi(x, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}. \quad (4.21)$$

Любое другое состояние частицы можно в соответствии с принципом квантовой суперпозиции (4.5) или (4.9) представить в виде суммы состояний со всеми разрешенными импульсами:

$$\Psi(x, t) = \sum_n A_n e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n t - p_n x)} \quad (\text{в случае дискретного спектра}), \quad (4.22)$$

$$\Psi(x, t) = \int_0^\infty A(p) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} dp \quad (\text{в случае непрерывного спектра}). \quad (4.23)$$

Но уравнение квантовой теории, позволяющее найти волновую функцию, должно иметь одинаковую форму для любых состояний (4.21) – (4.23). Если полная энергия  $E$  **нерелятивистской** частицы определена, то она будет суммой потенциальной энергии  $U(x)$  и кинетической энергии  $K = mv^2/2 = p^2/(2m)$ :

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x). \quad (4.24)$$

Подставляя соотношения (4.21) в формулу (4.24), приходим к дифференциальному уравнению

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x) \Psi}. \quad (4.25)$$

Оно называется нестационарным уравнением Шредингера и было предложено Э.Шредингером в 1927 г. для описания волновых свойств микро-частиц.

Реальная частица движется в трехмерном пространстве, и для ее описания надо использовать волны де Бройля (4.17). Тогда  $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 =$

$$= -\hbar^2 \Delta \Psi / \Psi, \text{ где } \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \text{дифференциальный оператор Лап-}$$

ласа, и после подстановки в (4.24) получим нестационарное уравнение Шредингера в виде:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(\vec{r}) \Psi}. \quad (4.26)$$

Это уравнение комплексно. Его решение, т.е. волновая функция  $\Psi(\vec{r}, t)$ , описывающая поведение микрочастицы с массой  $m$  во внешнем поле, также может быть комплексной. Для решения дифференциальных уравнений (4.26) или (4.25) необходимо задать начальное и граничные условия для функции  $\Psi(\vec{r}, t)$ .

Решив нестационарное уравнение Шредингера, можно найти зависимость волновой функции от времени, т.е. **определить эволюцию квантовой системы со временем**. Найдем эту зависимость для физически наблюдаемой плотности вероятности обнаружения микрочастицы  $\rho_B = |\Psi|^2$ . Умножим уравнение (4.26) на  $\Psi^*$ , а комплексно сопряженное уравнение (4.26) – на  $\Psi$ , и вычтем одно уравнение из другого:

$$i\hbar \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \left( -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*).$$

Так как  $\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$ , где  $\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}$ , то правую часть последнего уравнения можно преобразовать с помощью правила вычисления производной от произведения двух функций:

$$\Psi^* \Delta \Psi = \vec{\nabla} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi) - (\vec{\nabla} \Psi^*) (\vec{\nabla} \Psi); \quad \Psi \Delta \Psi^* = \vec{\nabla} (\Psi \vec{\nabla} \Psi^*) - (\vec{\nabla} \Psi) (\vec{\nabla} \Psi^*).$$

$$\text{Тогда} \quad \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi = \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla} (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*).$$

Полученное уравнение аналогично уравнению непрерывности электрического заряда

$$\boxed{\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_B = 0}. \quad (4.27)$$

Как заряд перетекает в пространстве, создавая электрический ток, так и "облако" плотности вероятности  $\rho_B = |\Psi|^2$  будет перемещаться в пространстве (рис.4.17), создавая плотность потока вероятности

$$\vec{j}_B = -\frac{i\hbar}{2m} \left( \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right). \quad (4.28)$$

*Пример:* подставив в (4.28) волновую функцию свободной частицы (4.16) или (4.17) нетрудно получить

$$\vec{j}_B = \frac{\vec{p}}{m} |\Psi|^2 = \rho_B \vec{v}. \quad (4.29)$$

Плотность вероятности перемещается в пространстве со скоростью частицы  $\vec{v}$ .

*Замечание:* если функция  $\Psi$  описывает частицу с зарядом  $q$ , то величины  $\rho = q \rho_B$  и  $\vec{j} = q \vec{j}_B$  будут плотностью заряда и плотностью электрического тока, созданного движением частицы.

## 6. Стационарное уравнение Шредингера

Часто встречаются системы, в которых частица находится в состоянии с определенной энергией  $E$  (например – электрон в атоме и т.п.). Такие состояния называются стационарными. В случае стационарных состояний уравнение (4.26) допускает разделение переменных:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(t) \cdot \psi(\vec{r}). \quad (4.30)$$

Подставляя (4.30) в уравнение (4.26) и разделив обе части на произведение  $\varphi \cdot \psi$ , получим:

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m\psi(\vec{r})} \Delta\psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) = \text{const}. \quad (4.31)$$

Левая и правая части уравнения (4.31) являются **независимыми функциями разных переменных  $t$  и  $\vec{r}$** . Они равны между собой только тогда, когда равны некоторой константе, которую легко определить, подставив связь (4.30) в первое из соотношений (4.21):

$$\frac{i\hbar}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = \text{const} = E, \text{ откуда } \frac{d\varphi}{\varphi} = -\frac{i}{\hbar} E dt \text{ и } \varphi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t}. \quad (4.32)$$

Из формул (4.30) – (4.32) следует, что в стационарном состоянии с определенным значением энергии  $E$  зависимость волновой функции микрочастицы от времени учитывается экспоненциальным множителем:

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(\vec{r}). \quad (4.33)$$

Плотность вероятности обнаружения частицы в стационарном состоянии, как следует из (4.33), не зависит от времени:

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \left| e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(\vec{r}) \right|^2 = |\psi(\vec{r})|^2.$$

Волновая функция  $\psi(\vec{r})$ , зависящая только от координат, является решением стационарного уравнения Шредингера.

$$\Delta\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = 0. \quad (4.34)$$

В случае одномерного движения вдоль оси  $x$  стационарное уравнение Шредингера приобретает вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x))\psi(x) = 0. \quad (4.35)$$

Поле  $U(\vec{r})$ , в котором находится частица, считается известным. Уравнение Шредингера (4.34) или (4.35) позволяет найти и волновую функцию  $\psi$  частицы в заданном поле, и все разрешенные значения ее полной энергии  $E$ . Для этого при решении дифференциального уравнения Шредингера **обязательно надо задать граничные условия** для функции  $\psi$  или для плотности вероятности обнаружения частицы  $|\psi|^2$ . И вероятность  $|\psi|^2$ , и волновая функция  $\psi$  **должны меняться плавно, без скачков**.

*Замечание:* уравнения (4.34) и (4.35) вещественны, поэтому пространственная часть  $\psi(\vec{r})$  волновой функции, определяемая стационарным уравнением Шредингера, может быть вещественной. Она определена с точностью до несущественного фазового множителя  $\psi(\vec{r}) \rightarrow e^{i\alpha}\psi(\vec{r})$ , где  $\alpha$  – вещественно. Действительно, физический смысл имеет плотность вероятности обнаружения частицы  $|\psi|^2$ , куда фазовый множитель не входит, так как  $|e^{i\alpha}|^2 = (e^{i\alpha})^* e^{i\alpha} = 1$ .

## 7. Уравнение Клейна-Гордона-Фока для релятивистской частицы

Уравнение Шредингера описывает нерелятивистскую микрочастицу. Чтобы получить уравнение для волновой функции релятивистской частицы, воспользуемся релятивистской связью энергии и импульса

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 - \vec{p}^2 = m^2 c^2, \quad (4.36)$$

и подставим в нее выражения для квадрата энергии и импульса, полученные с помощью производных из волновой функции (4.17) и аналогичные выражениям (4.21):

$$E^2 = -\frac{\hbar^2}{\Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}, \quad p^2 = -\frac{\hbar^2}{\Psi} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right).$$

Приходим к дифференциальному уравнению Клейна-Гордона-Фока, аналогичному уравнению Шредингера, но описывающему волновую функцию **свободной релятивистской** частицы:

$$\left( \hbar^2 \square + m^2 c^2 \right) \Psi(\vec{r}, t) = 0, \quad (4.37)$$

где дифференциальный оператор  $\square = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  называется

оператором д'Аламбера.

Заметим, что уравнение (4.37) справедливо только для частиц, описываемых **скалярной** волновой функцией  $\Psi$  и имеющих нулевой спин, о котором будет сказано в главе 6. К таким частицам относятся, например,  $\pi$  – мезоны. Релятивистские электроны, строго говоря, описываются спинорной волновой функцией или спинором. Такая функция при поворотах осей координат в 4-мерном пространстве Минковского не преобразуется как скаляр или вектор. Она подчиняется релятивистскому уравнению Дирака (обобщению уравнения Клейна-Гордона-Фока на частицы с полуцелым спиновым числом  $s = 1/2$ ).

Уравнение для волновой функции релятивистской частицы без спина, находящейся во внешнем поле, проще всего записать в том случае, когда это поле **потенциально и стационарно**. Тогда к полной энергии частицы, определяемой соотношением (4.36), надо добавить энергию взаимодействия с внешним полем:

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} + U(\vec{r}), \text{ откуда } (E - U)^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (4.38)$$

Подставляя в (4.38) выражения, аналогичные (4.21), приходим к стационарному уравнению

$$\Delta \psi + \frac{1}{\hbar^2 c^2} \left[ (E - U(\vec{r}))^2 - m^2 c^4 \right] \psi = 0, \quad (4.39)$$

позволяющему найти волновую функцию  $\psi(\vec{r})$  релятивистской частицы во внешнем потенциальном поле.

## Примеры решения уравнения Шредингера

### 1. Туннельный эффект

Туннельным эффектом называется прохождение микрочастицы через потенциальный барьер в том случае, когда полная энергия  $E$  частицы меньше высоты барьера (рис.5.1, а).

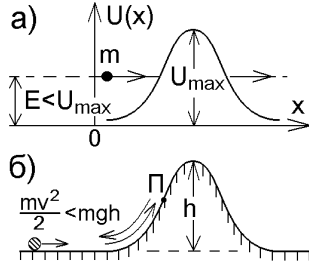


Рис.5.1

В классической теории это невозможно. Если классическая частица с энергией  $E = \frac{mv^2}{2}$ , скользя без трения, повстречает горку высоты  $h > v^2/2g$  (рис.5.1, б), то, поднявшись до точки поворота П, в которой вся ее кинетическая энергия перейдет в потенциальную, частица повернет обратно. Кинетическая энергия  $E - U$  не может быть отрицательной, и потенциальный барьер  $U = mgh > E$  не будет преодолен.



Тем не менее, на практике квантовый туннельный эффект встречается так часто, что о его природе обычно не задумываются.

*Пример:* металл, находясь в воздухе, всегда покрывается окисной пленкой, которая является хорошим диэлектриком. Такая пленка образует потенциальный барьер для электронов, создающих электрический ток. Большая часть этих электронов имеет энергию, недостаточную для преодоления этого барьера.

Поэтому по классическим законам протекание тока через окисленную поверхность металла (вилку, включенную в розетку) сильно затруднено. Тем не менее ток возникает благодаря туннельному переходу электронов сквозь окисную пленку.

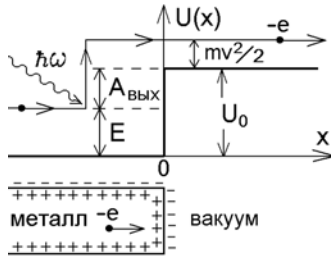


Рис.5.2

Покажем, что уравнение Шредингера допускает туннельный эффект. Пусть частица с массой  $m$  и энергией  $E$  движется вдоль оси  $x$  и налетает на потенциальную ступеньку (область, в которой потенциальная энергия  $U_0$  частицы постоянна и  $U_0 > E$ ).

Это происходит, например, при движении свободного электрона с энергией  $E$  в металле

(рис.5.2). Существование двойного электрического слоя на границе металла приводит к тому, что потенциальная энергия электрона вне металла возрастает на величину  $U_0$ , где  $U_0 - E = A_{\text{вых}}$  – работа выхода электрона из металла. Классический электрон оказаться вне металла в области  $x > 0$  не может (рис.5.2) и вылетает из металла только за счет фотоэффекта, поглощая фотон с энергией  $\hbar\omega > A_{\text{вых}}$ .

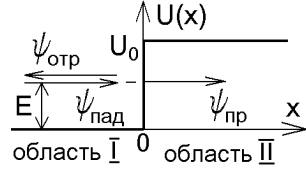


Рис.5.3

К потенциальной энергии  $U(x)$  можно прибавить или вычесть любую **постоянную** величину. Поэтому совместим начало координат  $x = 0$  со ступенькой и будем считать, что в области I ( $x < 0$ ) потенциальная энергия падающей на ступеньку частицы равна нулю (рис.5.3).

Уравнение Шредингера (4.35) для частицы запишется в виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\psi_I}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - 0)\psi_I &= 0, \quad \text{или} \quad \frac{d^2\psi_I}{dx^2} + k^2\psi_I = 0 \quad \text{при } x < 0; \\ \frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0)\psi_{II} &= 0, \quad \text{или} \quad \frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} - \kappa^2\psi_{II} = 0 \quad \text{при } x > 0, \end{aligned} \right\} \quad (5.1)$$

если ввести положительные константы  $k^2 = 2mE/\hbar^2$  и  $\kappa^2 = 2m(U_0 - E)/\hbar^2$ .

Решения уравнений (5.1) известны:

$$\psi_I(x) = \underbrace{Ae^{ikx}}_{=\psi_{\text{пад}}} + \underbrace{Be^{-ikx}}_{=\psi_{\text{отр}}}; \quad \psi_{II}(x) = \underbrace{Ce^{-\kappa x}}_{=\psi_{\text{пр}}} + \underbrace{Fe^{\kappa x}}_{=0}, \quad (5.2)$$

где  $A, B, C, F$  – постоянные интегрирования.

Физический смысл полученных решений (5.2) очевиден, если подставить выражение кинетической энергии  $E - U = p^2/2m$ . Тогда в классически разрешенной области I имеем  $k = p/\hbar$ . Сравнивая с формулой (4.16), видим, что волновая функция  $\psi_{\text{пад}} = Ae^{ikx} = Ae^{ipx/\hbar}$  описывает свободную частицу, летящую вдоль оси  $x$ , т.е. **падающую** на ступеньку. Волновая функция  $\psi_{\text{отр}} = Be^{-ikx} = Be^{-ipx/\hbar}$  соответствует частице, летящей против оси  $x$ , т.е. **отраженной** от ступеньки.

Волновая функция  $\psi_{\text{пр}} = Ce^{-\kappa x}$  опишет состояние частицы, **прошедшей** в классически запрещенную область II (классическая частица в этой области существовать не может, так как ее импульс  $p = \sqrt{2m(E - U_0)}$  бу-

дет мнимым). Постоянную интегрирования  $F$  приравняем нулю из граничного условия  $|\psi_{II}|^2_{x \rightarrow \infty} \neq \infty$  (вероятность обнаружения частицы в области  $x \rightarrow \infty$  не может быть бесконечной).

Постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$  находим из условия непрерывности функции  $\psi(x)$  на границе областей I и II (рис.5.3):

|  |   |       |
|--|---|-------|
| на любой границе следует приравнять волновые функции и их первые производные | $\psi_I _{x=0} = \psi_{II} _{x=0}; \quad \frac{d\psi_I}{dx} _{x=0} = \frac{d\psi_{II}}{dx} _{x=0}.$ | (5.3) |
|--|---|-------|

После подстановки функций (5.2) в условия (5.3) получим систему из двух линейных уравнений

$$\left. \begin{aligned} A + B &= C, \\ ikA - ikB &= -\alpha C \end{aligned} \right\} \text{ и ее решение } \left. \begin{aligned} B &= \frac{k - i\alpha}{k + i\alpha} A, \\ C &= \frac{2k}{k + i\alpha} A. \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

Если на ступеньку падает за единицу времени большое число  $N$  одинаковых частиц с энергией  $E$ , то поток падающих и отраженных частиц можно определить с помощью плотности потока вероятности (4.28) или (4.29):

$$j_{\text{пад}} = N j_B = N \frac{i\hbar}{2m} \left( \psi_{\text{пад}} \frac{\partial \psi_{\text{пад}}^*}{\partial x} - \psi_{\text{пад}}^* \frac{\partial \psi_{\text{пад}}}{\partial x} \right) = N \frac{k\hbar}{m} |\psi_{\text{пад}}|^2 \quad (5.5)$$

и, аналогично, 
$$j_{\text{отр}} = N \frac{k\hbar}{m} |\psi_{\text{отр}}|^2.$$

Поток частиц  $j$  – это число частиц, пролетающих за единицу времени через единичную поперечную площадку.

Коэффициентом отражения или вероятностью отражения частицы от потенциального барьера или потенциальной ступеньки называют отношение потока отраженных частиц к потоку падающих:

$$R = j_{\text{отр}} / j_{\text{пад}}. \quad (5.6)$$

Из формулы (5.4) следует, что в случае бесконечной потенциальной ступеньки (рис.5.3) вероятность отражения

$$R = |\psi_{\text{отр}}|^2 / |\psi_{\text{пад}}|^2 = |B|^2 / |A|^2 = \left| \frac{k - i\alpha}{k + i\alpha} \right|^2 = \frac{(k - i\alpha)^* (k - i\alpha)}{(k + i\alpha)^* (k + i\alpha)} = 1.$$

Тем не менее, вероятность обнаружить частицу в классически запрещенной II области отлична от нуля:

$$\begin{aligned}
 |\psi_{\text{пр}}|^2 &= |C e^{-\kappa x}|^2 = \left| \frac{2k}{k + i\kappa} A \right|^2 e^{-2\kappa x} = \\
 &= \frac{4k^2}{k^2 + \kappa^2} |A|^2 e^{-2\kappa x} = \frac{4E}{U_0} \exp\left(\frac{-2\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} x\right). \quad (5.7)
 \end{aligned}$$

Эта вероятность убывает по экспоненте с глубиной проникновения  $x$  в классически запрещенную область и очень быстро становится пренебрежимо малой. Частицы не могут проникнуть далеко и обязаны отразиться с вероятностью  $R = 1$ .

Но если вместо бесконечной прямоугольной потенциальной ступеньки рассмотреть прямоугольный потенциальный барьер конечной ширины  $a$  (рис.5.4), то частица с конечной вероятностью  $|\psi_{\text{пр}}|^2|_{x=a} = \text{const} \cdot e^{-2\kappa a}$

окажется за барьером и улетит далее вдоль оси  $x$ . Осуществляется туннельный эффект!

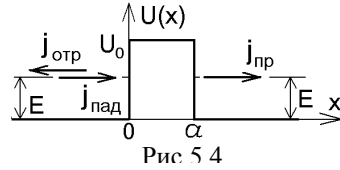


Рис.5.4

Коэффициентом прохождения или вероятностью преодоления потенциального барьера называется отношение потока прошедших частиц к потоку падающих

$$D = j_{\text{пр}} / j_{\text{пад}}. \quad (5.8)$$

Для прямоугольного барьера на рис.5.4

$$D = |\psi_{\text{пр}}|^2 / |\psi_{\text{пад}}|^2 = \text{const} \cdot e^{-2\kappa a} = \text{const} \cdot \exp\left(-2\sqrt{2m(U_0 - E)} a / \hbar\right). \quad (5.9)$$

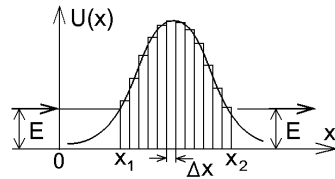


Рис.5.5

Если потенциальный барьер имеет произвольную форму, то разобьем его на  $n$  очень узких прямоугольных барьеров шириной  $\Delta x$  и высотой  $U(x)$  каждый (рис.5.5). Поток частиц, прошедших через узкий прямоугольный барьер, будет потоком частиц, падающих на следующий узкий барьер. Поэтому коэффициент

прохождения через все барьеры согласно формуле (5.8) окажется произведением коэффициентов прохождения через каждый из барьеров:

$$D = \frac{j_{\text{пр}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{j_{\text{пр}}}{j_n} \cdot \frac{j_n}{j_{n-1}} \cdot \dots \cdot \frac{j_2}{j_1} \cdot \frac{j_1}{j_{\text{пад}}} = D_n D_{n-1} \dots D_2 D_1.$$

Показатели экспонент в сомножителях (5.9) при этом складываются и при  $\Delta x \rightarrow dx$  дают интеграл:

$$D = \text{const} \cdot \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right) \quad - \quad (5.10)$$

– это вероятность туннельного преодоления падающей микрочастицей с массой  $m$  и энергией  $E$  потенциального барьера произвольной формы.

Формула (5.10) является приближенной, так как получена с точностью до постоянного множителя, зависящего от формы барьера. Но главным результатом будет экспоненциальная зависимость коэффициента  $D$  от толщины и высоты барьера и от массы частицы.

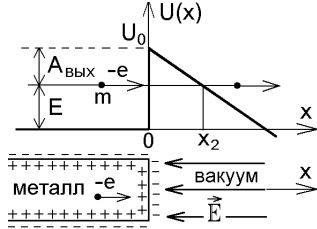


Рис. 5.6

Пример: холодная эмиссия или вырывание электронов из металла внешним электрическим полем с напряженностью  $\vec{E}$  (рис.5.6). Однородное поле, направленное против оси  $x$ ,

создает потенциал  $\varphi(x) = \int_0^x E dx = Ex$ , и потенциалная энергия электрона с отрицательным зарядом  $-e$  в таком поле убывает с ростом  $x$  линейно:  $U(x) = U_0 - e\varphi(x) = U_0 - eEx$  (сравните рис.5.6 и рис.5.2).

Возникает треугольный потенциальный барьер, толщина которого, как видно из рис.5.6, определяется величиной работы выхода электрона из металла  $A_{\text{вых}} = U_0 - E$ :

$$D \sim \exp \left( -\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^{x_2} \sqrt{A_{\text{вых}} - eEx} dx \right) = \exp \left( -\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar e E} A_{\text{вых}}^{3/2} \right).$$

Вычисленная вероятность очень мала. Для металла с  $A_{\text{вых}} = 2$  эВ получа-

ем  $D \sim 4 \cdot 10^{-9}$  при  $E = 10^9$  В/м.

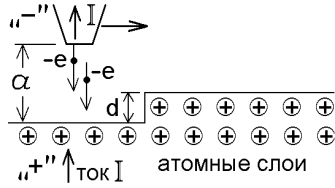


Рис. 5.7

Пример: туннельный микроскоп. Перемещая источник электронов на очень малом удалении  $a \sim 10^{-9}$  м над поверхностью вещества (рис.5.7), измеряют ток  $I$ , текущий через источник за счет туннельного перехода электронов. Вероятность перехода, т.е. величина тока  $I$  очень сильно, экспоненци-

ально, зависит от расстояния  $a$ . По изменению тока можно найти изменение  $\Delta a \leq 10^{-10}$  м и определить расположение атомных слоев. Таким образом измерены размеры и расположение атомов в отдельных молекулах.

Используемый термин "туннельный эффект" может создать неверное впечатление о точечной микрочастице, преодолевающей потенциальный барьер сквозь некий "туннель". Это неверно. Квантовая теория – уравнение Шредингера – описывает не точечную частицу, а "размазанное" в пространстве "облако" плотности вероятности ее обнаружения  $|\psi(x)|^2$  (формула (5.7)). Если часть этого "облака" оказывается позади барьера, то для микрочастицы существует конечная вероятность оказаться за барьером.

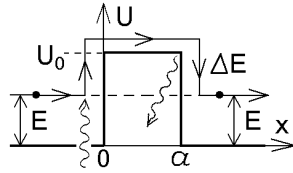


Рис.5.8

Если же рассматривать частицу как точечный объект, уменьшая неопределенность ее координаты  $\Delta x$ , то возрастает неопределенность импульса и энергии. Тогда частица может оказаться в виртуальном состоянии и изменить свою энергию на величину  $\Delta E \geq U_0 - E$ . Это происходит в результате по-

глощения виртуального фотона, испускаемого частицами, создающими потенциальный барьер. Налетающая частица окажется **над барьером** ширины  $a$  (рис.5.8). Если время существования частицы в таком состоянии  $\Delta t > a/c$  ( $c$  – скорость света), то она может успеть "перелететь" через барьер и вернуться в состояние с прежней энергией  $E$ .

Полная энергия  $E$  микрочастицы при туннельном переходе измениться не может.

Туннельный эффект наблюдается в тех случаях, когда коэффициент прохождения барьера не слишком мал. Это позволяет с помощью формулы (5.9) оценить ширину потенциального барьера, для которого возможен туннельный эффект:

$$\sqrt{m(U_0 - E)} a / \hbar \sim 1 \quad \text{или} \quad a \leq \hbar / \sqrt{m(U_0 - E)}. \quad (5.11)$$

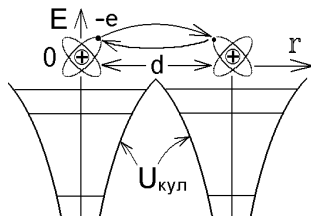


Рис.5.9

$U_{\text{кул}} \sim -k Z e^2 / r$ , могут переходить из одного атома (иона) в другой, не вырываясь из атома и не становясь свободными, а за счет туннельного эффекта (рис.5.9).

*Пример:* разрешенные энергетические уровни электрона с массой  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг в атомах имеют величину  $|E| \sim 10$  эВ (рис.3.7). Межатомное расстояние в кристаллической решетке  $d \approx 10^{-10}$  м  $\sim \hbar / \sqrt{m|E|}$ .

Поэтому электроны, связанные с атомным ядром кулоновским взаимодействием

## 2. Отражение от потенциального барьера и рассеяние микрочастиц

Рассмотрим вначале одномерное движение частицы с полной энергией  $E$  над потенциальной ступенькой (рис.5.10). Уравнения Шредингера (5.1) и их общие решения (5.2) в этом случае запишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\psi_I}{dx^2} + k^2\psi_I = 0 \quad \text{и} \quad \psi_I(x) &= \underbrace{A e^{ikx}}_{=\psi_{\text{пад}}} + \underbrace{B e^{-ikx}}_{=\psi_{\text{отр}}} \quad \text{при } x < 0, \\ \frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + (k')^2\psi_{II} = 0 \quad \text{и} \quad \psi_{II}(x) &= \underbrace{C e^{ik'x}}_{=\psi_{\text{пр}}} \quad \text{при } x > 0, \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

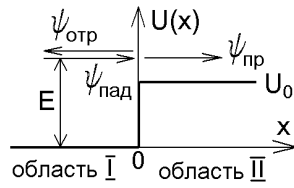


Рис.5.10

постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$ :

$$\left. \begin{aligned} A + B &= C \\ ikA - ikB &= ik'C \end{aligned} \right\}, \quad \text{откуда} \quad B = \frac{k - k'}{k + k'} A, \quad C = \frac{2k}{k + k'} A. \quad (5.13)$$

Оказывается, что при движении частицы над потенциальным барьером (что разрешено классической механикой), частица с некоторой вероятностью должна отражаться и менять направление движения. Эта вероятность  $R$  вычисляется по формулам (5.6) и (4.28) с учетом соотношения (5.13):

$$R = \frac{j_{\text{отр}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{k |\psi_{\text{отр}}|^2}{k |\psi_{\text{пад}}|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left( \frac{k - k'}{k + k'} \right)^2 = \left( \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - U_0}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0}} \right)^2. \quad (5.14)$$

Вероятность прохождения частицы в область  $x > 0$  (рис.5.10) определяется аналогичной формулой (5.8):

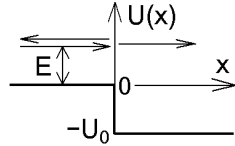


Рис.5.11

$$D = j_{\text{пр}} / j_{\text{пад}} = k' |\psi_{\text{пр}}|^2 / (k |\psi_{\text{пад}}|^2) = k' |C|^2 / k |A|^2.$$

Но сумма вероятностей отражения и прохождения всегда равна 1.

$$\text{Поэтому} \quad \boxed{D = 1 - R}. \quad (5.15)$$

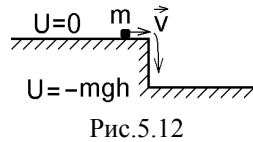


Рис.5.12

Ситуация выглядит еще парадоксальнее, если частица движется из области с большей в область с меньшей потенциальной энергией (рис.5.11). При выводе формул (5.12) – (5.15) надо заменить  $U_0$  на  $-U_0$ , и вероятность отражения по-прежнему окажется ненулевой  $R > 0$ . Классического аналога этому нет. Скользя без трения по горизонтальной плоскости и достигнув края ямы (рис.5.12), классическая частица обязана свалиться в нее и не может повернуть обратно.

**Вывод:** квантовая теория предсказывает, что микрочастица с некоторой вероятностью отражается и меняет направление своего движения (рассеивается) на всех участках пространства, где меняется ее потенциальная энергия  $U$ , на всех потенциальных барьерах и ямах (рис.5.13), даже в том случае, когда ее кинетическая энергия остается положительной:  $E > U$ .

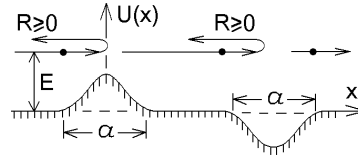


Рис.5.13

**Замечание:** для отдельных **дискретных** уровней энергии  $E = E_n$  частица на рис.5.13 не будет отражаться от потенциального барьера или от ямы ( $R = 0$ ,  $D = 1$ ). Такие уровни энергии называются **резонансными**. При этом ширина барьера или потенциальной ямы должна совпадать с целым числом длин полувольт де Бройля частицы:  $a = n\lambda_B / 2$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ .

Теперь обратимся к рассеянию реальных микрочастиц, движущихся в трехмерном пространстве и рассеивающихся на реальных атомах, ядрах и т.п. Это движение в общем случае описывается нестационарным уравнением Шредингера.

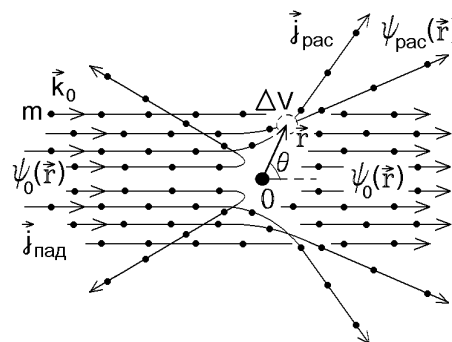


Рис.5.14

Чтобы перейти к стационарному уравнению, рассмотрим поток частиц с плотностью  $j_{\text{пад}}$  (5.5), непрерывно падающих на неподвижный рассеивающий центр  $O$  (рис.5.14). В каждом участке пространства  $\Delta V$  постоянно будет находиться некоторое число падающих или рассеянных частиц (которые непрерывно влетают и вылетают из этого участка). Это число пропорционально вероятности  $|\psi(\vec{r})|^2 \Delta V$  обнаружения частицы, где волновая функция  $\psi(\vec{r})$

не зависит от времени и является решением стационарного уравнения Шредингера

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(\vec{r}))\psi = 0. \quad (5.16)$$

Здесь  $U(\vec{r})$  – потенциальная энергия взаимодействия пролетающей частицы с рассеивающим центром  $O$ ,  $m$  – масса рассеиваемой частицы.

Перепишем уравнение (5.16) в виде

$$\Delta\psi + k^2\psi = \frac{2m}{\hbar^2}U(\vec{r})\psi. \quad (5.17)$$

Его решение складывается из общего решения однородного уравнения и частного решения неоднородного уравнения:  $\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \psi_{\text{рас}}(\vec{r})$ . Решение однородного уравнения  $\Delta\psi_0 + k^2\psi_0 = 0$  описывает свободную налетающую частицу и

$$\text{выражается формулой (4.17):} \quad \psi_0(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}_0 \vec{r}}, \quad (5.18)$$

где  $\vec{k}_0 = \vec{p}_0/\hbar$  – волновой вектор волны де Бройля. Частное решение  $\psi_{\text{рас}}(\vec{r})$  будет волновой функцией рассеянной частицы.

Во многих практических задачах взаимодействие  $U(\vec{r})$  не слишком велико, и подавляющее большинство налетающих частиц минует рассеивающий центр без изменения движения. Их волновая функция  $\psi_0(\vec{r})$  не меняется. Вероятность рассеяния очень мала:  $|\psi_{\text{рас}}|^2 \ll |\psi_0|^2$ ; в первом приближении можно пренебречь малым

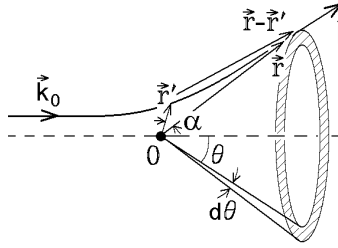


Рис.5.15

слагаемым  $U\psi_{\text{рас}}$  в правой части (5.17) и искать частное решение из уравнения

$$\Delta\psi_{\text{рас}} + k^2\psi_{\text{рас}} = \frac{2m}{\hbar^2}U(\vec{r})\psi_0(\vec{r}). \quad (5.19)$$

Такое приближение названо борновским (в честь М.Борна, первым рассмотревшего задачу рассеяния в квантовой теории).

Решение уравнения (5.19) хорошо известно в курсе математики:

$$\psi_{\text{рас}}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \frac{2m}{\hbar^2}U(\vec{r}')\psi_0(\vec{r}')dV'. \quad (5.20)$$

Рассмотрим упругое рассеяние, в результате которого не происходит изменения внутренних состояний (энергий и т.п.) всех частиц системы и не образуется никаких новых частиц. При упругом рассеянии на угол  $\theta$  меняется направление волнового вектора де Бройля налетающей частицы (рис.5.15), но не меняется его величина  $\vec{k}_0^2 = \vec{k}^2 = k^2 = 2mE/\hbar^2$ . Расстояние  $r'$ , на котором частица заметно взаимодействует с центром  $O$ , много меньше расстояния  $r$ , на котором наблюдают

рассеянную частицу, т.е.  $r'/r \ll 1$ . При этом, как видно из рис.5.15,

$$\begin{aligned} |\vec{r} - \vec{r}'| &= \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\alpha} \approx r\sqrt{1 - \frac{2r'\cos\alpha}{r} + \dots} \approx \\ &\approx r\left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{2r'\cos\alpha}{r} + \dots\right) \approx r - \frac{\vec{r}\vec{r}'}{r}; \quad k|\vec{r} - \vec{r}'| \approx kr - k(\vec{r}/r) \cdot \vec{r}' = kr - \vec{k}\vec{r}', \end{aligned}$$

где  $\vec{k}$  – волновой вектор рассеянной частицы. Подставляя последние соотношения в формулу (5.20), находим

$$\psi_{\text{рас}}(\vec{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int_{V'} e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k})\vec{r}'} U(\vec{r}') dV'. \quad (5.21)$$

Интеграл в этом выражении берется по всему объему  $V'$  пространства вокруг центра  $O$ , в котором существует взаимодействие.

Выделим на расстоянии  $r$  в пределах телесного угла  $d\Omega$  элементарную площадку  $dS = r^2 d\Omega$  (заштрихована на рис.5.15). Дифференциальным сечением рассеяния  $d\sigma$  называется величина, имеющая размерность площади и равная отношению числа рассеянных частиц, прошедших через эту площадку, к потоку падающих частиц:  $d\sigma = j_{\text{рас}} r^2 d\Omega / j_{\text{пад}} = |\psi_{\text{рас}}|^2 r^2 d\Omega / |\psi_0|^2$ ,

если использовать формулы (5.5) или (4.28).

Подставим сюда функции (5.21) и (5.18) и, учитывая, что  $|e^{ikr}/r|^2 = 1/r^2$ , находим в борновском приближении дифференциальное сечение упругого рассеяния в телесный угол  $d\Omega$  при любом типе взаимодействия:

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^2} \left| \int e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k})\vec{r}'} U(\vec{r}') dV' \right|^2 d\Omega. \quad (5.22)$$

*Пример:* в случае упругого рассеяния частиц с зарядом  $q$  на неподвижном **точечном** центре с зарядом  $Q$ , т.е. при кулоновском взаимодействии  $U(r') = kQq/r'$ , формула квантовой теории (5.22)

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^2} \left| \int_{r'=0}^{\infty} \int_{\theta'=0}^{\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} e^{i|\vec{k}_0 - \vec{k}|r' \cos\theta'} \frac{kQq}{r'} r'^2 \sin\theta' d\theta' d\varphi' dr' \right|^2 d\Omega$$

после интегрирования дает тот же результат, что и классическая формула Резерфорда (3.11), что соответствует экспериментальному результату опытов Резерфорда.

Но формула (5.22) позволяет вычислить сечение рассеяния в тех случаях, когда рассеяние происходит на заряженной частице конечного размера. В этом случае результат будет отличаться от формулы Резерфорда на некоторый множитель, который называют формфактором. Величина формфактора зависит от размера частицы и от

распределения электрического заряда в ней, что учитывается в функции  $U(\vec{r})$ . Определяя в экспериментах по рассеянию частиц сечение рассеяния и анализируя его отличие от сечения рассеяния на точечной частице, можно сделать вывод о внутренней структуре частиц, на которых происходит рассеяние.

Например в опытах по упругому рассеянию электронов на протонах на ускорителе в Стэнфорде было выяснено, что протон является частицей конечного размера, плотность электрического заряда в которой экспоненциально уменьшается с расстоянием  $r$  от центра протона (рис.5.16) по закону

$$\rho(r) = \frac{q}{4\pi\alpha} e^{-r/\alpha}, \quad \text{где } q - \text{заряд протона, } \alpha = 2,35 \cdot 10^{-16} \text{ м.}$$

Рис.5.16

“Средний радиус” протона можно вычислить по формуле

$$\langle r \rangle = \int r \rho dV / \int \rho dV = 3\alpha \approx 7 \cdot 10^{-16} \text{ м.}$$

### 3. Микрочастица в прямоугольной потенциальной яме

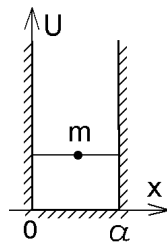


Рис.5.17

Наиболее просто уравнение Шредингера решается в том случае, когда частица находится в прямоугольной потенциальной яме ширины  $a$  с бесконечными стенками (рис.5.17). Так как внутри ямы  $U = 0$ , то в одномерном случае уравнение (4.35) принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \quad \text{где } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (5.23)$$

и имеет решение

$$\psi(x) = A \sin(kx + \alpha). \quad (5.24)$$

Выйти из ямы частица не может, и плотность вероятности ее обнаружения  $|\psi|^2$  вне ямы и на стенках ямы равна нулю. Это дает граничные условия для функции (5.24):

$$\begin{cases} \psi|_{x=0} = A \sin \alpha = 0, \text{ откуда } \alpha = 0; \\ \psi|_{x=a} = A \sin ka = 0, \text{ откуда } ka = \pi n \text{ или } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{\pi n}{a}, \quad 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

Энергия микрочастицы с массой  $m$ , находящейся в потенциальной яме ширины  $a$  на рис.5.17, может принимать только отдельные разрешенные значения

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad \text{где } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.25)$$

Каждому значению энергии  $E_n$  соответствует своя волновая функция, описывающая состояние частицы:

$$\psi_n(x) = A \sin(\pi n x / a).$$

Неизвестную постоянную  $A$  можно найти из условия нормировки (4.4):

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

Эта постоянная  $A = \sqrt{2/a}$  будет одинаковой для всех функций:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right). \quad (5.26)$$

Плотность вероятности обнаружения частицы в разных точках потенциальной ямы в состояниях с разной энергией изображена на рис.5.18. Если классическая частица в подобной яме движется с постоянной скоростью, и вероятность ее обнаружения во всех точках одинакова, то для микрочастицы это не так. В некоторых точках вероятность обнаружить микрочастицу максимальна, а в некоторых (например, вблизи стенок потенциальной ямы) — равна нулю (рис.5.18).

*Вопрос:* каким же образом микрочастица отталкивается от стенок и меняет направление движения, если вблизи стенок она находиться не может?

Поставив вопрос таким образом, мы опять пользуемся представлением о частице, как о классическом объекте, имеющем в заданной точке вблизи стенки определенную скорость. **Это запрещено соотношением неопределенностей.**

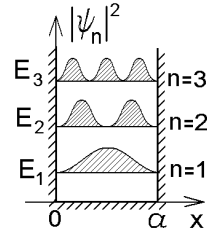


Рис.5.18

Состояние микрочастицы описывается только волновой функцией  $\Psi(x, t)$ , задающей "облако" плотности вероятности ее обнаружения (рис.4.17). Движение частицы в квантовой теории понимается как изменение такой плотности  $|\Psi|^2$  со временем. Стационарное уравнение Шредингера вообще не описывает никакого движения! В стационарном внешнем поле  $U(\vec{r})$  можно определить энергию  $E$  микрочастицы, но при данном неизменном значении энергии она ведет себя так, что "облако" плотности вероятности ее обнаружения неподвижно и не меняется со временем (рис.5.18).

Стационарное состояние микрочастицы можно описать, но его нельзя наблюдать. Любой процесс получения информации о действительном со-

стоянии частицы нестационарен. Он происходит при взаимодействии с частицей, переводящем ее в **другое** состояние.

**Вывод:** зная энергию частицы, мы теряем информацию о ее координате внутри потенциальной ямы и можем определить только вероятность ее обнаружения в различных точках (рис.5.18). Наоборот, попытавшись найти точное местоположение частицы, мы потеряем информацию о ее энергии. В соответствии с принципом суперпозиции (4.5) такая частица будет описываться волновой функцией

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x),$$

где  $|c_n|^2$  – вероятность того, что измеренная энергия частицы окажется равной  $E_n$ . Так работает принцип дополнительности.

**Замечание:** расстояние между соседними разрешенными уровнями энергии (5.25)

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} ((n+1)^2 - n^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n+1). \quad (5.27)$$

Если рассматривать молекулы идеального газа с массами  $m \approx 10^{-25}$  кг в закрытом сосуде ширины  $a \sim 0,1$  м, то расстояние  $\Delta E \sim (2n+1) \cdot 10^{-21}$  эВ становится настолько малым, что молекулы газа можно считать классическими частицами, энергия  $E$  которых меняется непрерывно.

Но для электронов с массой  $m \sim 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг, "запертых" в атоме, имеющем размер  $a \sim 10^{-10}$  м, получаем из (5.27)  $\Delta E \sim (2n+1) \cdot 10$  эВ. Разность между дискретными уровнями энергии настолько велика, что атом нельзя описывать с помощью классических законов.

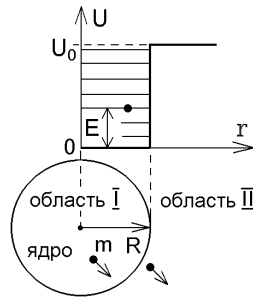


Рис.5.19

В природе потенциальных ям с бесконечно высокими стенками не существует. **Любая потенциальная яма имеет конечную глубину.** Примеры таких ям прямоугольной формы изображены на рис.5.2 (для свободного электрона в металле) или на рис.5.19 (для нейтрона в атомном ядре).

Рассмотрим последний пример в наиболее простом случае, считая, что нейтрон с массой  $m$  имеет нулевой момент импульса, а его потенциальная энергия нейтрона внутри ядра радиуса  $R$  равна нулю. Приобретая энергию  $E > U_0$ , нейтрон вырывается из ядра и становится свободным (явление, аналогичное фотоэффекту).

Уравнение Шредингера (4.34) запишется как

$$\left. \begin{aligned} \Delta\psi_I(r) + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi_I(r) &= 0 \quad \text{при } 0 \leq r \leq R, \\ \Delta\psi_{II}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \psi_{II}(r) &= 0 \quad \text{при } r > R. \end{aligned} \right\} \quad (5.28)$$

Оператор Лапласа для функции, зависящей только от расстояния  $r$ , имеет вид

$$\Delta\psi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right). \text{ Перейдем к новой функции}$$

$$\psi(r) = f(r)/r. \quad (5.29)$$

Тогда  $\Delta\psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \left( \frac{f}{r} \right) \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \cdot \frac{r(df/dr) - f}{r^2} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2 f}{dr^2}$ , и уравнения

$$(5.28) \text{ примут вид } \quad \frac{d^2 f_I}{dr^2} + k^2 f_I = 0; \quad \frac{d^2 f_{II}}{dr^2} - \kappa^2 f_{II} = 0,$$

где  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ ,  $\kappa^2 = 2m(U_0 - E)/\hbar^2$ . Решения последних уравнений очевидны:

$$f_I(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr); \quad f_{II}(r) = C e^{-\kappa r} + F e^{\kappa r}.$$

Но мы ищем волновые функции (5.29), которые должны быть **конечными** при  $r = 0$  и при  $r \rightarrow \infty$ . Поэтому постоянные  $B = 0$ ,  $F = 0$ , и конечные решения уравнений (5.28) внутри и вне ядра имеют вид, соответственно,

$$\psi_I(r) = A \frac{\sin kr}{r}; \quad \psi_{II}(r) = C \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (5.30)$$

Условие непрерывности волновой функции на границе  $r = R$  дает:

$$\left. \begin{aligned} \psi_I|_{r=R} &= \psi_{II}|_{r=R}, \\ \frac{d\psi_I}{dr} \Big|_{r=R} &= \frac{d\psi_{II}}{dr} \Big|_{r=R} \end{aligned} \right\} \text{ или } \left. \begin{aligned} A \sin(kR)/R &= C e^{-\kappa R}/R, \\ \frac{A(Rk \cos(kR) - \sin(kR))}{R^2} &= \frac{C(-R\kappa e^{-\kappa R} - e^{-\kappa R})}{R^2} \end{aligned} \right\}.$$

Поделив по частям нижнее из полученных уравнений на верхнее, избавляемся от неизвестных постоянных  $A$  и  $C$  и приходим к соотношению

$$\operatorname{ctg}(kR) = -\frac{\kappa}{k} \quad \text{или} \quad \operatorname{tg}(kR) = -\frac{k}{\kappa} = -\sqrt{\frac{E}{U_0 - E}}, \quad (5.31)$$

которое выполняется только для отдельных разрешенных значений энергии  $E$ .

Графики левой и правой частей уравнения (5.31) изображены на рис.5.20. Точки пересечения этих графиков соответствуют разрешенным значениям  $E_n$ . Для частицы, находящейся в потенциальной яме,  $E \leq U_0$ , и переменная  $kR$  на этом графике не может превышать максимального значения  $(kR)_{\max} = R\sqrt{2mU_0}/\hbar$ . При этом значении  $E \rightarrow U_0$  и  $(-k/\kappa) \rightarrow -\infty$ . Поэтому число разрешенных значений  $E_n$  бу-

дет конечным.

**Вывод:** частица, находящаяся в потенциальной яме **конечной** глубины, всегда имеет **конечное** число разрешенных значений энергии.

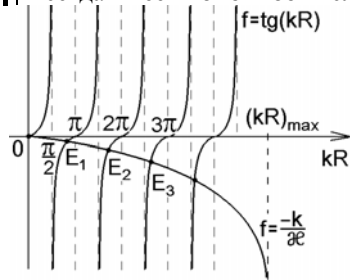


Рис. 5.20

классическую частицу (рис. 5.21), которая не может покоиться в яме (пусть даже мелкой) и **обязана** выпрыгнуть из нее.

Возникает еще один любопытный эффект, не имеющий аналога в классической физике. Из рис. 5.20 видно, что при  $(kR)_{\max} < \pi/2$ , т.е. при  $U_0 < \pi^2 \hbar^2 / (8mR^2)$  не существует ни одной точки пересечения графиков. Разрешенных уровней энергии нет, и частица не может находиться в потенциальной яме!

Представьте себе

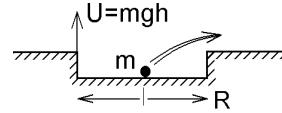


Рис. 5.21

Квантовая теория допускает отсутствие **связанных состояний**, т.е. невозможность существования микрочастицы в потенциальной яме.

#### 4. Квантовый гармонический осциллятор

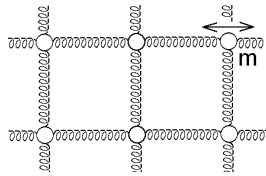


Рис. 5.22

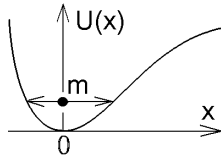


Рис. 5.23

Примером такой системы будет ион кристаллической решетки твердого тела, совершающий тепловые колебания (рис. 5.22). Но свойствами гармонического осциллятора обладает также любая микрочастица, совершающая **малые колебания** возле положения равновесия в потенциальной яме произвольной формы (рис. 5.23).

Действительно, совместим начало координат с точкой минимума потенциальной кривой (потенциальную энергию можно изменить на **постоянную** величину, чтобы выполнялось условие  $U(0) = 0$ ). Разложим произвольную функцию  $U(x)$  в ряд Тэйлора вблизи точки  $x = 0$ :

$$U(x) = \underbrace{U(0)}_{=0} + \underbrace{\frac{dU}{dx}}_{=0} \Big|_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2!} \frac{d^2U}{dx^2} \Big|_{x=0} \cdot x^2 + \dots$$

Из условия минимума  $(dU/dx)|_{x=0} = 0$ . Ограничиваясь для малых колебаний

первым не исчезающим слагаемым и обозначая  $K = \left( d^2 U / dx^2 \right) \Big|_{x=0}$ , получаем

потенциальную энергию гармонического осциллятора с частотой  $\omega = \sqrt{K/m}$ :

$$U(x) = K x^2 / 2. \quad (5.32)$$

Рассмотрим одномерный гармонический осциллятор массы  $m$ , совершающий колебания вдоль оси  $x$ . Уравнение Шредингера (4.35) для него примет вид

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi = 0. \quad (5.33)$$

Заменой переменной  $\xi = \left( \sqrt{m\omega/\hbar} \right) \cdot x$  превращаем его в уравнение

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} - \xi^2 \psi + \alpha \psi = 0, \text{ где } \alpha = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (5.34)$$

Решение уравнения (5.34) ищем в виде  $\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} f(\xi)$ . После подстановки и вычисления производных приходим к дифференциальному уравнению для неизвестной функции  $f(\xi)$ :

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df}{d\xi} + (\alpha - 1)f = 0. \quad (5.35)$$

Представим функцию  $f(\xi)$  в виде ряда

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \xi^k, \quad (5.36)$$

что после подстановки в (5.35) дает

$$\sum_{k=2} A_k k(k-1) \xi^{k-2} - 2 \sum_{k=0} A_k k \xi^k + (\alpha - 1) \sum_{k=0} A_k \xi^k = 0.$$

Совершая в первой сумме этого выражения сдвиг индекса суммирования  $k \rightarrow k+2$ , приводим его к виду

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[ A_{k+2} (k+2)(k+1) - 2A_k k + (\alpha - 1)A_k \right] \xi^k = 0.$$

Все сомножители при **линейно независимых** функциях  $\xi^k$ , выделенные квадратными скобками, должны обращаться в нуль. Получаем рекуррентное соотношение для определения неизвестных коэффициентов  $A_k$ :

$$A_{k+2} = \frac{2k - \alpha + 1}{(k+2)(k+1)} A_k. \quad (5.37)$$

При  $k \rightarrow \infty$  это соотношение примет вид  $A_{k+2} \cong \frac{2}{k} A_k$ . Но это коэффициенты разложения в ряд функции  $f(\xi) = e^{\xi^2} = \sum_{k=0}^{\infty} \xi^{2k}/k!$ . Функция  $f$ , а вместе с ней и функция  $\psi$  будет бесконечно возрастать при  $\xi \rightarrow \infty$  или  $x \rightarrow \infty$ . Но это физически бессмысленно. Плотность вероятности обнаружения осциллятора  $|\psi|^2$  не может стать бесконечной при  $x \rightarrow \infty$ .

Поэтому ряд (5.36) обязательно должен быть оборван: при некотором целом числе  $k = n$  числитель соотношения (5.37) обращается в нуль:

$$2n - \alpha + 1 = 0. \quad (5.38)$$

Тогда ряд (5.36) содержит конечное число слагаемых, и  $\psi(\xi) \rightarrow 0$  при  $\xi \rightarrow \infty$ .

Обязательное условие (5.38) определяет разрешенные значения энергии  $E$ , которые легко получить, подставляя величину  $\alpha = 2E/(\hbar\omega)$ .

Разрешенные значения энергии одномерного квантового гармонического осциллятора

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.39)$$

эквидистантны (рис.5.24), т.е. находятся на одинаковом расстоянии  $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$  друг от друга. Поэтому при переходе из одного разрешенного состояния в другое осциллятор может испускать энергию только отдельными квантами-фотонами с энергией  $E_{\text{фотона}} = E_{n'} - E_n = (n' - n)\hbar\omega$ . Наименьшая энергия испускаемых фотонов равна  $\hbar\omega$ , где  $\omega$  – собственная частота колебаний осциллятора.

Тем самым мы объяснили гипотезу Планка – фотоны теплового излучения с кратными частотами могут испускаться колеблющимися ионами кристаллической решетки. Но полученный результат (5.39) позволяет сделать еще один вывод.

Частицы классического газа при температуре  $T = 0$  К должны находиться в покое. Квантовая теория это запрещает – нельзя одновременно получить и координату покоящейся частицы и ее определенный (нулевой) импульс. Поэтому все процессы при низких температурах описываются не классической, а квантовой теорией. Если охладить металл до  $T = 0$  К, колебания атомов в нем не прекратятся. Одномерный осциллятор будет при этом иметь минимальную энергию  $E_0 = \hbar\omega/2$  (рис.5.24) и уменьшить эту энергию не может.

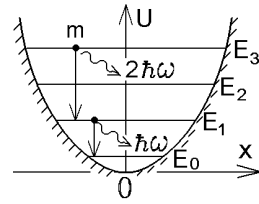


Рис.5.24

*Замечание:* волновые функции квантового гармонического осциллятора имеют достаточно сложный вид. Они выражаются через специальные функции — полиномы Эрмита, которые являются решением дифференциального уравнения (5.34). Наиболее просто записать волновые функции осциллятора для низших разрешенных значений энергии:

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-m\omega x^2/2\hbar} \quad (\text{в состоянии с низшей энергией } E_0), \\ \psi_1(x) &= \sqrt{\frac{4m^3\omega^3}{\pi\hbar^3}} x e^{-m\omega x^2/2\hbar} \quad (\text{в состоянии с энергией } E_1) \text{ и т.п.}\end{aligned}\tag{5.40}$$

Проверьте это подстановкой данных функций в уравнение Шредингера (5.33).

## Квантовомеханические операторы

### 1. Квантование динамических переменных

В предыдущей главе было показано, как с помощью уравнения Шредингера найти разрешенные значения энергии  $E$ . Но в квантовой теории необходимо определять разрешенные значения любой другой физической величины  $f$ . Решается такая задача достаточно просто.

Любую математическую операцию, переводящую одну функцию  $\Psi$  в другую функцию  $\Psi'$ , обозначают действием оператора  $\hat{A}$  (все операторы будем обозначать значком " $\wedge$ "):

$$\hat{A}\Psi = \Psi'.$$

Оператор может обозначать просто умножение функции  $\Psi$  на какое-то число или функцию. Например, если функция  $\Psi$  является функцией координат, то действие оператора координаты  $\hat{x}$  означает умножение функции на соответствующую координату:

$$\hat{x}\Psi(\vec{r}, t) = x\Psi(\vec{r}, t), \quad \hat{y}\Psi(\vec{r}, t) = y\Psi(\vec{r}, t), \quad \hat{z}\Psi(\vec{r}, t) = z\Psi(\vec{r}, t). \quad (6.1)$$

Оператор может обозначать вычисление производной или интеграла от функции  $\Psi$ . Такие операторы называют дифференциальными или интегральными. Примером дифференциального оператора будет оператор вычисления градиента:

$$\text{grad } \Psi = \left( \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \Psi = \vec{\nabla} \Psi.$$

Если при действии оператора на функцию получим ту же самую функцию, умноженную на постоянное число:

$$\hat{A}\Psi_A = A\Psi_A, \quad (6.2)$$

то такое число  $A$  называют собственным значением оператора  $\hat{A}$ , а соответствующую функцию  $\Psi_A$  – собственной функцией оператора  $\hat{A}$ .

Заметим, что для волновой функции свободной частицы (4.16) выполняются следующие соотношения:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi \quad \text{и} \quad -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p_x \Psi, \quad \text{где} \quad \Psi = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x)}.$$

Дифференциальный оператор

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

(6.3)

называют оператором проекции импульса на ось  $x$ .

Оператор импульса в квантовой механике имеет вид

$$\hat{\vec{p}} = \vec{i} \hat{p}_x + \vec{j} \hat{p}_y + \vec{k} \hat{p}_z = -i\hbar \vec{\nabla}, \quad (6.4)$$

его собственными функциями будут волновые функции (4.17).

В релятивистской квантовой теории, где потенциальную энергию взаимодействия частиц друг с другом определить нельзя (иначе консервативные силы  $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$  мгновенно передают взаимодействие на любые расстояния), и где “временная” ось  $ct$  пространства Минковского эквивалентна координатным осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , оператор  $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  является компонентой оператора энергии-импульса свободной релятивистской микро-частицы:

$$\left( \frac{\hat{E}}{c}, \hat{\vec{p}} \right) = \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial ct}, -i\hbar \vec{\nabla} \right). \quad (6.5)$$

В нерелятивистской теории ось времени выделена. Из курса механики известно, что любую динамическую переменную  $f$ , описывающую систему, можно выразить через координаты и импульсы частиц, образующих эту систему. Поэтому операторы действуют в координатном пространстве, их можно выразить через координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и через производные по этим координатам. Процедура квантования заключается в следующем:

1. Надо записать в явном виде выражение переменной  $f$  через координаты и импульсы:  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ .

2. Затем следует заменить в этом выражении все координаты и импульсы на соответствующие операторы (6.1) и (6.3). Получаем оператор  $\hat{f}$ :

$$\hat{f} = f(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}; \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = f\left(x, y, z; -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right). \quad (6.6)$$

3. Наконец, надо записать уравнение (6.2) для определения собственных функций и собственных значений оператора  $\hat{f}$ :

$$\hat{f}\Psi_f(\vec{r}, t) = f\Psi_f(\vec{r}, t). \quad (6.7)$$

Так как оператор  $\hat{f}$  включает операторы дифференцирования, то уравнение (6.6) будет дифференциальным уравнением, и для его решения надо определять граничные условия.

Все собственные значения  $f$  задачи (6.7) образуют весь набор разрешенных значений переменной  $f$ . Соответствующие собственные функции  $\Psi_f$  описывают состояние системы с определенным разрешенным значе-

нием переменной  $f$ . Спектр разрешенных значений  $f$  может получиться как непрерывным (если движение инфинитно), так и дискретным.

*Пример:* оператор полной энергии микрочастицы в соответствии с формулой (4.24) имеет следующий вид:

$$\hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) = -\frac{(i\hbar \vec{\nabla})^2}{2m} + U(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}). \quad (6.8)$$

Этот оператор также называют оператором Гамильтона  $\hat{H}$  системы ( $\hat{H} = \hat{E}$ ).

В стационарном случае, когда энергия  $E$  частицы может быть определена, уравнение (6.7) запишется в виде  $\hat{E}\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U\psi = E\psi$  или

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0. \quad (6.8')$$

Получили известное стационарное уравнение Шредингера (4.34). Его решение дает спектр разрешенных значений энергии  $E$ .

*Замечание:* в классической механике, выражая динамическую переменную  $f$  через координаты и импульсы, мы не обращали внимания на их расположение, так как произведение функций коммутативно:  $x p_x = p_x x$ . Это неверно для дифференциальных операторов. Например,

$$\hat{x} \hat{p}_x \Psi = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \neq \hat{p}_x \hat{x} \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \Psi) = -i\hbar \Psi - i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x}.$$

Говорят, что два оператора  $\hat{f}$  и  $\hat{g}$  коммутируют, если их можно переставить местами:  $\hat{f} \hat{g} \Psi = \hat{g} \hat{f} \Psi$  и не коммутируют, если  $\hat{f} \hat{g} \Psi \neq \hat{g} \hat{f} \Psi$ . В этом случае вводят оператор  $\hat{C} = \hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f}$ , называемый коммутатором операторов  $\hat{f}$  и  $\hat{g}$ . Не коммутируют операторы  $\hat{x}$  и  $\hat{p}_x$ , а коммутируют, как легко проверить, операторы  $\hat{x}$  и  $\hat{p}_y$  или  $\hat{y}$  и  $\hat{p}_x$  (для двух последних пар операторов коммутатор равен нулю). В частности, коммутатор операторов может оказаться числом, как видно из приведенного выше примера:

$$\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = i\hbar.$$

Теперь можно сказать, для каких величин следует применять принципы неопределенности и дополненности.

Если операторы  $\hat{f}$  и  $\hat{g}$  физических переменных не коммутируют, то эти переменные будут сопряженными, их невозможно точно измерить одновременно, и для них выполняется соотношение неопределенностей  $\Delta f \cdot \Delta g \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* \hat{C} \Psi dV \right|$ .

Если же операторы  $\hat{f}$  и  $\hat{g}$  коммутируют, то величины  $f$  и  $g$  можно определить и измерить одновременно.

## 2. Связь уравнений квантовой и классической физики

Все физические системы состоят из микрочастиц – атомов, молекул, электронов и т.п. Поэтому они подчиняются квантовым законам. Однако очень многие физические явления можно описать законами классической физики и получить очень хорошее соответствие с опытом. Для описания траектории камня, брошенного в поле силы тяжести Земли, или электрона, вылетевшего из электронно-лучевой трубки кинескопа, можно обойтись уравнениями классической физики.

**Вывод:** при некоторых условиях квантовая теория должна давать те же результаты, что и классическая. Уравнения квантовой теории будут переходить в уравнения классической физики.

Выясним эти условия.

Для этого учтем, что предложенная выше процедура квантования показывает соответствие между уравнениями классической и квантовой физики:

все классические соотношения между динамическими переменными следует заменить на аналогичные соотношения между их операторами.

*Пример:* импульс классической частицы  $\vec{p} = m\vec{v} = m(d\vec{r}/dt)$ . В квантовой теории  $\hat{p} = m\hat{v}$ . Тем самым определяется оператор скорости микрочастицы:

$$\hat{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{m} \hat{p} = -\frac{i\hbar}{m} \vec{\nabla} \quad \text{или} \quad \hat{v}_x = -\frac{i\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial x}. \quad (6.9)$$

Уравнение движения классической частицы (второй закон Ньютона) запишется в операторном виде

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \hat{F} = -\text{grad} \hat{U}(\vec{r}) \quad \text{или} \quad m\hat{a} = -\vec{\nabla} \hat{U}(\vec{r}). \quad (6.10)$$

*Замечание.* В операторные уравнения (6.9) – (6.10) входят операторы производных по времени от величин  $f$ . Такие операторы в квантовой механике определяются через коммутатор оператора  $\hat{f}$  и оператора Гамильтона  $\hat{H}$  (оператора

полной энергии (6.8)). Если динамическая переменная  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  зависит только от координат и импульсов и не зависит явно от времени  $t$ , то оператор ее производной по времени имеет вид

$$\frac{d\hat{f}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}(\hat{f}\hat{H} - \hat{H}\hat{f}).$$

Чтобы найти измеряемые на опыте разрешенные значения скорости или ускорения микрочастицы, надо подействовать операторными уравнениями (6.9) – (6.10) на волновую функцию. Но частица может находиться в состоянии с такой волновой функцией  $\Psi$ , которая не будет собственной функцией операторного уравнения. Например,

$$\hat{v}_x \Psi = -(i\hbar/m) \cdot (\partial\Psi/\partial x) \neq v_x \Psi,$$

где  $v_x$  – определенное число, значение проекции скорости. В этом случае скорость  $v_x$  частицы не определена. На опыте с разной вероятностью могут быть измерены разные значения  $v_x$ . В классической же теории величина каждой динамической переменной, описывающей движение частицы, может быть определена в каждый момент времени.

**Вывод:** результаты квантовой теории перейдут в результаты классической теории, если неопределенностью динамической переменной  $f$ , вычисляемой по формуле (4.12), можно пренебречь по сравнению с величиной этой переменной:  $|\Delta f| \ll |f|$ .

Будем считать, что микрочастица совершает одномерное движение во внешнем поле, и ее потенциальная энергия в этом поле равна  $U(x)$ . Связь

$$(4.24) \text{ позволяет найти импульс } p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))}.$$

$$\text{Отсюда} \quad dp = \frac{-2m(\partial U/\partial x) \cdot dx}{\sqrt{2m(E - U)}} = -\frac{2m}{p} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) \cdot dx. \quad (6.11)$$

Заменим дифференциалы в формуле (6.11) на неопределенности, которые очень малы, поскольку связаны соотношением (4.13) с очень малой константой  $\hbar$ :  $\Delta x \sim \hbar/2\Delta p$ :

$$\Delta p \sim -\frac{2m}{p} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) \frac{\hbar}{2\Delta p} \quad \text{или} \quad (\Delta p)^2 \sim \left| \frac{m\hbar}{p} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) \right|.$$

Неопределенность  $\Delta p$  можно не учитывать, если она очень мала по сравнению с величиной импульса:

$$(\Delta p)^2 \ll p^2, \quad \text{откуда} \quad \left| p^3 \gg m \hbar \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| \right|. \quad (6.12)$$

Соотношение (6.12) и будет условием применимости уравнений классической физики: систему можно описывать с помощью законов классической физики, если ее импульс достаточно велик. Как правило, это условие выполнено для макроскопических тел с большой массой, которые являются классическими объектами. Но классическими уравнениями можно описать и микрочастицу, движущуюся в достаточно плавно меняющихся полях.

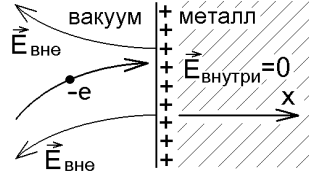


Рис.6.1

*Пример:* электрон, движущийся в вакууме, в поле заряженного металла (рис.6.1) можно считать классической частицей. Но на границе металла его энергия меняется резко,  $|\partial U / \partial x|$  – велико. Внутри металла условие (6.12) также не выполняется, так как на электрон действуют огромные силы  $F_x = -\partial U / \partial x$  со стороны других электронов и ионов решетки. Движение электрона в металле подчиняется квантовым законам.

Условие (6.12) удовлетворяет приведенному в главе 3 принципу соответствия.

### 3. Квантование момента импульса

Оператор момента импульса частицы (рис.6.2) легко определить с помощью процедуры квантования (6.6):

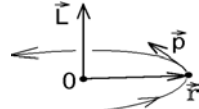


Рис.6.2

$$\hat{L} = [\hat{r}, \hat{p}] = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \vec{i} \hat{L}_x + \vec{j} \hat{L}_y + \vec{k} \hat{L}_z,$$

где операторы проекции момента импульса на оси  $x, y, z$ :

$$\hat{L}_x = i \hbar \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{L}_y = i \hbar \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad \hat{L}_z = i \hbar \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (6.13)$$

Вычисляя производные, легко проверить, что эти операторы не коммутируют между собой:  $\hat{L}_x \hat{L}_y \Psi \neq \hat{L}_y \hat{L}_x \Psi$  и т.п. Поэтому

одновременно нельзя определить или измерить проекции момента импульса на все три оси координат. Измерить можно только одну из них.

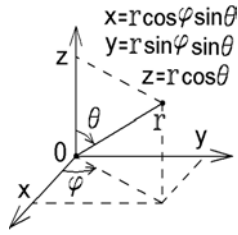


Рис.6.3

В качестве выделенной оси выбирают ось  $z$  и для удобства вычислений переходят к сферическим координатам (рис.6.3). В этих координатах

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (6.14)$$

Найдем разрешенные значения  $L_z$ , решая задачу (6.7):

$$\hat{L}_z \psi(\varphi) = -i\hbar \frac{d\psi(\varphi)}{d\varphi} = L_z \psi(\varphi).$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим

$$\int \frac{d\psi}{\psi} = \frac{iL_z}{\hbar} \int d\varphi \quad \text{и} \quad \ln \psi = \frac{iL_z}{\hbar} \varphi + \ln A,$$

где  $\ln A$  – постоянная интегрирования. Тогда

$$\psi(\varphi) = A e^{iL_z \varphi / \hbar}. \quad (6.15)$$

Граничным условием в данной задаче будет условие периодичности. При повороте вокруг оси  $z$  на угол  $2\pi$  волновая функция не должна измениться:  $\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)$ . В этом случае из формулы (6.15) следует

$$e^{iL_z \cdot 2\pi / \hbar} = \underbrace{\cos(2\pi L_z / \hbar)}_{=1} + i \underbrace{\sin(2\pi L_z / \hbar)}_{=0} = 1.$$

Отсюда  $2\pi L_z / \hbar = 2\pi m$ , где  $m$  – целое число. Найден спектр разрешенных значений проекции момента импульса частицы на выделенную ось  $z$ :

$$L_z = \hbar m, \quad \text{где } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots. \quad (6.16)$$

Постоянную  $A$  в выражении (6.15) находим из условия нормировки

$$\int_0^{2\pi} |\psi|^2 d\varphi = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |A|^2 = 1, \quad \text{откуда} \quad A = e^{i\alpha} / \sqrt{2\pi},$$

где  $\alpha$  – несущественный фазовый множитель, который обычно приравнивают нулю. Собственные волновые функции оператора  $\hat{L}_z$ , соответствующие разрешенным значениям (6.16), имеют вид

$$\psi_m(\varphi) = e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi}. \quad (6.17)$$

Помимо проекции момента импульса на выделенную ось, можно определить и квадрат момента импульса. Оператор этой величины  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$  в сферических координатах запишется как

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (6.18)$$

Легко видеть, что каждое из слагаемых, входящих в это выражение, можно переставить местами с частной производной  $(\partial/\partial \varphi)$ . Поэтому операторы (6.14) и (6.18) коммутируют и

одновременно можно определить величину момента импульса  $L$  (или ее квадрат  $L^2$ ) и одну из его проекций, например, проекцию  $L_z$ .

Дифференциальное уравнение (6.7) для нахождения разрешенных значений  $L^2$

$$\hat{L}^2 \psi(\theta, \varphi) = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \psi(\theta, \varphi) = L^2 \psi(\theta, \varphi)$$

имеет решение в виде специальных сферических функций  $\psi(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi)$ , которые приводятся в математических справочниках и зависят от двух целых чисел  $l$  и  $m$ . Такие функции будут собственными функциями и оператора  $\hat{L}^2$ , и оператора  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi); \quad \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (6.19)$$

где целое число  $l$  называется орбитальным квантовым числом и может принимать значения  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Как видно из первого уравнения (6.19), величина момента импульса любой микрочастицы может быть равна только отдельным разрешенным значениям

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (6.20)$$

Целое число  $m$  называют магнитным квантовым числом. Такое название это квантовое число получило по той причине, что выделенное направление оси  $z$  обычно задается направлением внешнего магнитного поля, действующего на заряженные частицы в реальных микросистемах (атомах и т.п.).

Учтем, что  $L_z^2 \leq L^2$  (проекция вектора не может превышать длины вектора), откуда следует  $m^2 < l(l+1)$  и  $|m| \leq l$ .

Момент импульса микрочастицы, движущейся в любом внешнем поле, имеет величину  $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$ . Он может иметь только  $2l+1$  различных значений проекции  $L_z = \hbar m$  на любую выделенную ось  $z$ , где

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

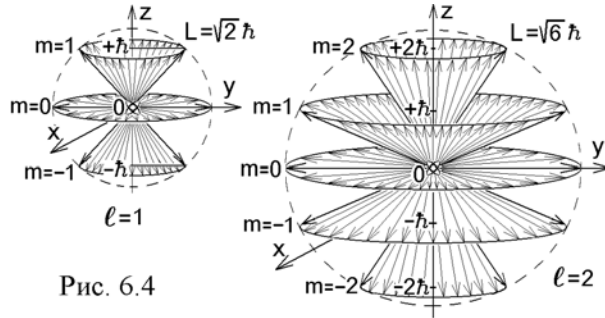


Рис. 6.4

Пример: в боровской модели атома (рис.3.6) плоскость электронной орбиты с радиусом  $r_n$  должна быть перпендикулярна сохраняющемуся вектору момента импульса  $\vec{L}$ , величина которого  $L_n = n\hbar$ ,

где  $n=1, 2, 3, \dots$ . Этот результат не совпадает с выводом (6.20). Боровская модель неправильно описывает вращение электрона в атоме.

В действительности **ориентация вектора  $\vec{L}$  в пространстве не определена**. На рис.6.4 показана возможная ориентация вектора момента импульса электрона в состояниях с квантовыми числами  $l=1$  и  $l=2$ . Так как проекции  $L_x$  и  $L_y$  определить невозможно, то вектор  $\vec{L}$  изображен на этом рисунке "размазанным" в конус вокруг оси  $z$ . Величины  $L_z$  и  $L$  при этом определены. Но представить траекторию электрона в виде плоской орбиты, перпендикулярной фиксированному направлению  $\vec{L}$ , нельзя!

### 3. Квантование магнитного момента

Двигаясь по круговой орбите радиуса  $r$  со скоростью  $v$ , частица с зарядом  $q$  совершает один оборот за время  $\Delta t = 2\pi r/v$ , и создает эффективный круговой ток  $I = \Delta q / \Delta t = qv / 2\pi r$  (рис.6.5). Площадь такого тока  $S = \pi r^2$ , а создаваемый им магнитный момент

$$p_m = IS = qvr/2.$$

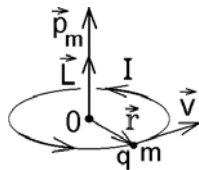


Рис.6.5

С учетом направления векторов, указанных на рис.6.5, движущаяся заряженная частица обладает магнитным моментом

$$\vec{p}_m = \frac{q}{2} [\vec{r}, \vec{v}]. \quad (6.21)$$

Эта формула справедлива не только для круговой, но и для любой другой траектории частицы. Если учесть, что момент импульса частицы  $\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}] = m[\vec{r}, \vec{v}]$ , то оказывается, что

магнитный момент и момент импульса движущейся заряженной частицы связаны соотношением

$$\vec{p}_m = \frac{q}{2m} \vec{L}, \quad (6.22)$$

которое называется гиромагнитным отношением.

На рис. 6.5 изображено движение положительно заряженной частицы. Заряд электрона  $q = -e$  отрицателен, и для электрона с массой  $m_e$  векторы  $\vec{p}_m$  и  $\vec{L}$  направлены в противоположные стороны (рис.6.6).

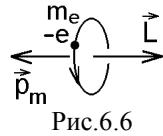


Рис.6.6

Намагничивание среды может происходить при появлении элементарных токов намагничивания, созданных движением электронов. При сложении магнитных моментов отдельных электронов, согласно формуле (6.22), складываются и моменты их импульсов:

$$\vec{p}_m = \sum \vec{p}_{mi} = -\frac{e}{2m_e} \sum \vec{L}_i = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}.$$

Гиромангнитное отношение справедливо не только для отдельного электрона, но и для всего намагниченного образца в целом.

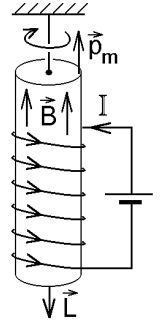


Рис.6.7

Это было проверено в опытах Эйнштейна-де Хааза (1915г.) (рис.6.7). Внутри соленоида с током создавалось магнитное поле  $\vec{B}$ , которое намагничивало подвешенный металлический цилиндр. При появлении механического момента импульса  $\vec{L}$  цилиндр начинал вращаться в направлении, указанном стрелкой.

Обратный эффект Барнетта был обнаружен еще в 1909г. Если ферромагнитный железный цилиндр привести во вращение (рис.6.8), то он намагничивается и создает дополнительное магнитное поле  $\vec{B}$ .

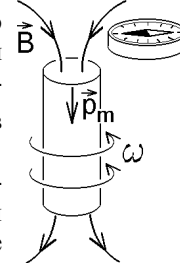


Рис.6.8

Полученная формула (6.22) говорит о том, что магнитный момент заряженной микрочастицы будет квантоваться вместе с ее моментом импульса. Для электрона  $\hat{p}_m = -\left(\frac{e}{2m_e}\right) \hat{L}$ . Если ввести постоянную

$$\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2, \quad (6.23)$$

называемую магнетоном Бора ( $e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона), то с учетом формул (6.16) и (6.20) получаем дискретный спектр разрешенных

значений величины магнитного момента и его проекции на выделенную ось  $z$  для движущегося электрона:

$$p_m = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \text{ где } l = 0, 1, 2, \dots; \quad p_{mz} = -\mu_B m, \text{ где } m = 0, \pm 1, \dots, \pm l. \quad (6.24)$$

Магнетон Бора – это квант магнитного момента. Ориентация вектора  $\vec{p}_m$  в пространстве изображается аналогично рис.6.4.

## 5. Спин

Согласно планетарной модели (рис.3.5) магнитный момент атома должен быть суммой магнитных моментов всех его электронов:  $\vec{p}_m = \sum \vec{p}_{mi}$ . Магнитным моментом ядра, в силу формулы (6.22), можно пренебречь, так как масса ядра в тысячи раз больше массы электрона. Попытка измерить  $\vec{p}_m$  атома впервые была сделана в опытах Штерна-Герлаха (1921г.), схема которых приведена на рис.6.9.

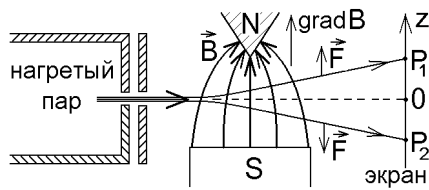


Рис.6.9

Узкий пучок атомов испаренного серебра проходил через область неоднородного магнитного поля, градиент которого направлен вдоль оси  $z$ . Каждый атом будет крошечным магнитным диполем, энергия которого во внешнем магнитном поле  $U = -\vec{p}_m \cdot \vec{B}$ . Градиент этой

энергии определяет силу, действующую на атом:

$$F_z = -\text{grad}_z U = \frac{\partial}{\partial z} \left( \underbrace{p_{mx} B_x + p_{my} B_y}_{=\text{const}} + p_{mz} B_z(z) \right) = p_{mz} \frac{\partial B_z}{\partial z}.$$

Отклонение атома вдоль оси  $z$  должно быть пропорционально проекции  $p_{mz}$  его магнитного момента.

Результат опыта Штерна-Герлаха оказался странным: атомы пучка попадали только в две симметрично расположенные точки  $P_1$  и  $P_2$  экрана (рис.6.9), т.е. имели только два разрешенных значения проекции  $p_{mz}$ !

Этот результат доказывает, что магнитный момент квантуется (имеет только отдельные разрешенные значения), но противоречит выводу (6.24).

Формула (6.24) предсказывает расщепление пучка атомов на **нечетное** число  $2l+1$  пучков (это число разных значений магнитного квантового числа  $m$ ). Даже если атомы не возбуждены и находятся в состоянии с

квантовым числом  $l=0$ , весь пучок должен попадать в центральную точку О экрана (рис.6.9).

Результат опыта Штерна-Герлаха смогла объяснить гипотеза о существовании у микрочастиц момента импульса, **не связанного с движением частицы в пространстве**. Эта гипотеза была предложена Дж.Уленбеком и С.Гадсмитом в 1925 г. для объяснения ряда особенностей спектров излучения атомов, о которых будет сказано в следующих главах. Такой момент называется собственным моментом импульса, или спином  $\vec{L}_s$  (от английского слова "spin" – кружение, верчение). Величина спина  $L_s$  строго фиксирована для каждой частицы и не может меняться.

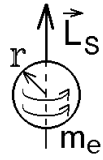


Рис.6.10

С классической точки зрения момент импульса, не связанный с движением в пространстве, можно связать только с вращением частицы вокруг собственной оси (рис.6.10). Тогда можно проквантовать собственный момент импульса аналогично моменту  $\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}]$  и получить формулы для разрешенных значений величины  $L_s$  и его проекции на выделенную ось  $L_{sz}$ , аналогичные формулам (6.16) и (6.20):

$$L_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}; \quad L_{sz} = \hbar \sigma, \quad \text{где } \sigma = \dots, \pm(s-1), \pm s. \quad (6.25)$$

Величины спина  $L_s$  и его проекции  $L_{sz}$  определяются двумя квантовыми числами  $s$  и  $\sigma$ . Число  $s$  называют спиновым квантовым числом (а часто – просто спином).

*Замечание:* величина спина электрона, следующая из эксперимента,  $L_s = 9,14 \cdot 10^{-35} \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}$ . Если считать электрон шариком радиуса  $r$  с моментом инерции  $I = 2m_e r^2/5$ , вращающимся вокруг своей оси с угловой скоростью  $\omega = L_s/I$ , то скорость движения точки на поверхности шарика  $v = \omega r = 5L_s/(2m_e r)$ . До сих пор размер электрона не измерен, по крайней мере, он много меньше размера атомного ядра ( $r \ll 10^{-15} \text{ м}$ ). Чтобы при вращении частицы с таким радиусом возник момент импульса  $L_s$  с приведенной выше величиной, должно нарушаться основное требование теории относительности  $v = \omega r < c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ , что невозможно.

*Вывод:* спин микрочастиц не связан с действительным вращением в пространстве. Это – квантовое свойство. Даже если размер частицы равен нулю, она ведет себя так, как если бы вращалась с моментом импульса  $\vec{L}_s$ .

С отсутствием реального вращения связаны две особенности спина.

1) В отличие от целых квантовых чисел  $l$  и  $m$ , спиновое число  $s$  может быть как целым, так и полуцелым. Для фотона  $s = 1$ ; для электрона, протона, нейтрона  $s = 1/2$ .

2) С собственным моментом импульса связан собственный магнитный момент  $\vec{p}_{ms}$ . Но гиромагнитное отношение для него аномально, оно в два раза больше отношения (6.22). Для электрона

$$\vec{p}_{ms} = -\left(e/m_e\right)\vec{L}_s. \quad (6.26)$$

Формула (6.26) была проверена экспериментально в опытах Эйнштейна-де Хааза (рис.6.7) в случае **ферромагнитного** цилиндра. Величина  $\vec{p}_m$  определялась по создаваемому намагниченным цилиндром магнитному полю, а величина  $\vec{L}$  – по углу закручивания нити подвеса. Их отношение оказалось равным  $e/m_e$ , т.е.

ферромагнетизм обусловлен собственными магнитными моментами электронов, а не токами намагничивания.

С учетом (6.25) и (6.23) формулы квантования собственного магнитного момента электрона имеют вид:

$$p_{ms} = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)}, \text{ где } s = 1/2; \quad p_{msz} = -2\mu_B \sigma, \text{ где } \sigma = \pm 1/2. \quad (6.27)$$

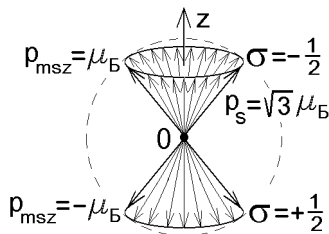


Рис.6.11

И спин  $L_s$ , и собственный магнитный момент электрона  $p_{ms}$  могут иметь только две проекции на любую выделенную ось (рис.6.11):  $L_{sz} = \pm \hbar/2$ ;  $p_{msz} = \pm \mu_B$ . Это объясняет результат опыта Штерна-Герлаха (рис.6.9): расщепление на два пучка произошло из-за того, что магнитное поле действовало на собственный магнитный момент электрона:  $F_z = p_{msz} \partial B / \partial z$ .

## Квантовая теория одноэлектронного атома

### 1. Одноэлектронный атом в нерелятивистском приближении

Определим свойства квантовой системы, образованной электроном, движущимся в поле массивного неподвижного ядра с зарядом  $+Ze$ . Полуклассическая модель такого водородоподобного атома уже была рассмотрена в §2 гл.3.

Электрон с массой  $m_e$  находится в бесконечно глубокой кулоновской потенциальной яме (рис.7.1), и его волновая функция будет решением стационарного уравнения Шредингера (4.34):

$$\Delta\psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E + \frac{kZe^2}{r} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = 0, \quad E < 0. \quad (7.1)$$

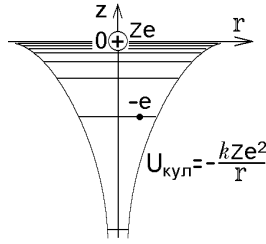


Рис.7.1

Определим такую волновую функцию  $\psi$ , которая одновременно являлась бы собственной функцией оператора полной энергии (решением уравнения (7.1)), а также операторов квадратов момента импульса и магнитного момента и их проекций на ось  $z$ . Все эти операторы коммутируют друг с другом и, следовательно, для электрона в атоме **одновременно** можно найти разрешенные значения всех величин  $E, L, p_m, L_z$  и  $p_{mz}$ .

Учтем, что оператор  $\hat{L}^2$  (6.18) пропорционален угловой части оператора Лапласа, записанного в сферических координатах:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cotg \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (7.2)$$

Это позволяет разделить переменные

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (7.3)$$

где  $Y_l^m$  – сферические функции. Подставляя (7.2) и (7.3) в (7.1) и, учитывая формулу (6.19), приходим к уравнению для определения радиальной части волновой функции:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) - \left( \frac{\kappa^2}{r_1^2} - \frac{2Z}{r_1 r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f = 0, \quad (7.4)$$

где введены положительные константы

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{k m_e e^2} \quad \text{и} \quad \mathfrak{x}^2 = -\frac{2\hbar^2 E}{k^2 m_e e^4} = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} r_1^2. \quad (7.5)$$

Как видно из формулы (3.21),  $r_1$  – это радиус первой боровской орбиты. Приведем уравнение (7.4) к более удобному для решения виду, совершая замену функции

$$f(r) = R(r)/r, \quad (7.6)$$

а затем вводя новую безразмерную переменную  $\xi = r/r_1$ . В результате преобразований получим

$$\frac{d^2 R}{d\xi^2} + \frac{2Z}{\xi} R - \frac{l(l+1)}{\xi^2} R - \mathfrak{x}^2 R = 0.$$

$$\text{После подстановки} \quad R(\xi) = e^{-\mathfrak{x}\xi} \xi^{l+1} g(\xi) \quad (7.7)$$

и после вычисления всех производных это уравнение приводится к дифференциальному уравнению для определения неизвестной функции  $g(\xi)$ :

$$\xi \frac{d^2 g}{d\xi^2} + (2l+2-2\mathfrak{x}\xi) \frac{dg}{d\xi} + (2Z-2\mathfrak{x}(l+1))g = 0, \quad (7.8)$$

которое носит название уравнения Куммера или вырожденного гипергеометрического уравнения. Его решением будет специальная вырожденная гипергеометрическая функция

$$g(\xi) = F\left(\frac{Z}{\mathfrak{x}} - l - 1; 2l+2; 2\mathfrak{x}\xi\right). \quad (7.9)$$

*Вывод:* как видим, волновые функции всех реальных физических систем записываются с помощью довольно сложных специальных функций. Квантовые объекты требуют особого математического языка. Природу нельзя описать, а тем более нельзя понять, используя только правила арифметики и элементарные математические функции.

Запишем решение (7.9) в виде ряда (5.36):  $g(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \xi^k$ . После подстановки в (7.8) получим

$$\begin{aligned} & \sum_{k=2} A_k k(k-1) \xi^{k-1} + (2l+2) \sum_{k=1} A_k k \xi^{k-1} - \\ & - 2\mathfrak{x} \sum_{k=1} A_k k \xi^k + (2Z-2\mathfrak{x}(l+1)) \sum_{k=0} A_k \xi^k = 0. \end{aligned}$$

В первых двух суммах последнего соотношения сделаем сдвиг индекса суммирования  $k \rightarrow k+1$ , что позволяет привести его к виду

$$\sum_{k=0}^{\infty} [A_{k+1}(k+1)k + (2l+2)A_{k+1}(k+1) - 2\mathfrak{x}A_k k + (2Z-2\mathfrak{x}(l+1))A_k] \xi^k = 0.$$

Все сомножители при линейно независимых функциях  $\xi^k$ , выделенные квадратными скобками, должны обращаться в нуль, что дает рекуррентное соотношение для определения коэффициентов  $A_k$ :

$$A_{k+1} = \frac{2\alpha(k+l+1) - 2Z}{(k+1)(k+2l+2)} A_k. \quad (7.10)$$

При  $k \rightarrow \infty$  формула (7.10) примет вид  $A_{k+1} \approx 2\alpha A_k / k$ . Но это коэффициенты разложения в ряд функции  $g(\xi) = e^{2\alpha\xi} = \sum_{k=0}^{\infty} (2\alpha\xi)^k / k!$ . Эта функция, а вместе с ней и функции (7.7), (7.6) и волновая функция  $\psi$  будет бесконечно возрастать при  $\xi \rightarrow \infty$  и  $r \rightarrow \infty$ . Это физически бессмысленно, так как плотность вероятности  $|\psi|^2$  не может быть бесконечной.

Поэтому ряд должен быть конечным – при некотором целом значении  $k = n_r = 0, 1, 2, \dots$ , которое называют радиальным квантовым числом, числитель выражения (7.10) обязан стать равным нулю:

$$\alpha(n_r + l + 1) - Z = 0, \text{ или } \alpha n = Z, \quad (7.11)$$

где целое число  $n = n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \dots$  называется главным квантовым числом.

Так как  $l = n - n_r - 1$  и  $l \geq 0$ , то величина орбитального квантового числа в одноэлектронном атоме ограничена значением главного квантового числа:  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ . Из соотношений (7.5) и (7.11) следует:

$$\alpha = Z/n = \sqrt{-2\hbar^2 E / (k^2 m_e e^4)}, \text{ что позволяет вычислить энергию } E.$$

Разрешенные значения энергии электрона в одноэлектронном атоме, являющиеся одновременно разрешенной энергией самого атома,

$$E_n = -\frac{k^2 Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.12)$$

совпадают со значениями, полученными в боровской модели.

Волновые функции всех состояний одноэлектронного атома с разрешенными значениями энергии  $E_n$  выражаются через сферические и вырожденные гипергеометрические функции (их можно найти в математических справочниках) по формулам (7.3), (7.6), (7.7), (7.9) и (7.11):

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A \left( \frac{r}{r_1} \right)^l e^{-Zr/nr_1} F \left( -n+l+1; 2l+2; \frac{2Zr}{nr_1} \right) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (7.13)$$

где постоянная  $A$  определяется из условия нормировки  $\int |\psi|^2 dV = 1$ . Вырожденные гипергеометрические функции  $F(n; m; x)$  при целых аргументах  $n$  и  $m$  конечны и называются полиномами Лагерра.

Волновая функция (7.13) зависит от трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$ , где

$$\begin{array}{l} \text{главное квантовое число } n = 1, 2, \dots, \infty; \\ \text{орбитальное квантовое число } l = 0, 1, 2, \dots, n-1; \\ \text{магнитное квантовое число } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \end{array} \quad (7.14)$$

а разрешенная энергия  $E_n$  (7.12) зависит только от главного квантового числа  $n$ . Уровни энергии в таком атоме вырождены. Одному и тому же значению  $E_n$  соответствуют разные волновые функции, различающиеся числами  $l$  и  $m$ . Эти волновые функции описывают состояния с разными разрешенными значениями момента импульса  $L$ , магнитного момента  $p_m$  и их проекций (в соответствии с формулами (6.16), (6.20) и (6.24)):

$$\begin{array}{l} L = \hbar \sqrt{l(l+1)}; \quad p_m = \mu_B \sqrt{l(l+1)}; \quad l = 0, 1, \dots, n-1, \\ L_z = \hbar m; \quad p_{mz} = \mu_B m; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l. \end{array} \quad (7.15)$$

Состояние электрона в атоме принято характеризовать двумя квантовыми числами  $(n, l)$ , заменяя величину квантового числа  $l$  буквой:

|                       |   |   |   |   |   |      |
|-----------------------|---|---|---|---|---|------|
| орбитальное число $l$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | .... |
| состояние:            | s | p | d | f | g | .... |

Приведем выражение нескольких волновых функций (7.13) в низших энергетических состояниях для атома водорода ( $Z=1$ ):

$$1s - \text{состояние } (n=1, l=0) \quad \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_1^3}} e^{-r/r_1};$$

$$2s - \text{состояние } (n=2, l=0) \quad \psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{8\pi r_1^3}} e^{-r/2r_1} \left( 1 - \frac{r}{2r_1} \right);$$

$$2p - \text{состояние } (n=2, l=1) \quad \psi_{21m} = \frac{1}{\sqrt{24 r_1^3}} \frac{r}{r_1} e^{-r/2r_1} Y_1^m(\theta, \varphi),$$

$$\text{где } Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}.$$

В качестве упражнения подставьте эти функции в уравнение Шредингера (7.1) и убедитесь, что они будут его решениями, соответствующими энергиям (7.12).

Наиболее просто описывается основное  $1s$ -состояние атома водорода с низшей энергией  $E_1 = -13,6$  эВ. Облако плотности вероятности обнаружения электрона, которое называют электронным облаком, распределено вокруг ядра симметрично, не зависит от угловых координат и исчезает при  $r \rightarrow \infty$ . Вероятность нахождения электрона на расстоянии от  $r$  до  $r+dr$  от ядра вычисляется по формуле (4.3):

$$dP = |\psi_{100}|^2 dV = |\psi_{100}|^2 4\pi r^2 dr, \text{ откуда } \frac{dP}{dr} = \frac{4r^2}{r_1^3} e^{-2r/r_1}.$$

График этой функции показан на рис.7.2 и имеет максимум при  $r = r_1$ .

Первая боровская орбита с радиусом  $r_1$  – это место, где максимальна вероятность нахождения электрона в состоянии с наименьшей энергией.

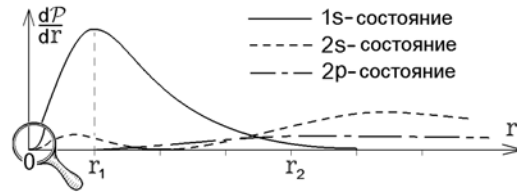


Рис.7.2

К сожалению, подобное утверждение неверно для электрона в возбужденном состоянии. Так, в  $2s$ -состоянии функция  $dP/dr = |\psi_{200}|^2 \cdot 4\pi r^2$  имеет два максимума при  $r = 0,764r_1$

и  $r = 5,236r_1$  (рис.7.2), и эти координаты не совпадают с радиусом второй боровской орбиты  $r_2 = 4r_1$ . Только у электрона с квантовым числом  $l = n - 1$  место наиболее вероятного обнаружения совпадает с боровской орбитой (3.22).

В основном  $1s$ -состоянии  $l = 0$ , и электрон, согласно формулам (7.15), обладает нулевым моментом импульса и магнитным моментом:  $L = 0$  и  $p_m = 0$ .

С точки зрения классической теории электрон или не движется, или совершает колебания по прямой линии, проходящей через ядро, что невозможно!

*Вывод:* нельзя утверждать, что "электроны в атоме вращаются по орбитам". И классическая планетарная модель атома (рис.3.5), и полуклассическая модель Бора (рис.3.6) дают неверные результаты. Траектория движения электрона в атоме не определена. Все, что известно об электроны – это распределение плотности его электронного облака, т.е. вероятности нахождения в той или иной точке с тем или иным разрешенным значением

энергии, момента импульса и т.п. Согласно квантовой теории переход электрона из одного стационарного состояния с определенной энергией  $E$  в другое стационарное состояние означает не переход с одной боровской орбиты на другую, а изменение конфигурации электронного облака в атоме (изменение волновой функции стационарного состояния).

Следует помнить, что **электронное облако** – это не сам электрон, а только плотность вероятности его обнаружения. При попытке найти его истинное положение он будет обнаружен как точечная частица. Но в процессе нахождения точных координат электрона системе будет передана такая энергия, которая разрушит сам атом.

Еще один интересный результат – зависимость плотности электронного облака от угла  $\theta$  для электрона, находящегося в  $p$ -,  $d$ -,  $f$  ... состояниях. Вероятность обнаружения электрона в пределах телесного угла  $d\Omega$  определяется, согласно формуле (7.13), квадратом модуля сферической функции:

$$d\mathcal{P} \sim |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega.$$

От угла  $\varphi$  это выражение не зависит, а зависимость плотности электронного облака от угла  $\theta$  для нескольких низших энергетических состояний показана на рис.7.3.

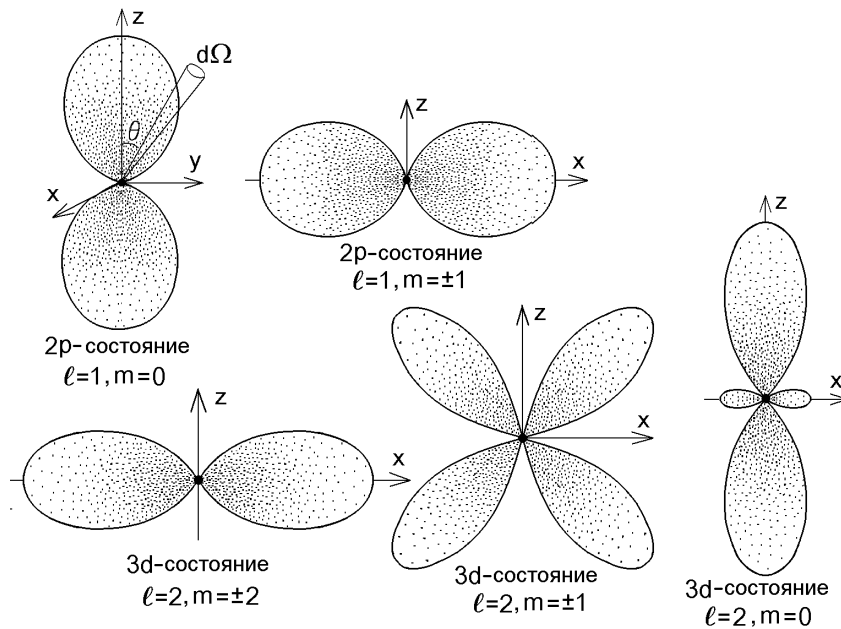


Рис.7.3

С помощью квантовой теории удастся объяснить структуру молекул или тип кристаллической решетки твердых тел. Связи между соседними атомами возникают при перекрывании их электронных облаков, которые вытянуты в определенных направлениях (рис.7.3), и в современной квантовой химии называются электронными орбиталями. Положения соседних атомов в кристаллической решетке будут строго упорядочены в пространстве в соответствии с направлениями орбиталей. Например, перекрывающиеся электронные облака для льда изображены на рис.7.4.

*Замечание:* однако объяснить свойства даже простейшего атома водорода с помощью уравнения Шредингера (7.1) не удастся. Оно **нерелятивистское**, и поэтому не описывает все изменения в структуре энергетических уровней атома, связанные с релятивистскими поправками и со спином электрона.

## 2. Релятивистские поправки к структуре энергетических уровней

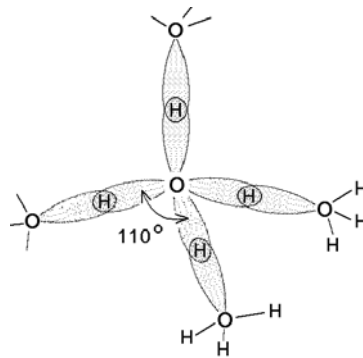


Рис.7.4

В действительности нерелятивистская физика является лишь удобным приближением в случае малых скоростей  $v \ll c$ . Попробуем описать стационарное состояние одноэлектронного атома с помощью релятивистского уравнения Клейна-Гордона-Фока (4.39). Внешне оно совсем не похоже на уравнение Шредингера (7.1), и будет интересным выяснить, насколько сильно меняется спектр разрешенных значений энергии при учете релятивистских поправок.

*Замечание:* **уравнение Клейна-Городона-Фока (4.37) или (4.39) справедливо только для частиц со спиновым**

**числом  $s = 0$ .** Поэтому точных значений энергии электрона (частицы со спиновым числом  $s = 1/2$ ) в одноэлектронном атоме оно все еще не даст. Такое уравнение может правильно описать, например, адронный атом (рис.7.5), в котором вокруг положительного ядра вместо электрона “вращается”  $\pi^-$ -мезон – частица с тем же отрицательным зарядом, что и электрон, но с большей массой и без спина ( $s = 0$ ).

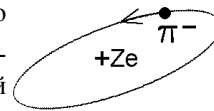


Рис.7.5

Подставим в уравнение (4.39) энергию кулоновского взаимодействия электрона с ядром  $U = -kZe^2/r$ . Учтем явный вид оператора Лапласа (7.2) и разделим

переменные с помощью подстановки (7.3). Угловая часть волновой функции  $\psi$  по-прежнему выражается сферическими функциями  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , для которых выполнено соотношение (6.19). Поэтому уравнение (4.39) приведет к следующему дифференциальному уравнению для радиальной части  $f(r)$  волновой функции:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{df}{dr} \right) - \left( \frac{m_e^2 c^4 - E^2}{c^2 \hbar^2} - \frac{2Zk e^2 E}{\hbar^2 c^2 r} + \frac{l(l+1) - (k^2 Z^2 e^4 / \hbar^2 c^2)}{r^2} \right) f = 0.$$

Это уравнение совпадает по форме с уравнением (7.4), полученным из нерелятивистского уравнения Шредингера, решается аналогично и приводит к тем же волновым функциям (7.13). Следует только заменить прежние значения постоянных  $\alpha^2$ ,  $r_1$  и  $l(l+1)$  во всех формулах (7.5)–(7.13) на новые:

$$r_1 = \frac{\hbar c}{\alpha E}; \quad \alpha^2 = \frac{m_e^2 c^4 - E^2}{\alpha^2 E^2} \quad \text{и} \quad l'(l'+1) = l(l+1) - \alpha^2 Z^2, \quad (7.16)$$

где безразмерная константа

$$\alpha = ke^2 / (\hbar c) = 0,00729 \approx 1/137 \quad (7.17)$$

называется постоянной тонкой структуры. Это – безразмерная константа электромагнитного взаимодействия.

Величина  $\alpha^2 Z^2 \ll 1$  по крайней мере для легких ядер. Из последнего равенства (7.16) с точностью до слагаемых первого порядка малости находим

$$\begin{aligned} l' &= -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + l(l+1) - \alpha^2 Z^2} = -\frac{1}{2} + \left( l + \frac{1}{2} \right) \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2 / \left( l + \frac{1}{2} \right)^2} \approx \\ &\approx -\frac{1}{2} + \left( l + \frac{1}{2} \right) \cdot \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 Z^2}{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2} \right) = l - \alpha^2 Z^2 / (2l+1). \end{aligned}$$

Дискретный спектр разрешенных значений энергии определяется из соотношения (7.11), обеспечивающего граничное условие  $|\psi|^2 \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ :

$$\alpha = \frac{Z}{n_r + l' + 1} = \frac{Z}{n - \alpha^2 Z^2 / (2l+1)} \approx \frac{Z}{n} \left( 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n(2l+1)} + \dots \right), \quad (7.18)$$

где  $n = n_r + l + 1$  – главное квантовое число.

Из второго равенства (7.16) следует  $E^2 = m^2 c^4 / (1 + \alpha^2 \alpha^2)$ , а так как  $\alpha^2 \alpha^2 \ll 1$ , то воспользуемся формулой разложения в ряд  $(1 + \varepsilon)^{-1/2} = 1 - \varepsilon/2 + 3\varepsilon^2/8 - \dots$  при  $\varepsilon \ll 1$ . После подстановки (7.18) находим

$$E = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 + \alpha^2 \mathfrak{x}^2}} \approx m_e c^2 \left( 1 - \frac{1}{2} \alpha^2 \mathfrak{x}^2 + \frac{3}{8} \alpha^4 \mathfrak{x}^4 \right) \approx$$

$$\approx m_e c^2 \left( 1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4 Z^4}{n^3(2l+1)} + \frac{3}{8} \frac{\alpha^4 Z^4}{n^4} + O(\alpha^6 Z^6) \right).$$

Подставив сюда постоянную тонкой структуры (7.17), приходим к выводу:

учет релятивистских поправок приводит к следующему спектру разрешенных значений энергии электрона в одноэлектронном атоме:

$$E_{nl} = m_e c^2 - \frac{k^2 Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} + \frac{k^4 Z^4 m_e e^8}{c^2 \hbar^4 n^4} \left( \frac{3}{8} - \frac{n}{2l+1} \right), \quad (7.19)$$

где  $m_e$  и  $e$  – масса и заряд электрона;  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ .

Первое слагаемое в (7.19) – это энергия покоя электрона. Второе слагаемое совпадает с результатом (7.12). **В первом приближении релятивистская теория дает тот же спектр энергии, что и нерелятивистское уравнение Шредингера!**

Третье слагаемое в (7.19) приводит к расщеплению энергетических уровней, так как разрешенные значения энергии зависят не только от главного  $n$ , но и от орбитального квантового числа  $l$ . Каждый уровень энергии на рис.3.12 разделится на  $n$  близко расположенных уровней. Подобное расщепление очень невелико, так как  $(k^4 m_e e^8) / (c^2 \hbar^4) \approx 1,45 \cdot 10^{-3}$  эВ. Поэтому его называют тонкой структурой энергетических уровней. Однако правильный вид тонкой структуры еще не определен, поскольку мы не учли спин частиц, составляющих атом.

### 3. Полный момент импульса и спин-орбитальное взаимодействие

Помимо момента импульса  $\vec{L}$ , созданного орбитальным движением частицы, она обладает собственным моментом импульса или спином  $\vec{L}_s$ . В классической теории моменты должны складываться векторно (рис.7.6), образуя полный момент импульса

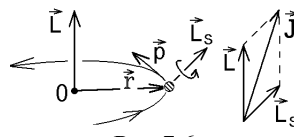


Рис.7.6

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{L}_s. \quad (7.20)$$

Таким образом, для электрона, обладающего спином  $\vec{L}_s$ , следует искать разрешенные значения полного момента импульса  $\vec{J}$ . Эта задача дает результаты, подобные результатам (6.16) и (6.20) квантования любого момента импульса.

Невозможно определить проекции  $\vec{J}$  на все оси координат. Одновременно с энергией электрона можно определить лишь величину полного момента и его проекцию на одну выделенную ось:

$$J = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad J_z = \hbar m_j, \quad m_j = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm j, \quad (7.21)$$

где  $j$  и  $m_j$  – квантовые числа, аналогичные орбитальному и магнитному квантовым числам  $l$  и  $m$ .

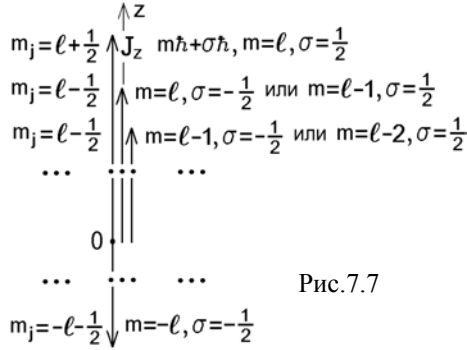


Рис.7.7

Возможные значения чисел  $j$  и  $m_j$  можно найти, складывая известные проекции  $L_z = m \hbar$ ,  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$  и  $L_{sz} = \sigma \hbar$ ,  $\sigma = \pm s, \pm(s-1), \dots$ . Для электрона  $\sigma = \pm 1/2$ , и результат сложения изображен на рис.7.7. Видно, что

$$J_z = L_z + L_{sz} = (m + \sigma) \hbar = m_j \hbar,$$

откуда

$$m_j = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm j, \quad \text{где } j = l + 1/2 \text{ или } l - 1/2. \quad (7.22)$$

Следует также учесть взаимодействие собственного магнитного момента с эффективным магнитным полем, созданным движением электрона:  $U_{co} = -\vec{p}_{ms} \cdot \vec{B}_{эфф}$ . Магнитный момент  $\vec{p}_m$  (6.21) в это взаимодействие не входит, так как создан тем же движением электрона и сам на себя действовать не может.

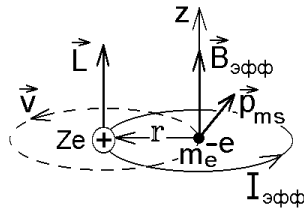


Рис.7.8

Чтобы получить энергию  $U_{co}$  спин-орбитального взаимодействия, перейдем в систему отсчета, где электрон неподвижен (рис.7.8), а по орбите радиуса  $r$  с угловой скоростью  $\omega = v/r$  вращается ядро, создавая эффективный ток

$$I_{эфф} = \frac{\Delta q}{\Delta t} = \frac{Ze}{2\pi/\omega} = \frac{Zev}{2\pi r} \quad (\text{за один период обращения}).$$

Кольцевой ток создает магнитное поле с индукцией

$$B_{эфф} = \frac{\mu_0 I_{эфф}}{2r} = \frac{4\pi k}{c^2} \frac{I_{эфф}}{2r} = \frac{kZev}{c^2 r^2} = \frac{kZeL}{m_e c^2 r^3},$$

где  $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$ ,  $L = m_e v r$  – момент импульса электрона с массой  $m_e$ . Это поле действует на собственный магнитный момент  $\vec{p}_{ms}$  электрона, опреде-

ляемый формулой (6.26). Находим  $U_{co} = -\vec{p}_{ms} \cdot \vec{B}_{эфф} = \frac{k Z e^2}{m_e^2 c^2 r^3} \vec{L}_s \cdot \vec{L}$ , но эта

формула не совсем точна, поскольку при переходе из системы отсчета, связанной с ядром, в неинерциальную систему, связанную с электроном, должно меняться и магнитное поле.

Точная формула для оператора энергии спин-орбитального взаимодействия, получаемая в квантовой теории, имеет вид:

$$\hat{U}_{co} = \frac{k Z e^2}{2 m_e^2 c^2 r^3} \hat{L}_s \cdot \hat{L}. \quad (7.23)$$

Это – взаимодействие между собственным и орбитальным моментами импульса.

Разрешенные значения точной энергии легко найти с учетом формулы (7.20):

$$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{L}_s)^2 = \hat{L}^2 + \hat{L}_s^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{L}_s, \quad \text{откуда} \quad \hat{L} \cdot \hat{L}_s = (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{L}_s^2)/2.$$

Подставляя сюда известные разрешенные значения  $J^2, L^2$  и  $L_s^2$  из формул (7.21), (6.20) и (6.25), получаем два возможных числа:

$$\vec{L}_s \cdot \vec{L} = \frac{\hbar^2}{2} \left( j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) = \begin{cases} \hbar^2 l/2 & \text{при } j = l + 1/2 \\ -\hbar^2 (l+1)/2 & \text{при } j = l - 1/2. \end{cases}$$

Необходимо учитывать как релятивистские поправки к энергии электрона, так и энергию спин-орбитального взаимодействия. Для их определения приходится решать не релятивистское уравнение Клейна-Гордона-Фока, а его обобщение для частиц со спиновым числом  $s = 1/2$  – уравнение Дирака. В результате каждый энергетический уровень расщепляется на два подуровня тонкой структуры. Величина этого расщепления мала, так как, приняв  $r \approx 10^{-10}$  м, имеем  $k e^2 \hbar^2 / (2 m_e^2 c^2 r^3) \sim 10^{-4}$  эВ. Но оно приводит к наблюдаемому расщеплению каждой линии спектра водорода (рис.3.14) в дублет из двух близко расположенных линий. Чтобы увидеть это расщепление надо использовать спектрометры (дифракционные решетки) с большой разрешающей способностью.

Истинная формула тонкой структуры энергетических уровней водородоподобного атома с учетом спин-орбитального взаимодействия имеет вид:

$$E_{nj} = m_e c^2 - \frac{k^2 Z^2 m_e e^4}{2 \hbar^2 n^2} + \frac{k^4 Z^4 m_e e^8}{c^2 \hbar^4 n^4} \left( \frac{3}{8} - \frac{n}{2j+1} \right), \quad (7.24)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $j = l \pm 1/2$ ;  $l = 0, 1, \dots, n-1$  (сравните с формулой (7.19)). Заметим, что  $j \geq 0$ , и поэтому уровни с  $l = 0$  в дублет не расщепляются (для них  $j = 1/2$ ).

#### 4. Атом во внешнем поле

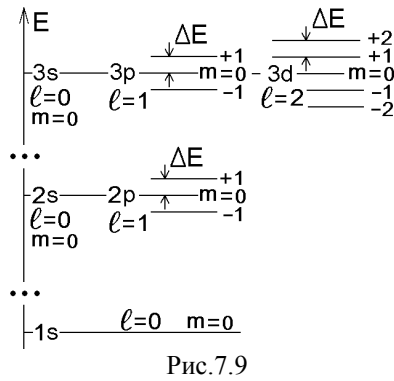


Рис. 7.9

Поместим атом во внешнее магнитное поле с индукцией  $\vec{B}$ , выделяющее направление оси  $z$ . Если не учитывать спин, то с полем  $\vec{B}$  начнет взаимодействовать магнитный момент  $\vec{p}_m$ . К энергии атома надо добавить энергию взаимодействия, которая с учетом формулы (6.24) имеет величину

$$U_{вз} = -\vec{p}_m \vec{B} = -p_{mz} B = \mu_B B m, \quad (7.25)$$

где  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$  (знак изменился из-за того, что вектор

$\vec{p}_m$  направлен противоположно вектору  $\vec{L}$ ).

Каждый разрешенный уровень энергии расщепляется на  $2l + 1$  подуровень, как показано на рис. 7.9 (тонкая структура на этом рисунке отсутствует, а промежутки между уровнями энергии показаны непропорционально). Расстояние между любыми соседними расщепленными подуровнями одинаково:  $\Delta E = \mu_B B$ .

Такая простая картина расщепления уровней верна для адронного атома (рис. 7.5). В реальном одноэлектронном ( $s_{\text{электрона}} = 1/2$ ) атоме картина расщепления уровней много сложнее.

Пусть внешнее магнитное поле относительно невелико. Из-за спин-орбитального взаимодействия орбитальный и собственный моменты импульса электрона связаны в полный момент  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{L}_s$ . Вместе с энергией можно найти только величину  $J$  и проекцию  $J_z$  на ось  $z$ . Одновременно определяется величина любого вектора, параллельного  $\vec{J}$ . Но сумма магнитных моментов

$$\vec{p}_m + \vec{p}_{ms} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} - \frac{e}{m_e} \vec{L}_s \quad (7.26)$$

не параллельна вектору  $\vec{J}$  (рис.7.10). Следовательно, определить можно только вектор  $\vec{P}_m$ , направленный противоположно вектору  $\vec{J}$ , величина которого равна сумме проекций векторов  $\vec{p}_m + \vec{p}_{ms}$  на направление  $\vec{J}$ :

$$\vec{P}_m = p_m \cos \alpha + p_{ms} \cos \beta. \quad (7.27)$$

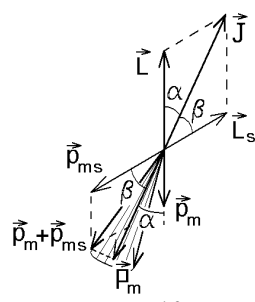


Рис.7.10

Перпендикулярная к  $\vec{J}$  проекция вектора  $\vec{p}_m + \vec{p}_{ms}$  в силу принципа Гейзенберга будет полностью не определена. Наглядно это можно представить как быстрое вращение (прецессию)  $\vec{p}_m + \vec{p}_{ms}$  вокруг направления  $\vec{J}$  (рис.7.10). Результирующая проекция  $\vec{p}_m + \vec{p}_{ms}$  на направление, перпендикулярное  $\vec{J}$ , окажется равной нулю, и результирующий магнитный момент электрона будет равен  $\vec{P}_m$ .

Для векторов, изображенных на рис.7.10,  $(\vec{J} - \vec{L})^2 = \vec{L}_s^2$ ,  $(\vec{J} - \vec{L}_s)^2 = \vec{L}^2$ , откуда  $\vec{J} \cdot \vec{L} = (J^2 + L^2 - L_s^2)/2$ ,  $\vec{J} \cdot \vec{L}_s = (J^2 + L_s^2 - L^2)/2$ . После учета формул (7.21), (6.20) и (6.25) находим

$$\cos \alpha = \frac{\vec{J} \cdot \vec{L}}{J L} = \frac{J^2 + L^2 - L_s^2}{2 J L} = \frac{j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2 \sqrt{j(j+1)l(l+1)}};$$

$$\cos \beta = \frac{\vec{J} \cdot \vec{L}_s}{J L_s} = \frac{J^2 + L_s^2 - L^2}{2 J L_s} = \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2 \sqrt{j(j+1)s(s+1)}}.$$

Подставив эти выражения, а также соотношения (6.24) и (6.27) в уравнение (7.27), получим выражение результирующего магнитного момента электрона в атоме:

$$\vec{P}_m = -\mu_B g \sqrt{j(j+1)} \quad \text{или} \quad \vec{P}_m = -(e/2m_e) g \vec{J}, \quad (7.28)$$

где множитель

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (7.29)$$

называется множителем Ланде.

Взаимодействие с внешним магнитным полем  $\vec{B}$ , направленным по оси  $z$ , дает добавку к разрешенным уровням энергии:

$$U_{B3} = -\vec{p}_m \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e} g J_z B = \mu_B g m_j B, \text{ где } m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j. \quad (7.30)$$

Уровни энергии расщепляются, но из-за наличия множителя Ланде это расщепление различно для разных уровней тонкой структуры.

Слабым магнитным полем будет поле, для которого энергия взаимодействия (7.30) меньше энергии спин-орбитального взаимодействия (7.23):

$$U_{B3} \ll U_{co}, \text{ откуда } B \ll \frac{kZ e^2}{2m_e^2 c^2 r^3} \frac{1}{\mu_B} \approx 1 \text{ Тл при } r = 10^{-10} \text{ м.}$$

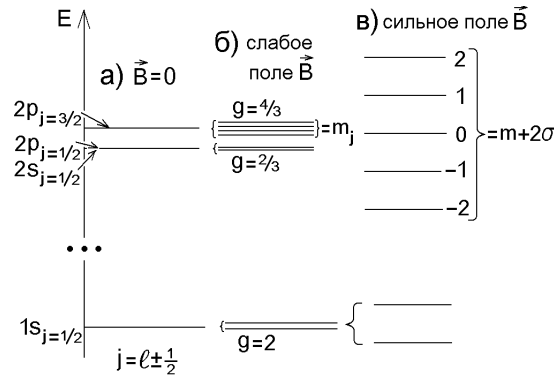


Рис.7.11

В свою очередь, расщепление тонкой структуры между уровнями  $2p_{j=3/2}$  и  $2s_{j=1/2}$  или  $(2p_{j=1/2})$ , равное  $\sim 10^{-3}$  эВ, намного меньше расстояния между уровнями  $1s_{j=1/2}$  и  $2s_{j=1/2}$  (для водорода оно равно 10,2 эВ).

Если внешнее поле становится сильным ( $B \gg 1$  Тл), то спин-орбитальная связь для магнитных моментов разрывается. Орбитальный  $\vec{p}_m$  и собственный  $\vec{p}_{ms}$  магнитные моменты взаимодействуют с полем  $\vec{B}$  независимо, и энергия взаимодействия, определяющая расщепление уровней, запишется формулой

$$U_{B3} = -\vec{p}_m \cdot \vec{B} - \vec{p}_{ms} \cdot \vec{B} = -(p_{mz} + p_{msz})B = \mu_B (m + 2\sigma)B, \quad (7.31)$$

где  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ ;  $\sigma = \pm 1/2$ .

Расщепленные уровни энергии снова находятся на равном расстоянии  $\Delta E = \mu_B B$  друг от друга (рис.7.11,в). Явление эквидистантного расщепления уровней энергии атома в сильных магнитных полях называется эффектом Пашена-Бака.

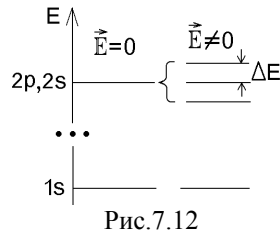


Рис.7.12

Аналогичное расщепление уровней энергии атома во внешнем электрическом поле с напряженностью  $\vec{E}$  называется эффектом Штарка. Для атома водорода без учета тонкой структуры оно изображено на рис.7.12. Уровень энергии  $E_{n=2}$  расщепляется на три уровня. Величина расщепления  $\Delta E = \pm 3 \hbar^2 E / (k m_e e)$ .

### 5. Метод теории возмущений

Наличие внешнего взаимодействия изменяет не только разрешенные значения энергии атома, но и его волновые функции. Допустим, что нам известны и значения энергии  $E_a$ , заданные формулами (7.12) или (7.24), и соответствующие волновые функции  $\psi_a$  для атома в отсутствии внешнего поля. Они определяются уравнением (6.7):

$$\hat{E} \psi_a = E_a \psi_a. \quad (7.32)$$

Включаем внешнее магнитное поле  $\vec{B}$ . К оператору энергии  $\hat{E}$  добавляется оператор потенциальной энергии взаимодействия  $U_{вз} = -\hat{\vec{p}}_m \cdot \vec{B}$ , которую можно считать малой даже в случае сильного поля (в поле  $B = 1000 \text{ Тл}$  величина  $U_{вз} \sim \mu_B B \sim 0,06 \text{ эВ} \ll |E_1| = 13,6 \text{ эВ}$ ). Оператор  $\hat{U}_{вз}$  называется оператором возмущения.

Теперь придется решать новое уравнение Шредингера

$$(\hat{E} + \hat{U}_{вз}) \psi'_a = E'_a \psi'_a. \quad (7.33)$$

Однако новую волновую функцию (решение уравнения (7.33)) можно представить в виде суперпозиции (4.5) волновых функций задачи (7.32):

$$\psi'_a = \sum_c C_{ac} \psi_c, \quad (7.34)$$

причем из условия нормировки новой функции  $\int (\psi'_a)^* \psi'_a dV = 1$  следует, что для выполнения тождества (4.6)

$$\sum_c |C_{ac}|^2 = 1 \text{ должно выполняться условие}$$

$$\int \psi_b^* \psi_c dV = \delta_{bc} = \begin{cases} 1 & \text{при } b = c, \\ 0 & \text{при } b \neq c. \end{cases} \quad (7.35)$$

Подставим разложение (7.34) в (7.33) и учтем соотношение (7.32):

$$\sum_c C_{ac} (\underbrace{\hat{E}_c \psi_c}_{=E_c \psi_c} + \hat{U}_{вз} \psi_c) = \sum_c C_{ac} E'_a \psi_c, \text{ откуда}$$

$$\sum_c C_{ac} (\hat{U}_{вз} \psi_c - (E'_a - E_c) \psi_c) = 0. \quad (7.36)$$

Умножим уравнение (7.36) слева на комплексно сопряженную функцию  $\psi_b^*$ , и, принимая во внимание условие (7.35), проинтегрируем по всему объему пространства:

$$\begin{aligned} \sum_c C_{ac} \int \psi_b^* \hat{U}_{вз} \psi_c dV &= \sum_c C_{ac} (E'_a - E_c) \int \psi_b^* \psi_c dV = \\ &= \sum_c C_{ac} (E'_a - E_c) \delta_{bc} = C_{ab} (E'_a - E_b). \end{aligned}$$

Скалярные величины

$$U_{cb} = \int \psi_b^* \hat{U}_{вз} \psi_c dV \quad (7.37)$$

называют матричными элементами оператора возмущения. Вычислив эти величины, можно из полученного уравнения

$$C_{ab} (E'_a - E_b) = \sum_c C_{ac} U_{cb} \quad (7.38)$$

определить и неизвестные коэффициенты  $C_{ac}$ , и новые энергии  $E'_a$  в случае **малого изменения энергии**  $|U_{cb}| \ll |E_b|$ . Для этого представим искомые величины в виде  $C_{ac} = \delta_{ac} + \Delta C_{ac}$ ,  $E'_a = E_a + \Delta E_a$ , где  $\Delta C_{ac} \ll 1$ ,  $|\Delta E_a| \sim |U_{cb}| \ll |E_a|$  – малые добавки, и подставим их в уравнение (7.38):

$$(\delta_{ab} + \Delta C_{ab})(E_a + \Delta E_a - E_b) = \sum_c (\delta_{ac} + \Delta C_{ac}) U_{cb}.$$

С точностью до малых первого порядка

$$\underbrace{\delta_{ab}(E_a - E_b)}_{=0} + \Delta E_a \delta_{ab} + \Delta C_{ab}(E_a - E_b) = U_{ab} + O(\varepsilon^2).$$

$$\text{При } a = b \text{ получаем } \Delta E_a = U_{aa}. \quad (7.39)$$

$$\text{При } a \neq b \text{ получаем } \Delta C_{ab} = U_{ab} / (E_a - E_b). \quad (7.40)$$

При малом внешнем воздействии использованный метод теории возмущений позволяет непосредственно определить по вычисленным матричным элементам (7.37) новые волновые функции

$$\psi'_a = \psi_a + \sum_{c \neq a} \frac{U_{ac}}{E_a - E_c} \psi_c \quad (7.41)$$

и соответствующие им новые разрешенные значения энергии

$$E'_a = E_a + U_{aa} \quad (7.42)$$

(с точностью до первого порядка малости).

### 6. Правила отбора и эффект Зеемана

Рассмотрим атом, состояние которого описывается волновой функцией  $\psi_a = \psi_{nlm}$  (7.13), и который, например, находится в основном состоянии.

Пусть на атом начинает действовать падающая на него электромагнитная волна, т.е. атом оказывается во внешнем электромагнитном поле, которого раньше не было. При этом атом может изменить свое состояние. В действительности при этом будет происходить процесс поглощения атомом фотона, но такая задача последовательно рассматривается лишь в квантовой теории поля (квантовая электродинамика), где электромагнитное поле квантуется, т.е. представлено в виде совокупности квантов поля – фотонов.

Рассмотрим приближенную задачу воздействия на электрон в атоме электрического поля падающей электромагнитной волны с напряженностью  $\vec{E}$ , пропорциональной числу фотонов в единице объема. Если длина волны  $\lambda$  излучения заметно превышает размер атома, то осуществляется дипольное взаимодействие с энергией

$$U_{вз} = -\vec{p}_e \vec{E}, \quad (7.43)$$

где  $\vec{p}_e = -e\vec{r}$  – электрический дипольный момент электрона,  $\vec{E}$  – напряженность электрического поля фотона (магнитное поле волны действует на электрон в атоме значительно слабее).

В результате воздействия электрон может перейти в состояние с новой волновой функцией  $\psi'_a$  (7.41) и оказаться в любом возбужденном состоянии с волновой функцией  $\psi_c \neq \psi_a$ . Если записать вероятность такого перехода в возбужденное состояние в соответствии с формулами (4.5), (4.6) и (7.41)

$$\mathcal{P}_{a \rightarrow c} = |C_{ac}|^2 = |U_{ac}|^2 / |E_a - E_c|^2,$$

то она определяется матричным элементом (7.37).

Действующая на атом электромагнитная волна (и составляющие ее фотоны) могут иметь плоскую или циркулярную поляризацию. В первом случае направим ось  $z$  вдоль напряженности  $\vec{E}$  (рис.7.13) и запи-

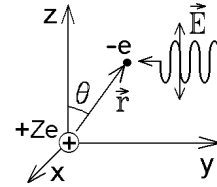
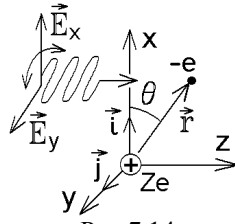


Рис.7.13

шем формулу (7.43) в сферических координатах:

$$U_{вз} = e z E = e E r \cos \theta. \quad (7.44)$$

Во втором случае направим ось  $z$  вдоль направления распространения волны (рис.7.14) и представим циркулярно поляризованную волну как сумму двух плоскополяризованных волн с одинаковой амплитудой, световые векторы которых колеблются во взаимно перпендикулярных направлениях со сдвигом фаз  $\pm \pi/2$ . Тогда



$$\vec{E} = \vec{i} \frac{E}{\sqrt{2}} + \vec{j} \frac{E}{\sqrt{2}} e^{\pm i\pi/2} \quad \text{и}$$

$$U_{вз} = e x \frac{E}{\sqrt{2}} + e y \frac{E}{\sqrt{2}} e^{\pm i\pi/2} = \frac{eE}{\sqrt{2}} (x \pm iy) =$$

$$= \frac{eE}{\sqrt{2}} \cos \theta (\cos \varphi \pm i \sin \varphi) = \frac{eE}{\sqrt{2}} \cos \theta e^{\pm i\varphi}. \quad (7.45)$$

Вычислять матричные элементы для взаимодействия (7.44) или (7.45) с волновыми функциями (7.13) достаточно сложно. Но заметим, что любая сферическая функция имеет вид  $Y_l^m(\theta, \varphi) = f_l^m(\theta) \cdot e^{im\varphi}$ . Поэтому формула (7.37) может быть представлена в виде произведения трех интегралов по независимым переменным  $r, \theta, \varphi$ :

$$U_{nlm \rightarrow n'l'm'} = \begin{cases} \int \dots dr \int \dots d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi & \text{в случае (7.44),} \\ \int \dots dr \int \dots d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'\pm 1)\varphi} d\varphi & \text{в случае (7.45).} \end{cases}$$

Последние интегралы в этом выражении отличны от нуля только при  $m' = m$  в случае (7.44) и  $m' = m \pm 1$  в случае (7.45). Интегрирование по  $\theta$  дает ненулевой результат только при  $l' = l \pm 1$ , а интеграл по  $r$  не равен нулю для любых чисел  $n'$ .

**Вывод:** под действием внешнего электромагнитного поля одноэлектронный атом может перейти в возбужденное состояние с любым главным квантовым числом  $n'$ . Поэтому при возбуждении атомов водорода наблюдается весь спектр, изображенный на рис.3.14. Но значения орбитального и магнитного квантовых чисел могут при этом измениться только на величину

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{и} \quad \Delta m = 0, \pm 1. \quad (7.46)$$

Эти требования называются правилами отбора.

Вероятности перехода в другие возбужденные состояния равны нулю. Поэтому переходы, нарушающие условия (7.46), не происходят и называются запрещенными.

Аналогичная картина возникает и при излучении фотона возбужденным атомом. Если учесть спин электрона, то правила отбора для квантовых чисел запишутся в виде:

$$\begin{cases} \Delta n - \text{любое}; \Delta j = 0, \pm 1; \\ \Delta l = \pm 1; \Delta s = 0; \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{cases} \quad (7.47)$$

Переходы с другим изменением квантовых чисел  $j, l, s$  и  $m_j$  запрещены.

Картина излучательных переходов наиболее проста в том случае, когда можно пренебречь спином и релятивистскими поправками. Это справедливо для адронного атома на рис.7.5 или для многоэлектронных атомов, в которых сумма спинов электронов  $S = 0$ . В этом случае интервалы  $\Delta E = \mu_B B$  между уровнями энергии,

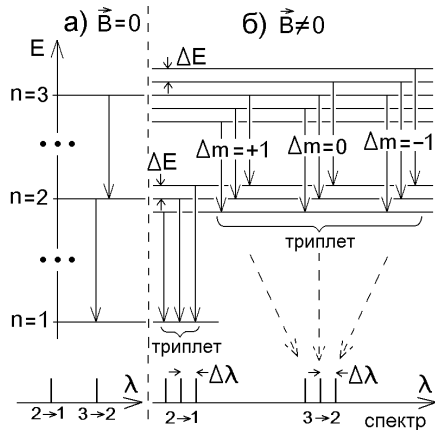


Рис.7.15

расщепленными во внешнем магнитном поле, одинаковы (рис.7.9).

Все разрешенные правилами отбора переходы между расщепленными уровнями для двух линий спектра  $n' = 2 \rightarrow n = 1$  и  $n' = 3 \rightarrow n = 2$  показаны на рис.7.15,б. Все эти переходы происходят с разрешенным изменением квантового числа  $\Delta l = \pm 1$ , но разрешенные спектральные линии  $3s \rightarrow 2p$ ,  $3p \rightarrow 2s$ ,  $3d \rightarrow 2p$  совпадают при отсутствии спин-орбитального взаимодействия. Для переходов с одинаковым изменением  $\Delta m$  расстояния между уровнями энергии  $E_{n=3}$  и  $E_{n=2}$  одинаковы (одинакова длина стрелок на рис.7.15,б). Эти переходы дадут одну и ту же линию спектра.

Во внешнем магнитном поле и линия  $n' = 2 \rightarrow n = 1$ , и линия  $n' = 3 \rightarrow n = 2$  расщепляются в спектре на три близко расположенные линии. Такое триплетное расщепление линий спектра атома во внешнем магнитном поле называется нормальным или простым эффектом Зеемана. Опыт показывает, что центральная линия триплета, соответствующая переходам с  $\Delta m = 0$ , является плоскополяризованным электромагнитным излучением, а боковые линии с  $\Delta m = \pm 1$  – циркулярно-поляризованным излучением, как это и следовало из формул (7.44) и (7.45).

Так как энергия испускаемого фотона отличается для соседних линий триплета на  $\Delta E$  (рис.7.15,б), то  $\Delta\omega = \Delta E/\hbar = \mu_B B/\hbar$ , и интервал между соседними линиями триплетов в спектре

$$\Delta\lambda = \left| \Delta \left( \frac{2\pi c}{\omega} \right) \right| = \frac{2\pi c}{\omega^2} \Delta\omega = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \frac{\mu_B B}{\hbar}$$

пропорционален величине индукции магнитного поля  $B$ .

Реальное расщепление линий спектра в атоме водорода (и других атомах) имеет более сложный вид из-за наличия тонкой структуры (рис.7.11).

Для примера рассмотрим расщепление одной только первой линии серии Лаймана  $n' = 2 \rightarrow n = 1$ . На рис.7.16 изображены стрелками все разрешенные переходы с расщепленных подуровней  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$

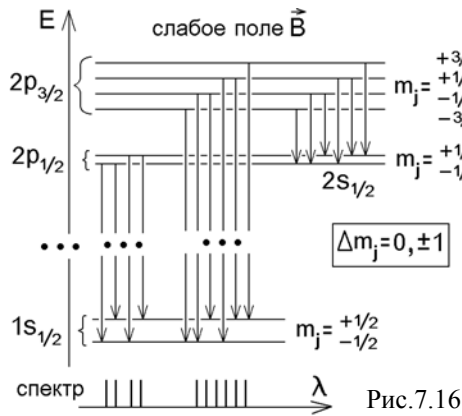


Рис.7.16

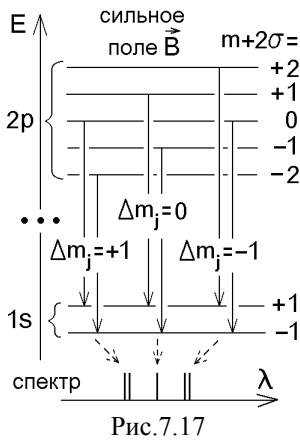


Рис.7.17

на подуровни  $1s_{1/2}$  (дробный индекс внизу обозначает величину квантового числа  $j$ ). Так как интервалы между этими подуровнями различны (различна длина всех стрелок), то в слабом магнитном поле первая линия серии Лаймана расщепится в 10 различных спектральных линий (рис.7.16). Такое сложное расщепление линий спектра называется аномальным или сложным эффектом Зеемана и вызвано зависимостью фактора Ланде (7.29), (7.30) от квантовых чисел  $l, j$ .

Но в сильном внешнем магнитном поле  $\vec{B}$  картина расщепления уровней изменится (рис.7.11), а вместе с тем изменится и спектр.

Разрешенные переходы  $\Delta m_j = 0, \pm 1$  снова образуют триплет расщепленных линий (рис.7.17). В сильном магнитном поле аномальный эффект Зеемана превращается в нормальный. Но из-за очень небольшого (по сравнению с магнитным) спин-орбитального взаимодействия (7.23) боковые линии триплета (циркулярно-поляризованное излучение) расщеплены в дублет, а цен-

тральная (плоскополяризованное излучение) – не расщеплена (рис.7.17).

Отметим несколько особенностей спектра излучения атома.

1) Существуют уровни энергии, на которых электрон находится в возбужденном состоянии, но не может вернуться в основное состояние, так как такой переход запрещен правилами отбора. Таким, например, будет уровень  $2s_{1/2}$ , оказавшись на котором электрон не может вернуться на основной уровень  $1s_{1/2}$ , (рис.7.16). Это запрещено правилом отбора  $\Delta l = \pm 1$ !

Тем не менее, этот переход происходит по следующим причинам.

Среднее время жизни электрона на уровнях, переходы с которых разрешены правилами отбора (7.46) и (7.47),  $\Delta t \sim 10^{-8}$  с. Эти уровни ( $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ , ... в атоме водорода) будут нестабильными. Рассмотрим уровень энергии, переход с которого с испусканием одного электрона правилами (7.46), (7.47) запрещен. Есть возможность, что он произойдет при одновременном испускании двух или нескольких фотонов, но вероятность такого одновременного события крайне мала. Однако правила отбора (7.46) и (7.47) были получены для дипольного излучения, возникающего при взаимодействии с электрическим полем  $\vec{E}$  дипольного электрического момента атома (7.43). Атом, помимо дипольного, может обладать квадрупольным (октупольным и т.п.) электрическими моментами. К энергии дипольного взаимодействия (7.43) следует добавить энергию квадрупольного взаимодействия с внешним полем  $\vec{E}$ . Это приведет к появлению дополнительного квадрупольного излучения, подчиняющегося другим правилам отбора. Поэтому переходы атома из одного состояния в другое, запрещенные правилами (7.46), (7.47) для дипольного излучения, могут быть разрешены другими правилами отбора для квадрупольного излучения, для которого запрещены переходы  $\Delta l = \pm 1$  и разрешены переходы  $\Delta l = 0, \pm 2$ .

И все же квадрупольное излучение слабее дипольного, а октупольное – слабее квадрупольного в  $(\lambda/d)^2$  раз, где  $d \sim 10^{-10}$  м – размер атома,  $\lambda$  – длина волны испущенного фотона. Поэтому квадрупольным излучением в спектре на рис.3.14 при наличии дипольного можно пренебречь. Оно становится существенным в том случае, когда дипольное излучение запрещено. Квадрупольное излучение в этом случае может происходить, но его интенсивность в  $(\lambda/d)^2 > 10^6$  раз меньше дипольного, и среднее время жизни  $\Delta t$  электрона на таком уровне возрастает в  $(\lambda/d)^2$  раз. Подобные уровни энергии или возбужденные состояния атомов называются метастабильными.

Если запрещены и дипольные, и квадрупольные переходы, то из-за октупольных переходов  $\Delta t$  может возрасти еще в  $(\lambda/d)^2$  раз. В результате среднее время жизни возбужденного электрона на метастабильном уровне может составить от  $\Delta t \sim 10^{-2}$  с до нескольких дней и даже месяцев.

2) При расщеплении уровней энергии атома из-за тонкой структуры или из-за действия внешнего магнитного поля возникает возможность переходов между расщепившимися уровнями. На рис.7.16 – это переходы  $2p_{3/2} \rightarrow 2s_{1/2}$ . Такие же переходы можно изобразить и на рис.7.15. Они будут соответствовать частоте  $\omega = \Delta E/\hbar = \mu_B B/\hbar \approx 8,79 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  при  $B = 1 \text{ Тл}$ . Линии этого излучения отсутствовали в спектре на рис.3.14. Они попадают в область радиоволн.

Возникает возможность осуществления магнитного резонанса. Направим внешнее электромагнитное излучение с интенсивностью  $I_0$  и частотой  $\omega$  на вещество (например, на возбужденный водород, находящийся в магнитном поле  $\vec{B}$ , рис.7.18,а). При совпадении частоты  $\omega$  с частотой перехода  $\omega = \Delta E/\hbar$  излучение будет сильно поглощаться, переводя электроны на верхние разрешенные уровни. Возвращаясь обратно, электроны испускают фотоны по всем направлениям (резонансное рассеянное излучение). Зависимость интенсивности прошедшего излучения  $I_{\text{пр}}$  от частоты

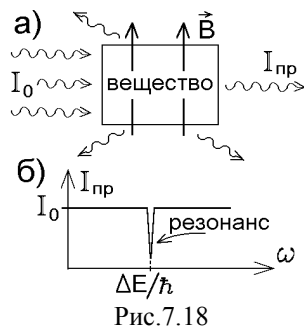


Рис.7.18

$\omega$  показана на рис.7.18,б. Магнитный резонанс позволяет очень точно определить структуру расщепленных уровней энергии.

3) Согласно формуле (7.24) уровни энергии электрона в  $2s_{1/2}$  - и  $2p_{1/2}$  - состояниях совпадают, так как квантовое число  $j = 1/2$  у них одинаково. В действительности, опыт показывает, что **уровень  $2s_{1/2}$  расположен выше уровня  $2p_{1/2}$** .

Такое смещение уровней было экспериментально установлено У.Лэмбом и Р.Ризерфордом в 1947г. и называется лэмбовским сдвигом. Объясняется оно взаимодействием электрона с физическим вакуумом. Электрон в квантовой теории нельзя представить как частицу, движущуюся в абсолютной пустоте. Физический вакуум вокруг него будет "облаком" виртуальных фотонов (рис.4.12).



Рис. 7.19

Процесс непрерывного испускания и поглощения виртуальных фотонов приводит к дополнительному дрожанию электрона (рис. 7.19), которое уве-

личивает его полную энергию. Расчеты показывают, что это увеличение больше для электрона в s-состоянии, и уровень  $2s_{1/2}$  сдвинется относительно уровня  $2p_{1/2}$  на  $\Delta E_{\text{л}} = 4,37 \cdot 10^{-6}$  эВ (рис. 7.20).

4) Ядро водородоподобного атома также обладает собственным магнитным моментом  $\vec{p}_{\text{м яд}}$ . Но масса ядра в тысячи раз больше массы электрона, и, согласно формуле (6.26), где масса стоит в знаменателе, ядерный магнитный момент очень мал. Тем не менее, он взаимодействует с эффективным магнитным полем, созданным движением электрона:

$$U_{\text{вз}} = -\vec{p}_{\text{м яд}} \cdot \vec{B}_{\text{эфф}} = -p_{\text{м яд} z} \cdot B_{\text{эфф}} = 2\mu_{\text{Б яд}} \cdot B_{\text{эфф}} \cdot \sigma, \quad \sigma = \pm s, \pm(s+1), \dots$$

Эта дополнительная энергия расщепляет каждый энергетический уровень в сверхтонкую структуру.

Для водорода спин ядра  $s = 1/2$ ,  $\sigma = \pm 1/2$ , и свертонкой структурой будет расщепление в два подуровня, расстояние между которыми  $\Delta E_{\text{сс}} = \mu_{\text{Б яд}} \cdot B_{\text{эфф}} = 5,87 \cdot 10^{-6}$  эВ. Картина расщепленных уровней энергии атома водорода в отсутствии внешнего магнитного поля (рис. 7.11, а) принимает в действительности вид, изображенный на рис. 7.20.



Рис. 7.20

*Пример:* для возбуждения водорода в состояние  $2p$  необходимо нагреть его до температур  $\sim 4 \cdot 10^4$  К. Поэтому водород в фотосфере звезд и межзвездной среде остается в основном состоянии  $1s_{1/2}$ . Но

достаточно ничтожного нагрева на  $\Delta T = \Delta E_{\text{сс}} / k_{\text{Б}} = 0,0681$  К,

чтобы перевести электрон на верхний уровень свертонкой структуры  $1s_{1/2}$ . Опускаясь на

нижний уровень (рис. 7.20), он

излучает фотон с частотой  $\nu = \Delta E_{\text{сс}} / 2\pi \hbar = 1420$  МГц и длиной волны  $\lambda = 21,1$  см. Вселенная заполнена радиоизлучением с такой длиной волны.

## Многоэлектронные атомы

### 1. Принцип Паули и электронные оболочки атома

Свойства многоэлектронных атомов определяются фундаментальным принципом, который выполняется во всех случаях. Это —

принцип тождественности (неразличимости) микрочастиц: две совершенно одинаковые микрочастицы в одной квантовой системе абсолютно неразличимы. Если их поменять местами, то свойства системы не изменятся. Нельзя рассматривать состояние движения **одного определенного** электрона в системе из многих электронов и считать, что этот электрон не меняется местами с другими. Нельзя перенумеровать все электроны и проследить за движением каждого из них независимо от движения других электронов.

Следствием этого принципа будет

принцип запрета Паули (1925 г.): в одной квантовой системе в один момент времени не могут находиться две тождественные микрочастицы с полужелым спином в одинаковом состоянии.

Так как состояние электрона в атоме описывается системой из четырех квантовых чисел (главного, орбитального, магнитного и спинового):

$$n = 1, 2, 3, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; \quad \sigma = \pm 1/2,$$

то принцип Паули для атома можно сформулировать так:

в многоэлектронном атоме находятся электроны, отличающиеся значением хотя бы одного квантового числа.

Естественно, что электроны будут находиться в основном состоянии с наименьшей возможной энергией, а так как собраться на низшем энергетическом уровне  $1s$  они не могут по принципу Паули, то последовательно начнут заполнять все свободные уровни (состояния), начиная с низших.

Совокупность состояний электронов с одинаковым главным квантовым числом  $n$  называется электронной оболочкой атома. Каждая оболочка делится на электронные подоболочки, т.е. набор состояний с одинаковыми числами  $n$  и  $l$ . Оболочки и подоболочки атомов принято обозначать буквами:

|          |   |   |   |   |   |
|----------|---|---|---|---|---|
| $n$      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| оболочки | K | L | M | N | O |

|             |     |     |     |     |     |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $l$         | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   |
| подоболочки | $s$ | $p$ | $d$ | $f$ | $g$ |

Полностью заполненная подоболочка содержит  $2 \cdot (2l + 1)$  электронов, различающихся значениями квантовых чисел  $m$  и  $\sigma$ . В полностью заполненной оболочке будет

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2 \quad \text{электронов.} \quad (8.1)$$

## 2. Энергия и спектр излучения многоэлектронного атома

Чтобы понять порядок заполнения электронных оболочек, надо знать картину расположения разрешенных энергетических уровней, которая отличается от той, что получена для одноэлектронного атома (рис.7.11).

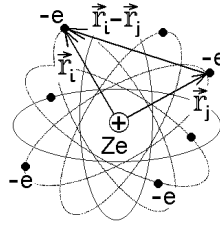


Рис.8.1

Следует напомнить, что волновая функция описывает всю квантовую систему, т.е. весь атом, всю совокупность его электронов в целом. Поэтому оператор полной энергии (6.8) всего атома с неподвижным точечным ядром (рис.8.1) запишется в виде

$$\hat{E} = \sum_{i=1}^Z \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{kZe^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j \neq i}^Z \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (8.2)$$

Первая сумма в выражении (8.2) – это кинетическая энергия всех электронов, вторая сумма – кулоновская потенциальная энергия их взаимодействия с ядром, третья сумма – энергия взаимодействия электронов между собой (в этой сумме учитывается взаимодействие  $i$ -го электрона с  $j$ -м и  $j$ -го с  $i$ -м, поэтому появился множитель  $1/2$ ).

Для простоты рассмотрим атом с двумя электронами, положения которых задаются координатами  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$ . Подставляя в (8.2) операторы (6.3), получаем стационарное уравнение Шредингера, аналогичное уравнению (6.8'), в которое входит волновая функция  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  системы:

$$(\Delta_1 + \Delta_2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E + \frac{kZe^2}{r_1} + \frac{kZe^2}{r_2} + U_{\text{доп}} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \quad (8.3)$$

где  $\Delta_i$  – это дифференциальный оператор Лапласа по координатам  $i$ -го электрона,

$$U_{\text{доп}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = k e^2 / |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| - \quad (8.4)$$

– энергия взаимодействия электронов между собой. Решением уравнения (8.3) будет энергия  $E$  всего атома (точнее – энергия системы его электронов).

Можно попытаться решить задачу (8.3) методом теории возмущений, считая, что в первом приближении электроны взаимодействуют только с ядром, а  $U_{\text{доп}} = 0$ . В этом приближении плотности вероятности обнаружения электронов

вблизи ядра  $|\psi_i|^2$ ,  $i = 1, 2$  независимы друг от друга, а вероятности независимых событий перемножаются. Волновую функцию системы можно искать как произведение волновых функций, описывающих каждый электрон:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{10}(\vec{r}_1) \psi_{20}(\vec{r}_2). \quad (8.5)$$

После подстановки (8.5) в уравнение (8.3), где  $U_{\text{доп}} = 0$ , приходим к уравнениям

$$\text{Шредингера } \Delta_i \psi_{i0}(\vec{r}_i) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E_{i0} + \frac{kZe^2}{r_i} \right) \psi_{i0}(\vec{r}_i) = 0, \quad i = 1, 2$$

для одноэлектронного атома, решения которых получены в гл.7.

С учетом взаимодействия (8.4) можно вычислить и матричные элементы (7.37), и новые волновые функции (7.41), и новые уровни энергии (7.42) двухэлектронного атома:

$$E = E_{10} + E_{20} + \iint \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{ke^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2, \quad (8.6)$$

но результат получается очень неточным. Энергию взаимодействия (8.4) между электронами нельзя считать малой по сравнению с энергией взаимодействия электрона и ядра.

Поэтому Д.Хартри (1928 г.) предложил другой приближенный метод расчета, дающий хороший результат. Суть его в том, что сложное уравнение Шредингера для системы многих электронов **приближенно** заменяется уравнением Шредингера для одного  $i$ -го электрона, находящегося не только в поле ядра, но и в некотором дополнительном самосогласованном поле Хартри  $U_x(\vec{r}_i)$ , которое будет усредненной потенциальной энергией взаимодействия  $i$ -го электрона со всеми остальными электронами атома:

$$\Delta_i \psi_i(\vec{r}_i) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E_i + \frac{kZe^2}{r_i} + U_x(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) = 0, \quad (8.7)$$

где

$$U_x(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \psi_j^*(\vec{r}_j) \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_j(\vec{r}_j) dV_j. \quad (8.8)$$

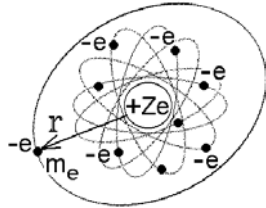


Рис.8.2

*Пример:* наиболее просто идею метода Хартри применить к щелочным металлам, у которых во внешней электронной оболочке находится единственный электрон (рис.8.2). Положительный заряд  $+Ze$  ядра частично экранирован отрицательным зарядом  $-(Z-1)e$  электронного облака внутренних оболочек. Потенциальная энергия усредненного взаимодействия внешнего электрона с таким зарядом

$$U = \frac{ke^2}{r} \left( 1 + \frac{a}{r} + \frac{a'}{r^2} + \dots \right), \quad \text{где } a \text{ и } a' - \text{некоторые постоянные.} \quad (8.9)$$

Ограничившись двумя слагаемыми этого ряда, запишем уравнение Шредингера для внешнего электрона в виде

$$\Delta\psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( E - \frac{k e^2}{r} - \frac{k e^2 a}{r^2} \right) \psi = 0. \quad (8.10)$$

Как и в §1 гл.7, разделяем переменные в волновой функции подстановкой (7.3) и, учитывая (7.2), приводим уравнение (8.10) к виду (7.4):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{df}{dr} \right) - \left( \frac{\alpha^2}{r_1^2} - \frac{2}{r_1 r} + \frac{l'(l'+1)}{r^2} \right) f = 0, \quad (8.11)$$

где постоянные  $r_1$  и  $\alpha^2$  определены соотношениями (7.5), а

$$l'(l'+1) = l(l+1) - 2a/r_1.$$

Ввиду малости экранировки  $2a/r_1 \ll 1$  последнее квадратичное уравнение имеет решение

$$\begin{aligned} l' &= -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + l(l+1) - \frac{2a}{r_1}} = -\frac{1}{2} + \left( l + \frac{1}{2} \right) \sqrt{1 - \frac{2a}{r_1(l+1/2)^2}} = \\ &= -\frac{1}{2} + \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{2a}{r_1(l+1/2)^2} + \dots \right) \approx l - \frac{2a}{r_1(2l+1)}. \end{aligned}$$

Конечное решение уравнения (8.11), как показано в §1 гл.7, существует при выполнении условия (7.11):

$$\alpha = \frac{\hbar}{k e^2} \sqrt{-\frac{2E}{m_e}} = \frac{1}{n_r + l' + 1} = \frac{1}{n - 2a/r_1(2l+1)}, \text{ где } n = n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \dots$$

Отсюда следует, что разрешенные значения энергии внешнего электрона в атоме щелочного металла

$$E_{nl} = -\frac{k^2 m_e e^4}{2\hbar^2 (n + \beta)^2}, \text{ где } \beta = -\frac{2a k m_e e^2}{\hbar^2 (2l+1)} \quad (8.12)$$

зависят от двух квантовых чисел  $n$  и  $l$ .

Происходит расщепление уровней энергии, аналогичное тонкой структуре, но причиной такого расщепления будут не релятивистские поправки, а влияние остальных электронов металла. Спин-орбитальное взаимодействие дополнительно расщепляет уровни энергии в дублет  $j = l \pm 1/2$ .

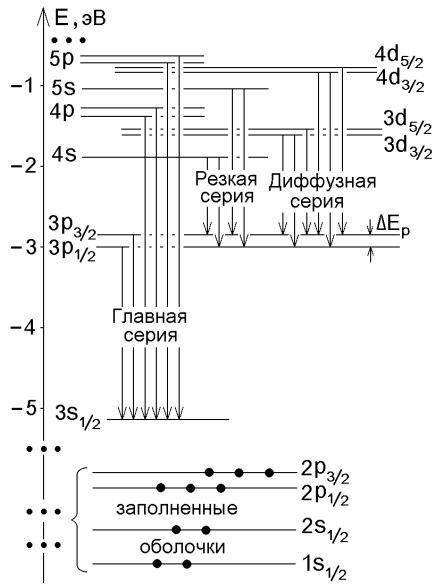


Рис.8.3

Картина расщепленных уровней энергии для натрия ( $Z = 11$ ) приведена на рис.8.3. Так как под влиянием внешнего воздействия в возбужденное состояние будет переходить внешний электрон, в основном состоянии находящийся на уровне  $3s_{1/2}$ , то на рис.8.3 стрелками указаны все возможные переходы такого электрона, удовлетворяющие правилам отбора (7.47). На внутренние оболочки  $n = 1$  и  $n = 2$  переходы запрещены принципом Паули, так как эти оболочки заполнены электронами со всеми возможными значениями квантовых чисел.

Все возможные переходы соответствуют спектральным сериям щелочных атомов:

главная серия – переходы  $n' p_{1/2}, n' p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ ,  $n' = 3, 4, 5, \dots$ ;

резкая серия – переходы  $n' s_{1/2} \rightarrow 3p_{1/2}, 3p_{3/2}$ ,  $n' = 4, 5, 6, \dots$ ;

диффузная серия – переходы  $n' d_{3/2}, n' d_{5/2} \rightarrow 3p_{1/2}, 3p_{3/2}$ ,  $n' = 3, 4, 5, \dots$ .

Частота излучения, соответствующая перечисленным сериям, попадает в видимую часть спектра и вычисляется по формуле

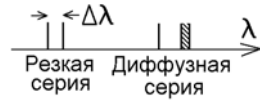
$$\omega = (E_{n'l'} - E_{3l}) / \hbar.$$

Подстановка (8.12) приводит к комбинационному принципу Ритца (3.15). Возможны и другие переходы на более высокие энергетические уровни, но они дают излучение, попадающее в невидимую, инфракрасную область спектра.

Все линии главной и резкой серий образуют четко видимые дублеты. Расстояние между компонентами таких дублетов зависит от интервала  $\Delta E_p$  между уровнями  $p_{3/2}$  и  $p_{1/2}$  (рис.8.3):

$$\Delta\lambda = \left| \Delta \left( \frac{2\pi c}{\omega} \right) \right| = \frac{2\pi c}{\omega^2} \Delta\omega = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \cdot \frac{\Delta E_p}{\hbar}.$$

Первая линия главной серии  $3p \rightarrow 3s$  в спектре натрия образует известный D-дублет с длинами волн 589,593 нм и 588,996 нм.



Линии диффузной серии образуют триплет. Но из-за небольшого интервала между уровнями  $d_{3/2}$  и  $d_{5/2}$  линии  $n'd_{5/2} \rightarrow 3p_{3/2}$  и  $n'd_{3/2} \rightarrow 3p_{3/2}$  прак-

тически сливаются и выглядят как одна размытая линия, отделенная от третьей линии триплета  $n'd_{3/2} \rightarrow 3p_{1/2}$  (рис.8.4). Поэтому серию и назвали диффузной (размытой).

*Замечание:* в многоэлектронных атомах условие  $\beta \ll 1$ , использованное при выводе формулы (8.12), может не выполняться. Поэтому энергию внешнего электрона записывают в виде

$$E_{nl} = -\frac{k^2 (Z - \sigma(n, l))^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n^2},$$

где  $\sigma(n, l)$  – постоянная экранировки, учитывающая экранировку заряда ядра электронами внутренних оболочек. Это – энергия одноэлектронного атома с зарядом ядра  $(Z - \sigma)e$ .

Рентгеновский спектр излучения многоэлектронных атомов можно получить, воздействуя на них жестким электромагнитным излучением или пучком очень быстрых частиц. При ионизации могут быть выбиты электроны из внутренних  $K$  – или  $L$  – оболочек. Переходы электронов из внешних оболочек на освободившиеся незаполненные уровни внутренних оболочек аналогичны тем, которые показаны на рис.8.3. Они приводят к испусканию характеристического рентгеновского излучения с отдельными дискретными частотами, вычисляемыми по формуле (3.15). Кроме того может возникнуть тормозное рентгеновское излучение с непрерывным спектром. Как описано в §3 гл.3, оно появляется при переходах на освободившиеся уровни свободных электронов, пролетающих мимо атома.

Рентгеновский спектр излучения атомов возникает при переходах электронов во внутренние электронные оболочки, а оптический, видимый спектр – при переходах во внешних оболочках (рис.8.5).

### 3. Волновая функция многоэлектронного атома и обменная энергия

Метод Хартри легко использовать для щелочных атомов, поскольку при переходах единственного внешнего электрона в незаполненных внешних оболочках можно не учитывать принцип Паули. Задача существенно усложняется, если во внешней оболочке находятся несколько электронов.

Рассмотрим случай двух электронов. Если  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  – волновая функция системы, то  $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2$  – это вероятность одновременного обнаружения первого и второго электрона соответственно в объемах  $dV_1$  и  $dV_2$  с координатами  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$ . В силу тождественной неразличимости электронов эта вероятность не изменится, если электроны поменять местами, т.е. поменять их координаты:

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2, \text{ откуда } \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (8.13)$$

Но в силу принципа Паули двух одинаковых электронов, например, электронов с одинаковыми координатами, в системе быть не может, и вероятность такого события равна нулю:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0. \quad (8.14)$$

Сравнение (8.13) и (8.14) показывает, что принцип Паули выполняется только в том случае, когда волновая функция антисимметрична относительно перестановки любых двух электронов системы:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (8.15)$$

Если описывать систему из двух электронов в атоме с помощью уравнения Шредингера, которое не содержит операторов спина (магнитного поля нет), то его решением будет координатная часть волновой функции  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Спиновая часть волновой функции  $\chi(L_{s1}, L_{s2})$ , где  $|\chi(L_{s1}, L_{s2})|^2$  – вероятность того, что первый и второй электроны имеют спины с определенными проекциями  $L_{s1z}$  и  $L_{s2z} = \pm \hbar/2$ , этим уравнением не описывается. В этом приближении волновую функцию системы можно рассматривать как произведение ее независимых координатной и спиновой частей:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi(L_{s1}, L_{s2}).$$

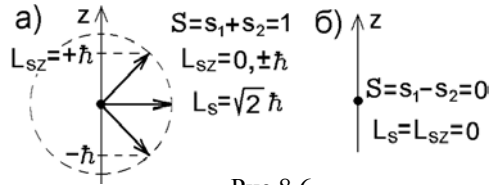


Рис.8.6

Возможны два случая сложения спинов: когда они **параллельны**, и спиновые числа электронов складываются

$$S = s_1 + s_2 = 1/2 + 1/2 = 1$$

(рис.8.6,а), и когда они **антипараллельны**, и спиновые

числа вычитаются  $S = s_1 - s_2 = 1/2 - 1/2 = 0$  (рис.8.6,б). Других возможностей нет, так как суммарный спин также определяется формулами (6.25).

Если суммарное спиновое число системы из двух электронов  $S = 1$ , то ее спиновая волновая функция симметрична относительно перестановки этих частиц:  $\chi(L_{s1}, L_{s2}) = +\chi(L_{s2}, L_{s1})$ , а координатная волновая функция в соответствии с (8.15) обязана быть антисимметричной:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{при } S = 1. \quad (8.16)$$

Если же  $S = 0$ , то антисимметричной относительно перестановки электронов будет спиновая волновая функция  $\chi(L_{s1}, L_{s2}) = -\chi(L_{s2}, L_{s1})$ , а симметричной – координатная:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = +\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{при } S = 0. \quad (8.17)$$

С учетом этих требований координатную волновую функцию (8.5) системы из двух невзаимодействующих друг с другом электронов следует записывать в виде

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N}{\sqrt{2}} \left[ \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \pm \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \right]. \quad (8.18)$$

Верхний знак "+" записан для симметричной функции (8.17), нижний знак "-" – для антисимметричной функции (8.16),  $N/\sqrt{2}$  – нормировочный множитель, который можно найти из условия нормировки

$$\int |\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 = 1. \quad (8.19)$$

Подставляя (8.18) в (8.19) и учитывая, что волновые функции отдельных электронов нормированы,  $\int |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 dV_1 = \int |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 dV_2 = 1$ , находим:

$$N = 1/(1 \pm C), \quad \text{где } C = \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2) dV_1 dV_2 < 1. \quad (8.20)$$

Подставим теперь выражения (8.18) и (8.20) в формулу (8.6) для энергии системы. Раскрывая скобки и переобозначая переменные под знаком интеграла, приводим ее к виду:

$$E_{\text{системы}} = E_{10} + E_{20} + (K \pm A)/(1 \pm C), \quad (8.21)$$

$$\text{где} \quad K = \int |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 \frac{ke^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2, \quad (8.22)$$

$$A = \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_1) \frac{ke^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (8.23)$$

Кулоновская энергия  $K$  – это средняя энергия кулоновского взаимодействия двух электронных облаков, плотность заряда которых

$\rho_1 = -e|\psi_1(\vec{r}_1)|^2$  и  $\rho_2 = -e|\psi_2(\vec{r}_2)|^2$  (см. замечание в конце §5 гл.4). Она имеет наглядный классический смысл.

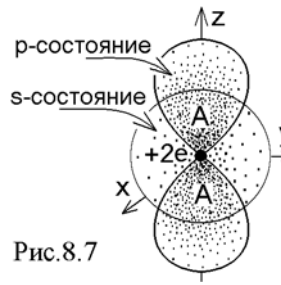


Рис.8.7

В интеграл (8.23) входят волновые функции электронов, одновременно находящихся в точках с разными координатами  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$ . В классической физике такая ситуация невозможна. Величина  $A$  называется обменной энергией или обменным интегралом, но это не означает, что два электрона действительно меняются местами. Классического аналога у формулы (8.23) нет, и возникает обменная энергия только в квантовой теории **всякий раз, когда перекрываются**

**электронные облака**. Интегрирование в (8.23) надо производить по той области пространства, в которой отличны от нуля волновые функции обоих электронов. На рис.8.7 такая область показана для атома гелия, в котором один электрон находится в  $1s$ -состоянии, а другой оказался в возбужденном  $2p$ -состоянии с квантовыми числами  $l=1, m=0$ .

**Вывод:** энергия многоэлектронного атома складывается из суммарной энергии отдельных электронов, взаимодействующих только с ядром (эти энергии вычисляются по формуле (7.24)), из кулоновской энергии взаимодействия электронов и их обменной энергии:  $E_{\text{атома}} = \sum E_{ni} + (K \pm A)/(1 \pm C)$ .

**Пример:** двухэлектронный атом гелия может существовать в двух состояниях! В состоянии со спиновым числом  $S=0$  он называется атомом парагелия, а в состоянии с  $S=1$  – атомом ортогелия.

В основном состоянии атома гелия оба электрона находятся в  $1s$ -оболочке, имеют одинаковые квантовые числа  $n=1, l=m=0$  и **одинаковые** координатные волновые функции, из которых можно построить только симметричную комбинацию. **В основном состоянии гелий является парагелием.**

В низшем возбужденном состоянии, когда один из электронов переходит в  $2s$ -подоболочку, волновые функции различны, и возможно как орто-, так и парасостояние (рис.8.8). Но у ортогелия с параллельными спинами электронов координатная волновая функция антисимметрична (8.16), и обменная энергия  $A$  входит

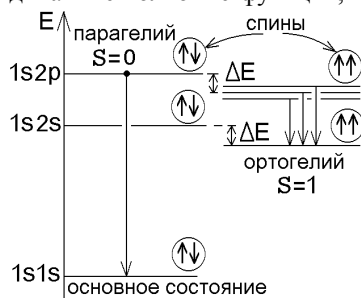


Рис.8.8

в энергию атома со знаком "-". У паргелия – со знаком "+". Поэтому разрешенная энергия ортогелия меньше энергии соответствующего состояния паргелия на величину  $\Delta E = 2A/(1-C^2)$  (рис.8.8). Однако превратиться в ортогелий паргелий не может. Это запрещено правилом отбора  $\Delta S = 0$ . Невозможен и обратный переход ортогелия в паргелий.

|| Переходы между состояниями с различным суммарным спином в многоэлектронных атомах запрещены.

Низшее возбужденное состояние  $1s2s$  атома гелия метастабильно. В этом состоянии гелий может находиться месяцы, прежде чем перейдет в основное состояние.

Более высокие уровни энергии ортогелия расщеплены в триплет, так как при  $S = 1$  возможны три значения полного момента  $j = l, l \pm 1$ . Уровни паргелия не расщеплены. Поэтому линии в спектре излучения паргелия синглетны, а в спектре излучения ортогелия – триплетны. Это же верно для спектров излучения всех щелочноземельных атомов с двумя электронами во внешней оболочке.

#### 4. Заполнение электронных оболочек и периодическая система Менделеева

В основном состоянии атома электроны заполняют ближайшие к ядру электронные оболочки и подоболочки, находясь в которых они имеют наименьшую возможную энергию (рис.8.3). Заполнение идет по принципу Паули: в оболочке с главным квантовым числом  $n$  может находиться не более  $2n^2$  электронов.

Электронную конфигурацию атома, т.е. распределение его электронов по оболочкам, описывают перечислением заполняемых подоболочек (число слева указывает на номер оболочки, а индекс справа сверху показывает число электронов в данной подоболочке).

Как видно из табл. 8.1, идеальная схема заполнения оболочек с ростом числа электронов  $Z$  действует до атома аргона ( $Z = 18$ ). Начиная со следующего атома калия ( $Z = 19$ ), заполняется s-подоболочка следующей  $n = 4$ -оболочки, а подоболочка  $3d$  остается незаполненной.

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии

Таблица 8.1.

| Z   | элемент | конфигурация                | Z   | элемент | конфигурация                                     |
|-----|---------|-----------------------------|-----|---------|--|
| 1   | H       | $1s^1$                      | 30  | Zn      | KLM $4s^2$                                       |
| 2   | He      | $1s^2$                      | 31  | Ga      | KLM $4s^2 4p^1$                                  |
| 3   | Li      | $1s^2 2s^1$                 | ... | ...     | .....  |
| 4   | Be      | $1s^2 2s^2$                 | 36  | Kr      | KLM $4s^2 4p^6$                                  |
| 5   | B       | $1s^2 2s^2 2p^1$            | 37  | Rb      | KLM $4s^2 4p^6 5s^1$                             |
| 6   | C       | $1s^2 2s^2 2p^2$            | 38  | Sr      | KLM $4s^2 4p^6 5s^2$                             |
| 7   | N       | $1s^2 2s^2 2p^3$            | 39  | Y       | KLM $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$                        |
| 8   | O       | $1s^2 2s^2 2p^4$            | ... | ...     | ....   |
| 9   | F       | $1s^2 2s^2 2p^5$            | 43  | Tc      | KLM $4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$                        |
| 10  | Ne      | $1s^2 2s^2 2p^6$            | 44  | Ru      | KLM $4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$                        |
| 11  | Na      | KL $3s^1$                   | 45  | Rh      | KLM $4s^2 4p^6 4d^8 5s^1$                        |
| 12  | Mg      | KL $3s^2$                   | 46  | Pd      | KLM $4s^2 4p^6 4d^{10}$                          |
| 13  | Al      | KL $3s^2 3p^1$              | 47  | Ag      | KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$                     |
| ... | ...     | ....                        | ... | ...     | ....   |
| 17  | Cl      | KL $3s^2 3p^5$              | 54  | Xe      | KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$                |
| 18  | Ar      | KL $3s^2 3p^6$              | 55  | Cs      | KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$           |
| 19  | K       | KL $3s^2 3p^6 4s^1$         | 56  | Ba      | KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$           |
| 20  | Ca      | KL $3s^2 3p^6 4s^2$         | 57  | La      | KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$      |
| 21  | Sc      | KL $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$    | 58  | Ce      | KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$      |
| ... | ...     | ...                         | ... | ...     | ...  |
| 28  | Ni      | KL $3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$    | 64  | Gd      | KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ |
| 29  | Cu      | KL $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ | ... | ...     | ...  |

В этой таблице полностью заполненные оболочки обозначены буквами  
 $K \equiv 1s^2$ ;  $L \equiv 2s^2 2p^6$ ;  $M \equiv 3s^2 3p^6 3d^{10}$ .

Причина в том, что уровни энергии, соответствующие  $4s$ -подоболочке, оказываются ниже уровней энергии  $3d$ -подоболочки (рис.8.3). Подчеркнем, что речь идет не об уровнях энергии водородоподобного иона (7.12) или (7.19), а об истинной энергии электрона в многоэлектронном атоме, являющейся решением уравнения (8.7) и учитывающей поле Хар-три, т.е. взаимодействие с остальными электронами атома. Именно из-за этого взаимодействия уровни энергии разных подоболочек значительно

расходятся и перекрываются. Говорят, что перекрываются электронные оболочки. Следующая оболочка начинает заполняться при незаполненной предыдущей.

Объяснить такое отклонение можно в квантовой теории, зная волновую функцию электрона. На рис.8.9а,б,в изображена зависимость плотности вероятности обнаружения электронов  $n = 3$ -оболочки от расстояния  $r$  до ядра. Электроны  $d$ -подоболочки располагаются ближе к ядру, чем электроны  $p$ -или  $s$ -подоболочек! Речь идет о вероятности нахождения электрона внутри **одной** оболочки, а не об электронных орбитах.

Но зависимость волновой функции от  $l$  имеет вид  $\sim (r/r_1)^l$  (см.(7.13)).

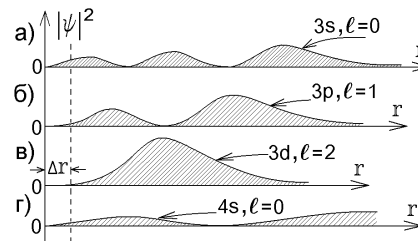


Рис.8.9

Поэтому для  $d$ -подоболочки с наибольшим значением  $l$  вероятность  $|\psi|^2$  очень мала вблизи ядра, где резко возрастает кулоновская энергия взаимодействия  $-k Z_{\text{эфф}} e^2 / r$ . А для  $4s$ -состояния в этой узкой области  $\Delta r$  вероятность обнаружения электрона будет выше (рис.8.9,г). В результате отрицательный вклад кулоновской энергии

$$\langle U_{\text{кул}} \rangle = \int \psi^* \left( \frac{-k Z_{\text{эфф}} e^2}{r} \right) \psi dV < 0$$

будет больше для электронов  $4s$ -подоболочки, она станет энергетически более выгодной и начнет заполняться прежде  $3d$ -подоболочки.

Когда внутренняя оболочка или подоболочка полностью заполнена, то суммарный момент импульса  $\vec{L}$ , спин  $\vec{S}$  всех ее электронов, а также суммарный магнитный и собственный магнитный моменты  $\vec{p}_m$  и  $\vec{p}_{ms}$  равны нулю. Такая оболочка будет экранировать заряд ядра, но практически не влияет на способность атома участвовать в химической связи, не создает орбиталей.

Химические свойства атома определяются конфигурацией электронов из его внешней оболочки.

Из табл.8.1 видно, что эта конфигурация периодически повторяется, что позволяет выстроить атомы (химические элементы) в периодическую систему Менделеева. Так, атомы с полностью заполненными оболочками (подоболочками)  $He_2$ ,  $Ne_{10}$ ,  $Ar_{18}$ ,  $Kr_{36}$ ,  $Xe_{54}$  являются инертными газами. Все они

имеют очень большую энергию ионизации  $E_{\text{и}}$  (т.е. минимальную энергию, необходимую для отрыва одного электрона от атома, рис.8.10). Атомы с одним электроном на внешней  $s$ -подоболочке  $Li_3$ ,  $Na_{11}$ ,  $K_{19}$ ,  $Rb_{37}$ ,  $Cs_{55}$  образуют щелочные металлы и обладают малой энергией ионизации (рис.8.10).

Последовательность заполнения нарушается и для  $d$ - и  $f$ -подоболочек. Из табл. 8.1 видно, что после заполнения  $4s$ -подоболочки начинается последова-

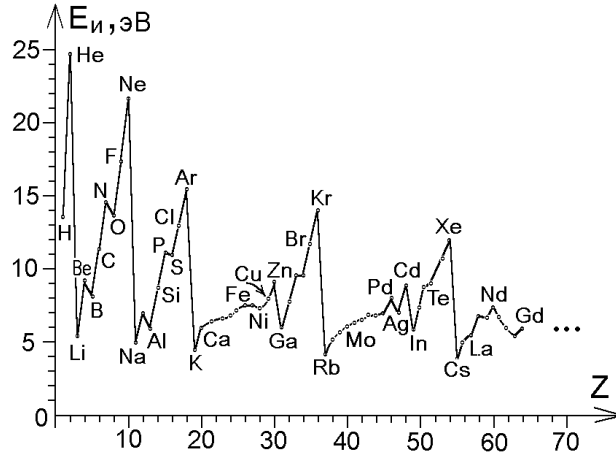


Рис.8.10

тельно заполняться  $3d$ -подоболочка, начиная со скандия ( $Z=21$ ) и до никеля ( $Z=28$ ). А для следующего элемента оказывается энергетически выгодной конфигурация  $3d^{10}4s^1$ , а не  $3d^9 4s^2$ . Поэтому у атома меди ( $Z=29$ ) на внешней  $s$ -подоболочке оказывается один электрон, и он в системе Менделеева включен в первую группу вместе со щелочными металлами, хотя и не обладает низкой энергией ионизации, т.е. высокой способностью участвовать в химических реакциях. То же самое относится к атомам серебра ( $Z=47$ ) и золота ( $Z=79$ ). Атомы рутения ( $Z=44$ ) и родия ( $Z=45$ ) с конфигурацией  $...4d^7 5s^1$  и  $...4d^8 5s^1$  к первой группе не относят, поскольку у них не заполнена  $4d$ -подоболочка.

В большой группе редкоземельных элементов, начиная с лантана ( $Z=57$ ), заполняется внутренняя  $4f$ -подоболочка (иногда одному электрону энергетически выгодно оказаться в  $5d$ -состоянии). Внешняя  $6s$ -подоболочка у этих элементов заполнена одинаково, и химические свойства у них одинаковы. То же происходит в группе актиноидов, где заполняются внутренние  $6d$ - и  $5f$ -подоболочки.

Свойства атома, т.е. свойства всей конфигурации его электронов в целом определяются суммарным моментом импульса  $L$ , спином  $L_S$  и полным моментом импульса  $J$  всех его электронов. Такую сумму надо брать для электронов из внешних частично заполненных подоболочек (для заполненных подоболочек она равна нулю).

В атомах с  $Z \leq 40$  спин-орбитальное взаимодействие и тонкая структура малы по сравнению с кулоновским взаимодействием электронов между собой. Моменты импульса и спины отдельных электронов складываются независимо, а затем уже результирующие векторы складываются между собой, создавая полный момент импульса всего атома:

$$\vec{L}_a = \sum_i \vec{L}_i; \quad \vec{L}_{Sa} = \sum_i \vec{L}_{Si}; \quad \vec{J}_a = \vec{L}_a + \vec{L}_{Sa}. \quad (8.24)$$

Такой порядок сложения называется LS-связью или связью Рассел-Саундерса. При этом магнитные и спиновые квантовые числа электронов должны складываться, приводя к магнитному и спиновому квантовому числу всего атома:

$$M = \sum_i m_i; \quad M_S = \sum_i \sigma_i. \quad (8.25)$$

Формулы квантования моментов импульса атома аналогичны формулам квантования (6.16), (6.20), (6.25) и (7.21) для отдельного электрона:

$$\begin{aligned} L_a &= \hbar \sqrt{L(L+1)}; & L_{az} &= \hbar M; & L_{Sa} &= \hbar \sqrt{S(S+1)}; \\ L_{Saz} &= \hbar M_S; & J_a &= \hbar \sqrt{J(J+1)}; & J_{az} &= \hbar M_J, \end{aligned}$$

где суммарное спиновое число  $S$  целое в атомах с четным числом  $Z$  электронов и полуцелое в атомах с нечетным  $Z$ , а квантовые числа меняются в пределах

$$\begin{aligned} M &= 0, \pm 1, \dots, \pm L; & J &= |L-S|, \dots, L+S; \\ M_S &= \begin{cases} 0, \pm 1, \dots, \pm S, \\ \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm S, \end{cases} & M_J &= \begin{cases} 0, \pm 1, \dots, \pm J, & \text{если } S - \text{целое,} \\ \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm J, & \text{если } S - \text{полуцелое.} \end{cases} \end{aligned}$$

Для определения возможных чисел  $M$  и  $M_S$  важно знать порядок заполнения электронами каждой подоболочки. Из формулы (8.21) следует, что энергия атома будет меньше, если обменная энергия входит в нее с отрицательным знаком, что означает антисимметрию координатной части и симметрию спиновой части волновой функции. При этом спин системы максимален (сравните формулы (8.16) и (8.17)).

Выполняется правило Хунда:

чем больше спин атома, т.е. чем больше суммарное спиновое число  $S$ , тем меньше его энергия. Вначале в подоболочке заполняются все состояния с одной проекцией спина, и только потом – с другой.

Пример последовательности заполнения  $2p$ -подоболочки в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда приведен в следующей табл. 8.2

Значения квантовых чисел для электронных оболочек Таблица 8.2

| Элемент  | $B$              | $C$                 | $N$                             | $O$  | $F$  | $Ne$  |
|--|------------------|---------------------|---------------------------------|--|--|---|
| Конфигурация   | $1s^2 2s^2 2p^1$ | $1s^2 2s^2 2p^2$    | $1s^2 2s^2 2p^3$                | $1s^2 2s^2 2p^4$                             | $1s^2 2s^2 2p^5$   | $1s^2 2s^2 2p^6$  |
| Квантовые числа<br>$p$ -электронов<br>$m(\text{ и } \sigma)$ | +1 (1/2)         | +1 (1/2)<br>0 (1/2) | +1 (1/2)<br>0 (1/2)<br>-1 (1/2) | +1 (1/2)<br>0 (1/2)<br>-1 (1/2)<br>+1 (-1/2) | +1 (1/2)<br>0 (1/2)<br>-1 (1/2)<br>+1 (-1/2)<br>0 (-1/2) | +1 (1/2)<br>0 (1/2)<br>-1 (1/2)<br>+1 (-1/2)<br>0 (-1/2)<br>-1 (-1/2) |
| Квантовые числа<br>атома $L(\text{ и } S)$                   | 1 (1/2)          | 1 (1)               | 0 (3/2)                         | 1 (1)  | 1 (1/2)  | 0 (0)   |

Хотя бы одним квантовым числом электроны в подоболочке отличаются.

Спектр излучения многоэлектронного атома сильно отличается от спектра водородоподобного атома из-за сложного расщепления уровней энергии. Но наблюдаются только те линии спектра, которые соответствуют разрешенным переходам электрона с уровня на уровень, подчиняющимся правилам отбора:

$$\Delta n - \text{любое}; \Delta L = \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (кроме переходов } J' = 0 \rightarrow J = 0 \text{ )};$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1; \Delta S = 0.$$

Естественно, что эти переходы не должны нарушать принцип Паули: запрещен переход на уже заполненный электроном уровень энергии.

*Замечание:* для тяжелых атомов, находящихся в конце периодической системы, очень сильно возрастает энергия спин-орбитального взаимодействия (7.23), пропорциональная  $\langle Z/r^3 \rangle \sim Z^4$ . Она превышает энергию кулоновского взаимодействия (8.8) электронов друг с другом. Поэтому вначале будут складываться орбитальный и собственный моменты импульса каждого электрона, а потом полные моменты импульса электронов складываются в полный момент импульса атома:

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i; \quad \vec{J}_a = \sum_i \vec{J}_i.$$

Этот порядок сложения называется  $JJ$ -связью.

## Молекулы

## 1. Межатомные связи и образование молекулы

Квантовая теория молекул использует те же методы, что и теория многоэлектронных атомов. Свойства молекул по-прежнему определяются электронными оболочками, но движутся электроны в кулоновском поле не одного, а нескольких ядер.

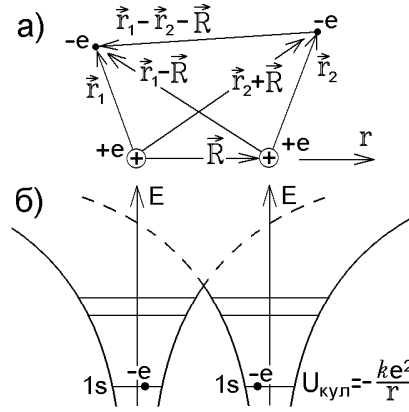


Рис.9.1

Рассмотрим простейшую двух-атомную молекулу – молекулу водорода, состоящую из двух ядер и двух электронов. Пусть  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  – радиус-векторы электронов в отдельных ядрах,  $\vec{R}$  – радиус-вектор второго ядра относительно первого. Остальные расстояния между заряженными частицами указаны на рис.9.1,а.

Электроны в отдельных атомах находятся в кулоновских потенциальных ямах (рис.9.1,б). За счет туннельного эффекта они могут преодолевать барьер между ямами и нахо-

диться в обеих ямах. Это увеличивает неопределенность координат  $\Delta r$  и, согласно (4.13), уменьшает неопределенность импульса и минимальной кинетической энергии

$$K_{\min} \sim \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} \sim \frac{(\hbar/2\Delta r)^2}{2m_e}, \text{ где } m_e \text{ – масса электрона.}$$

Уменьшение энергии указывает на то, что атомам энергетически выгодно сблизиться и быть связанными в молекулу. Докажем это, записав кулоновскую потенциальную энергию всех частиц системы (рис.9.1,а):

$$U = -\frac{ke^2}{r_1} - \frac{ke^2}{r_2} + U_{\text{доп}}, \text{ где } U_{\text{доп}} = \frac{ke^2}{R} + \frac{ke^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R} - \vec{r}_2|} - \frac{ke^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}|} - \frac{ke^2}{|\vec{r}_2 + \vec{R}|}. \quad (9.1)$$

Уравнение Шредингера для волновой функции одной квантовой системы – молекулы имеет вид (8.3). Точнее это уравнение приближенно разделяется на уравнения для электронной и ядерной подсистем молекулы. В этом разделе мы исследуем энергию электронной системы. Так как спины

электронов складываются векторно либо параллельно друг другу (рис.8.6,а), либо антипараллельно (рис.8.6,б), то и формула для энергии определяется так же, как и формула (8.21) для энергии двухэлектронного атома:

$$E_{\text{мол}} = E_1 + E_2 + (K \pm A)/(1 \pm C), \quad (9.2)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – энергии отдельных атомов водорода.  $C < 1$  – множитель (8.20),

$$K(R) = \int |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 U_{\text{доп}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2, \quad (9.3)$$

$$A(R) = \int \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_1) U_{\text{доп}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2) dV_1 dV_2, \quad (9.4)$$

$K(R)$  – кулоновская энергия,  $A(R)$  – обменная энергия.

**Энергия любой молекулы определяется формулой, аналогичной (9.2).**

Расчет, проведенный Ф.Лондоном и В.Гайтлером (1927 г.), показывает, что для молекулы водорода  $A > K$  при больших расстояниях  $R$  между ядрами и  $A < K$  при малых  $R$  (при  $R \rightarrow 0$  кулоновская энергия взаимодействия ядер становится бесконечной). Зависимость энергии  $E_{\text{мол}}$  от расстояния  $R$  показана на рис.9.2.

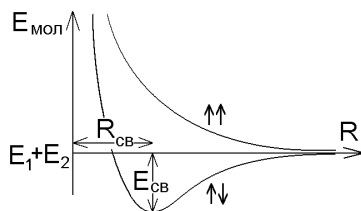


Рис.9.2

Состоянию с параллельными спинами электронов ( $S_{\uparrow\uparrow} = 1$ ) соответствует верхний знак "+" в формуле (9.2). Атомы водорода в этом состоянии образовать молекулу не могут, им энергетически выгоднее разлетаться на бесконечное удаление  $R$ . Объяснить это просто – принцип Паули запрещает туннельный переход электрона во второй атом, поскольку там уже есть электрон в том же состоянии с той же проекцией спина. Силы Паули расталкивают одинаковые электроны.

Если же спины электронов антипараллельны ( $S_{\uparrow\downarrow} = 0$ ), то обменная энергия  $A$  входит в формулу (9.2) с нижним знаком "-", и возникает минимум энергии  $E_{\text{мол}}$  (рис.9.2). Разность между энергией двух свободных атомов и минимальной энергией  $E_{\text{мол}}$  называется энергией связи  $E_{\text{св}}$  или энергией диссоциации молекулы. Для молекулы водорода  $E_{\text{св}} \approx 4,48$  эВ (два атома

при этом находятся на расстоянии  $R_{\text{св}} \approx 7,41 \cdot 10^{-11}$  м). При сообщении молекуле этой энергии она диссоциирует, т.е. распадается на отдельные атомы.

**Вывод:** силы, притягивающие одинаковые атомы друг к другу, т.е. приводящие их в состояние с наибольшей обменной энергией  $A$ , называ-

ются обменными силами. Они не имеют классического аналога и являются квантовым свойством микрочастиц. Возникают они только при перекрывании электронных облаков электронов с **противоположными** проекциями спинов. Чем больше перекрывание облаков, тем сильнее обменные силы. В устойчивых молекулах обменные силы уравновешиваются кулоновскими силами отталкивания одинаково заряженных частиц. Межатомная связь, возникающая за счет обменных сил, называется ковалентной связью.

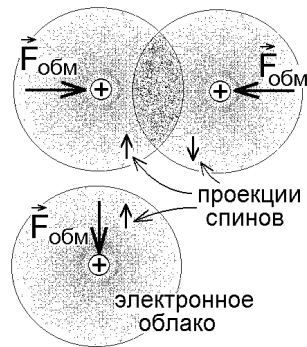


Рис.9.3

Становится понятным, почему не может образоваться молекула из трех атомов водорода. В области перекрывания электронных облаков молекулы  $H_2$  (заштрихована на рис.9.3) обобществлены электроны с двумя возможными проекциями спина  $\uparrow$  и  $\downarrow$ . Электрон третьего атома имеет одну из этих проекций спина и по принципу Паули войти в ту же квантовую систему не может. Обменные силы будут отталкивать электроны в одном  $1s$ -состоянии с одинаковой проекцией спина.

**Вывод:** ковалентная связь может образоваться только между теми атомами, у которых во внешней оболочке есть электрон с нескомпенсированной проекцией спина  $L_{sz}$ , и, соответственно, незаполненное состояние с противоположной проекцией спина. Электрон другого атома может заполнить это состояние, что разрешено принципом Паули, и создать перекрывание электронных облаков с противоположными проекциями спинов ( $\uparrow\downarrow$ ). Число электронов с нескомпенсированными  $L_{sz}$  равно числу ковалентных связей, которое может образовать атом, и называется валентностью атома.

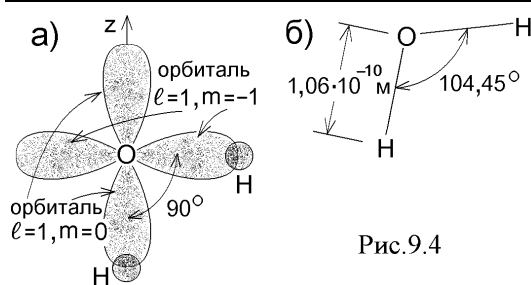


Рис.9.4

**Пример:** электронная конфигурация атома кислорода приведена в табл.8.2. Два его электрона из  $2p$ -подоболочки с магнитным квантовым числом  $m = 0$  и  $m = -1$  имеют нескомпенсированные спины  $L_{sz} = +\hbar/2$ . Конфигурация

электронных облаков (орбиталей) этих электронов изображена на рис.7.3.

Электронные облака двух атомов водорода с противоположной проекцией спина  $L_{sz} = -\hbar/2$  перекрываются с ними, образуя с помощью двух ковалентных связей молекулу воды  $H_2O$  (рис.9.4,а). В действительности угол между двумя  $O-H$  связями (молекулярными орбиталями) в этой молекуле равен не  $90^\circ$ , а  $104,45^\circ$  (рис.9.4,б) из-за того, что два ядра  $H$  отталкиваются друг от друга, деформируя электронные облака. Валентность кислорода равна 2.

Атомы с полностью заполненными подоболочками не могут включить ни одного нового электрона. Их электронные облака не перекрываются с электронными облаками других атомов, и ковалентная связь образоваться не может. Такие атомы химически инертны и не соединяются в молекулы.

**Вопрос:** у атома углерода  $(1s^2 2s^2 2p^2)$  всего два электрона на внешней подоболочке, их электронные облака могут перекрываться с двумя электронными облаками противоположно направленного спина, образуя две ковалентные связи. Почему существует молекула метана  $CH_4$ ?

**Ответ:** в табл. 8.1 и 8.2 приведены электронные конфигурации атомов в **основном** состоянии. Но часто атому энергетически выгодно образовывать молекулу, находясь в **возбужденном** состоянии. Именно это происходит в молекуле  $CH_4$ , где в возбужденном состоянии валентность  $C$  равна 4.

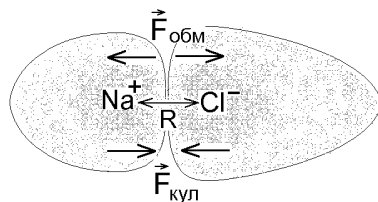
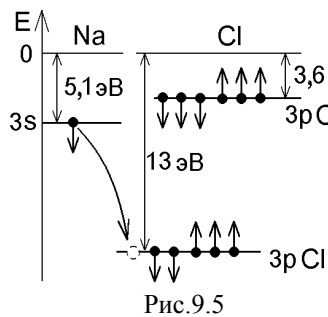


Рис.9.6

Возможна еще одна разновидность связи атомов в молекулу. Из рис.8.10 видно, что энергия ионизации щелочных металлов значительно меньше энергии ионизации галогенов. Например, для  $Na$  она равна 5,1 эВ, для  $Cl$  – 13 эВ. Уровни энергии 3p-подоболочки  $Cl$  лежат ниже уровня 3s – подоболочки  $Na$  с единственным электроном, и этот электрон может покинуть атом  $Na$  и присоединиться к атому  $Cl$  (рис.9.5,

где  $\uparrow\downarrow$  – направления проекции спинов электронов). Сказать, что это энергетически выгодно, нельзя, так как уровни 3p-подоболочки иона  $Cl^-$  поднимаются вверх (рис.9.5). Энергия ионизации иона  $Cl^-$ , равная 3,6 эВ, называется энергией сродства хлора к электрону.

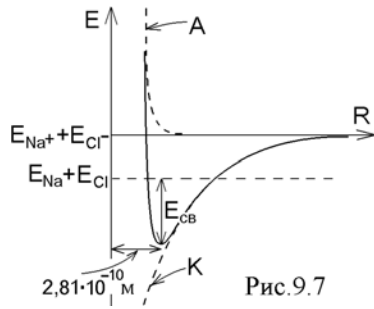


Рис. 9.7

Но следует учесть и кулоновское, и обменное взаимодействие (9.2). Электронные подболочки ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  полностью заполнены и не могут перекрываться (рис. 9.6). При перекрывании нарушается принцип Паули, и обменные силы  $\vec{F}_{обм}$  стремятся их раздвинуть. Кулоновские силы  $\vec{F}_{кул}$ , напротив, стремятся сблизить противоположно заряженные ионы. Обменная энергия  $A$  будет входить в формулу (9.2) со знаком "+", а кулоновская энергия  $K \sim -ke^2/R$  окажется отрицательной (рис. 9.7).

Пусть  $E_{Na}$  и  $E_{Cl}$  — энергии отдельных нейтральных атомов, а  $E_{Na^+}$  и  $E_{Cl^-}$  — энергии отдельных ионов натрия и хлора. Молекула  $NaCl$  образуется, если выполнено условие

$$E_{Na} + E_{Cl} - E_{мол} = (E_{Na} + E_{Cl}) - (E_{Na^+} + E_{Cl^-} + K + A) = E_{св} > 0 \quad (9.5)$$

(если электронные облака не перекрываются, то  $C \rightarrow 0$ ). Такая связь называется ионной. Она по-прежнему объясняется формулой (9.2), а ее отличие от ковалентной связи только в том, что меняют направление результирующие силы: кулоновские силы  $\vec{F}_{кул}$  стремятся сблизить ионы, а обменные силы  $\vec{F}_{обм}$  — оттолкнуть их.

Определяемая формулой (9.5) энергия связи  $E_{св}$  (или энергия диссоциации) — это наименьшая энергия, которую надо сообщить молекуле с ионной связью, чтобы разделить ее на отдельные атомы. Для молекулы  $NaCl$  она равна 4,2 эВ.

## 2. Молекулярные спектры

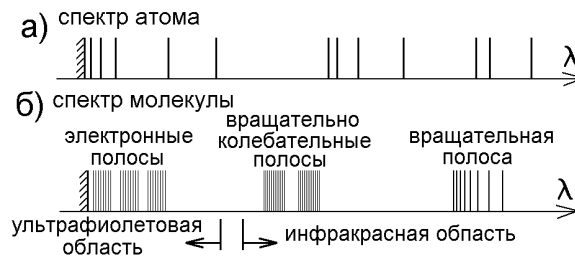


Рис. 9.8

В отличие от линейчатых спектров излучения атомов (рис. 9.8, а), спектры излучения молекул состоят из набора полос конечной ширины (рис. 9.8, б). Объясняется это тем, что ядра

атомов, входящих в молекулу, нельзя считать неподвижными. Они могут совершать колебательное движение с частотой  $\omega_k$ , образуя гармонический осциллятор, а сама молекула может вращаться как целое с моментом импульса  $\vec{L}$  (рис.9.9).

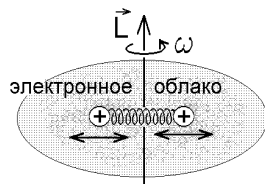


Рис.9.9

Оба движения квантуются в соответствии с формулами (5.39) и (6.20). К энергии (9.2) электронно-ядерной конфигурации надо добавить энергию колебательного движения

$$E_{\text{кол}} = \hbar \omega_k \left( n_k + 1/2 \right), \text{ где } n_k = 0, 1, 2, \dots, \quad (9.6)$$

и энергию вращательного движения с угловой скоростью  $\omega$  и моментом импульса  $L = I\omega$ :

$$E_{\text{вр}} = I\omega^2/2 = L^2/2I = \left( \hbar^2/2I \right) \cdot l_v(l_v + 1), \text{ где } l_v = 0, 1, 2, \dots \quad (9.7)$$

(здесь  $I$  – момент инерции молекулы).

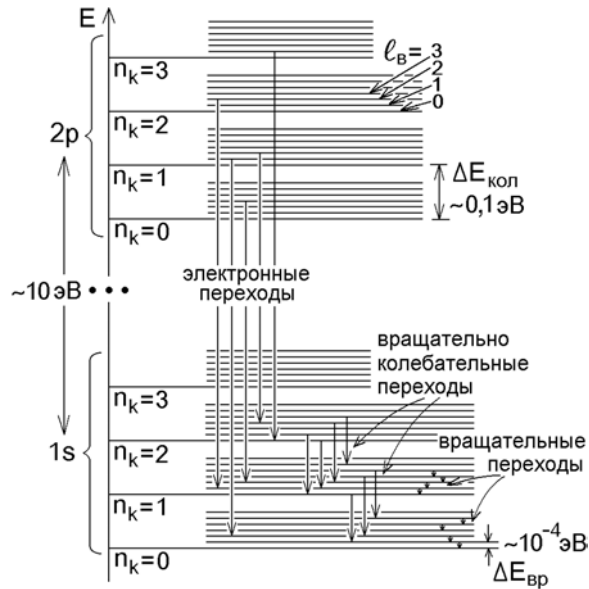


Рис.9.10

$$\Delta E_{\text{вр}} \approx \hbar^2/2I = 8 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}.$$

По сравнению с излучением атома (рис.8.3), возникает множество переходов между расщепленными уровнями энергии (рис.9.10). Так как эти уровни расположены очень плотно, то их спектральные линии сливаются

Электронные уровни энергии, полученные ранее, расщепляются (рис. 9.10), но это расщепление мало. Для молекулы водорода, например, частота колебаний ионов

$$\omega_k = 8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

а момент инерции

$$I = 4,7 \cdot 10^{-48} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Поэтому интервалы между соседними колебательными уровнями энергии

$$\Delta E_{\text{кол}} = \hbar \omega_k \approx 0,5 \text{ эВ},$$

а интервалы между соседними вращательными уровнями энергии

в полосы, наблюдаемые как участки непрерывного спектра.

Вращательная полоса – наблюдается при переходах между уровнями энергии вращательной структуры (9.7), удовлетворяющих правилам отбора  $\Delta l_v = \pm 1$ . Это излучение имеет очень малую частоту и попадает в микроволновую часть диапазона (радиоволны с  $\lambda \sim 0,1 \text{ мм} \div 1 \text{ см}$ ).

Вращательно-колебательные полосы – соответствуют переходам между уровнями энергии колебательной структуры (9.6). При этом молекула будет находиться в возбужденном вращательном состоянии с большим квантовым числом  $l_v$ . Это число также меняется, и одновременно с колебательным происходит вращательный переход (рис.9.10). Близко расположенные линии спектра такой полосы лежат в инфракрасной области спектра.

*Замечание:* разрешенные переходы  $\Delta l_v = \pm 1$  возникают при взаимодействии электрического дипольного момента  $\vec{p}_e$  молекулы с полем излучаемого фотона, как было показано в §6 гл.7. У неполярных молекул, находящихся в основном состоянии,  $H_2, O_2, \dots$ , этот момент  $\vec{p}_e = 0$ , и вращательные переходы не возникают. Спектры неполярных молекул значительно проще, чем спектры полярных. Вращательные полосы излучения неполярных молекул могут появиться только из-за столкновений молекул между собой. Вращательные полосы спектра исчезают также, если молекулы образуют жидкость или твердое тело, в которых взаимодействие молекул друг с другом не позволяет им свободно вращаться.

Электронные полосы – соответствуют переходам электронов между уровнями энергии из различных подболочек. Одновременно изменяются и квантовые числа  $n_k$  и  $l_v$ , т.е. происходят колебательные и вращательные переходы (рис.9.10).

На вопрос о том, какая именно линия колебательного спектра возникнет при переходе электрона из одной подболочки в другую, можно ответить с помощью принципа Франка-Кондона:

электронный переход происходит практически мгновенно, и за это время колеблющиеся и вращающиеся атомы молекулы не успевают сместиться.

В возбужденном электронном состоянии расстояние  $R$  между центрами колеблющихся атомов, соответствующее минимуму энергии связи (рис.9.2), увеличивается. Пусть в этом состоянии энергия колебательного движения молекулы (9.6) была минимальна ( $n'_k = 0$ , рис.9.11). При мгновенном переходе электрона  $n p \rightarrow 1 s$  расстояние  $R$  между атомами не изменится, а потенциальная яма гармонического осциллятора сместится влево.

Молекула окажется в том состоянии, вероятность  $|\psi|^2$  которого максимальна. Волновые функции одномерного осциллятора приведены в (5.40), а их модули  $|\psi|^2$  заштрихованы на рис.9.11. Как видно, максимум  $|\psi|^2$  приходится на состояние  $n_k = 1$ . Т.е. при электронном переходе  $np \rightarrow 1s$ , изображенном на рис.9.11, с наибольшей вероятностью произойдет колебательный переход  $n'_k = 0 \rightarrow n_k = 1$ .

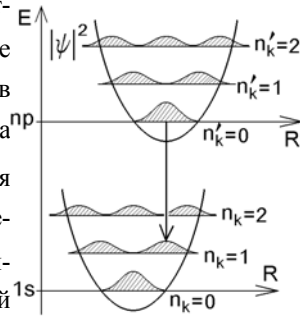


Рис.9.11

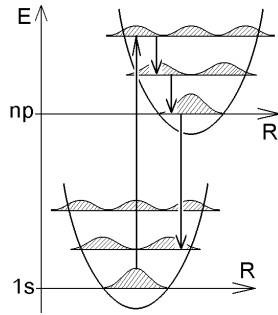


Рис.9.12

Аналогично принцип Франка-Кондона применяется при определении перехода в возбужденное состояние (рис.9.12). Обратный переход в основное состояние может произойти не сразу, а спустя несколько колебательно-вращательных переходов, как изображено на рис.9.12. Такое задержанное излучение возбужденной молекулы называется фотолюминисценцией. Оно не находится в тепловом равновесии с окружающей средой. Если переход с верхнего уровня энергии в основной запрещен правилами отбора, т.е. молекула оказывается в метастабильном состоянии,

то фотолюминисценция задерживается на очень большое время и называется фосфоресценцией.

## Предметный указатель

- абсолютно черное тело 9
- аннигиляция 27
- борновское приближение 75
- боровские орбиты 38
- боровская модель атома 38
- валентность 138
- виртуальные частицы 55
- возбуждение атома 39
- волна де Бройля 28
- волновая функция 46
- волновой пакет 60
- гипотеза Планка 17
- гиромагнитное отношение 94
- дейтерий 43
- естественная ширина
- спектральной линии 55
- закон
  - излучения Вина 20
  - излучения Кирхгофа 9
  - смещения Вина 11, 19
  - Стефана Больцмана 11
- запрещенные переходы 116
- зарядовое число 35
- излучение
  - рассеянное 24
  - рэлеевское 25
  - тормозное 42
  - характеристическое
  - рентгеновское 126
- изотопический сдвиг 44
- ионная связь 140
- испускательная способность 8
- квантовая система 57
- квантовое число
  - главное 39, 100
  - орбитальное 92, 101
  - магнитное 91, 101
  - радиальное 98
  - спиновое 96
- квантовые корреляции 57
- квантовый гармонический
- осциллятор 81
- ковалентная связь 138
- комбинационный принцип
- Ритца 37
- коммутиация операторов 87
- комптоновская длина волны 26
- корпускулярно-волновой
- дуализм 31
- коэффициент
  - отражения 69
  - прохождения 70
  - поглощения среды 12
- красная граница фотоэффекта 21
- лэмбовский сдвиг 119
- магнетон Бора 94
- магнитный момент 93
- магнитный резонанс 119
- матричные элементы оператора
- возмущения 113
- метод теории возмущений 113
- множитель (фактор) Ланде 108
- наиболее вероятная длина волны
- теплого излучения 10
- обменные силы 138
- оператор
  - возмущения 112
  - д'Аламбера 66
  - дифференциальный 85
  - интегральный 85
  - импульса 85, 86
  - координаты 85
  - Лапласа 63
  - момента импульса 90, 92
  - полного момента импульса 106
  - полной энергии 87
  - проекции импульса 85
  - проекции момента импульса 90

- оптическая пирометрия 19  
опыты  
— Вавилова 27  
— Дэвиссона-Джермера 29  
— Резерфорда 34  
— Столетова 21  
— Франка-Герца 40  
— Штерна-Герлаха 95  
— Эйнштейна-де Хааза 94  
орбиталь 104  
ортогелий 129  
парагелий 129  
периодическая система  
Менделеева 130  
планетарная модель атома 36  
плотность  
— вероятности 48  
— потока вероятности 64  
— потока частиц 34  
поглощательная способность 8  
полиномы Лагерра 101  
— Эрмита 84  
полоса спектра  
— вращательная 142  
— вращательно-колебательная 142  
— электронная 142  
постоянная  
— Вина 11  
— Планка 17  
— Ридберга 42  
— Стефана Больцмана 11  
— тонкой структуры 105  
— экранировки 126  
постулаты Бора 37  
потенциальная ступенька 67  
потенциальная яма 77  
поток частиц 69  
правила отбора 115, 135  
правило квантования Бора 37  
— Хунда 135  
принцип  
— близкодействия 57  
— дополнительности 53  
— запрета Паули 121  
— квантовой суперпозиции 49  
— неопределенности 53  
— соответствия Бора 44  
— тождественной неразличимости  
микрочастиц 121  
— Франка-Кондона 142  
прицельный параметр 32  
процедура квантования 86  
работа выхода электрона 22  
радиус взаимодействия 56  
разрешенные значения 48  
рассеяние излучения  
— рэлеевское 25  
— томсоновское 25  
самосогласованное поле Хартри 123  
сверхтонкая структура 120  
связанные состояния 81  
JJ-связь 135  
LS-(Рассел-Саундерса) связь 134  
серое тело 12  
сечение рассеяния  
— дифференциальное 34, 76  
сопряженные переменные 52  
собственная функция оператора 85  
собственное значение оператора 85  
собственный магнитный момент 97  
соотношения неопределенностей 52  
состояние атома  
— возбужденное 39  
— основное (стабильное) 39  
спектр линейчатый 37  
спектральная плотность энергии  
равновесного теплового  
излучения 14  
спектральные серии  
— Бальмера 43  
— Брэкета 43  
— главная 125

- диффузная 125
- Лаймана 42
- Пашена 43
- резкая 125
- спектральный терм 37
- спин (собственный момент импульса) 96
- спин-орбитальное взаимодействие 107
- среднее время жизни атома 41
- стационарные состояния 64
- сферические функции 92
- тепловое излучение 7
- ток насыщения 22
- третий 43
- туннельный эффект 67
- угол рассеяния 33
- ударная ионизация 41
- ультрафиолетовая катастрофа Рэлея-Джинса 16
- упругое рассеяние 75
- уравнение
  - Клейна-Гордона-Фока 66
  - Шредингера
    - нестационарное 63
    - стационарное 65, 98
  - Эйнштейна
  - для внешнего фотоэффекта 22
  - внутреннего фотоэффекта 23
- уровень энергии
  - вырожденный 101
  - метастабильный 118
  - нестабильный 41, 118
  - основной (стабильный) 39
  - разрешенный 39
  - резонансный 74
  - тонкая структура 106, 108
- условие нормировки волновой функции 48
- условие применимости формул классической физики 90
- условия непрерывности 69
- фазовый множитель 65
- финитное движение 49
- формула
  - Планка 18
  - Резерфорда 34
  - Рэлея-Джинса 16
- формфактор 76
- фосфоресценция 143
- фотоионизация 41
- фотолюминисценция 143
- фотон 17
  - импульс фотона 17
  - энергия фотона 17
- фототок 21
- фотоэффект внешний 21
- функция состояния 46
- холодная эмиссия 71
- электромагнитное поле 56
- электрон-вольт 28
- электронная оболочка 121
- электронное облако 102
- электронные подоболочки 121
- электрон-позитронная пара 27
- энергетическая светимость 8
- энергия диссоциации (связи) молекулы 137, 140
- энергия
  - ионизации 23, 41
  - кулоновская 128
  - обменная 129
  - одноэлектронного атома 39, 100
  - сродства 139
- эффект
  - Барнетта 94
  - Зеемана нормальный 116
  - Зеемана аномальный 117
  - Комптона 26
  - Пашена-Бака 112
  - Штарка 112
- яркостная температура 20

## Библиографический список

1. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.3. Оптика, атомная физика, физика атомного ядра и элементарных частиц.-М.:Наука,1987.-317 с.
2. Матвеев А.Н. Атомная физика.-2-е изд.- М.: Высшая школа, 1989.- 439 с.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.5. Ч.1. Атомная физика.- М.: Наука, 1987.- 420 с.
4. Иродов И.Е. Квантовая физика Основные законы.- М.: Высшая школа, 2001.- 272 с.
5. Вихман Э. Квантовая физика.- М.: Наука, 1976.- 392 с.
6. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Введение в квантовую физику.- М.: Наука, 1988.- 327 с.
7. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. - М.: Мир, 1978. Вып. 8, 9. - 524 с.
8. Шпольский Э.В. Атомная физика: в 2 т. -М.: Наука, 1984. - Т.1. - 552 с; Т.2.- 438 с.
9. Борн М. Атомная физика.- М.: Мир, 1967.- 493 с.
10. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры: в 2 т.- М.: Гостехизд., 1956. - Т.1.- 591 с; Т.2.- 694 с.
11. Нерсесов Э.А. Основные законы атомной и ядерной физики.- М.: Высш.шк., 1988.- 288 с.
12. Спроул Р.Л. Современная физика. Квантовая физика атомов, твердого тела и ядер.- М.: Наука, 1974.- 591 с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Краткий курс теоретической физики. Кн.2. Квантовая механика.- М.: Наука, 1972.- 368 с.
14. Корн Г. и Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. - М.: Наука, 1968.- 720 с.
15. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции математической физики".- М.: Наука, 1984.- 344 с.