
АТОМНАЯ ФИЗИКА

1

ИЗЛУЧЕНИЕ
ЧЕРНОГО ТЕЛА.
КВАНТЫ
СВЕТА

2

ДВИЖЕНИЕ
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ
И МАГНИТНОМ
ПОЛЯХ

3

ВОЛНОВЫЕ
СВОЙСТВА
ЧАСТИЦ

4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ АТОМОВ.
ТЕОРИЯ БОРА
ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

5

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА
О СТРОЕНИИ АТОМОВ
ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ.
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
ПЕРЕХОДЫ

6

СТРОЕНИЕ
ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК
И СПЕКТРОСКОПИЯ
АТОМОВ

7

АТОМ
ВО
ВНЕШНЕМ
ПОЛЕ

8

РЕНТГЕНОВСКИЕ
ЛУЧИ

9

СТРОЕНИЕ
И
СПЕКТРЫ
МОЛЕКУЛ

10

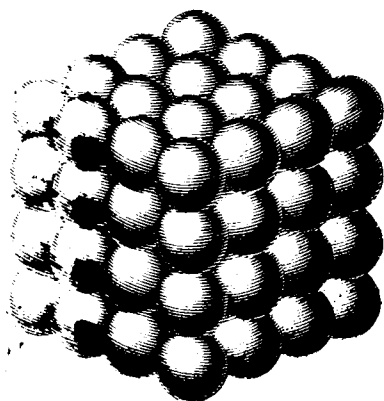
ОСНОВЫ
ФИЗИКИ
ТВЕРДОГО
ТЕЛА

11

ОПТИЧЕСКИЕ
КВАНТОВЫЕ
ГЕНЕРАТОРЫ
(ЛАЗЕРЫ)

М. У. БЕЛЫЙ, Б. А. ОХРИМЕНКО

АТОМНАЯ ФИЗИКА



*Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования УССР
в качестве учебника для студентов
физических специальностей
университетов*

КИЕВ
ГОЛОВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ

ВИЩА ШКОЛА

1984

Атомная физика. Белый М. У., Ох-
рименко Б. А.— К.: Вища шк. Голов-
ное изд-во, 1984.— 271 с.

В учебнике главное внимание уделено рас-
смотрению и систематизации эксперименталь-
ного материала, лежащего в основе совре-
менных представлений о строении атома.

Элементы квантовой механики — уравне-
ние Шредингера и ряд его приложений — из-
лагаются в объеме, необходимом для понима-
ния важнейших закономерностей в спектрах
атомов, молекул и кристаллов. Освещены
вопросы интерференции атомных состояний
и динамики спектроскопических переходов;
подробно изложены достижения физики лазе-
ров и физики твердого тела.

Для студентов физических факультетов
университетов. Могут пользоваться студенты
технических вузов.

Табл. 18. Ил. 190. Библиогр.: 51 назв.
Прилож. 1.

Рецензенты: академик АН УССР
М. П. Лисица (Институт полупроводников
АН УССР), доктор физико-математических
наук, профессор И. Н. Шкляревский
(Харьковский государственный университет)

Редакция литературы по математике и фи-
зике

Зав. редакцией *Е. Л. Корженевич*

Атомная физика изучает строение и свойства атомов — наиболее мелких частиц любого химического элемента. Возникла атомная физика в конце XIX — начале XX веков, хотя понятие атома встречается уже у античных философов.

Для античной философии характерно то, что в нерасчлененном единстве зачаточных философских понятий и учений о природе усматриваются начала выделившихся впоследствии самостоятельных наук: философии, математики, физики, астрономии, биологии. Древнегреческие мыслители были одновременно и философами, и математиками, и физиками.

В античной философии практически одновременно высказываются взаимоисключающие представления о бесконечной делимости материи и об атомах. Сторонником первых был Анаксагор (500—428 гг. до н. э.), который считал, что в основе материи лежат «семена вещей» — бесконечно малые частицы, число «сортов» которых также бесконечно. По высказыванию Анаксагора, «во всем есть часть всего, и чего в вещи больше всего, тем каждая отдельная вещь наиболее кажется и казалась»*. Любые изменения в окружающем мире являются результатом изменения соотношений «семян вещей», которые вечны и неизменны.

Иные взгляды развивались основоположниками атомистического материализма — древнегреческими философами Левкиппом (500—440 гг. до н. э.) и его учеником Демокритом (460—370 гг. до н. э.). В основе их учения лежит

представление о существовании неделимых частиц вещества — атомов, которые «настолько малы, что недоступны восприятию нашими органами чувств». Согласно их учению, атомы абсолютно плотны и не заключают в себе пустоты, они отделены друг от друга в бесконечной пустоте и различаются внешними формами, размерами, положением и порядком. Левкипп и Демокрит считали, что атомы носятся в пустом пространстве, сцепляются или расцепляются в зависимости от свойств, «трясутся». Атомы образуют различные тела, объединяясь во временно устойчивые соединения, свойства которых, воспринимаемые чувственно, зависят от формы, положений и порядка атомов. «Лишь в общем мнении существует сладкое, в мнении горькое, в мнении теплое, в мнении холодное, в мнении цвет, в действительности же существуют только атомы и пустота» — утверждают древние атомисты (Демокрит)*.

Атомистический материализм Демокрита получает свое развитие в сочинениях Эпикура (341—270 гг. до н. э.), который утверждал, что атомы различаются не только по форме и величине, но и по массе. Эпикур допускает существование частей атома, не отождествляя тем самым понятий физической и математической неделимости атома. Вопреки Демокриту, Эпикур отстаивал мысль, что в природе бесконечно только число атомов каждой «формы», число же «форм» — конечно.

Слабые стороны наивных, с современной точки зрения, представлений древ-

* См.: Асмус В. Ф. Античная философия. — М.: Высш. шк., 1976, с. 85.

* См.: Асмус В. Ф. Античная философия. — М.: Высш. шк., 1976, с. 144.

негреческих атомистов послужили Аристотелю (384—322 гг. до н. э.) поводом для критики всей концепции атомизма.

В то время не было четко определенного понятия силы, тем более понятия о силах взаимодействия между атомами. Предположение атомистов об абсолютной неизменности атомов, по мнению Аристотеля, несовместимо с существованием таких явлений, как деформация, сжимаемость, тепловое расширение тел и их взаимное влияние.

В последующие века — в эпоху средневековья и эпоху Возрождения — основные положения атомистов не получили заметного развития. На закате эпохи Возрождения представления об атомах, выработанные Левкиппом, Демокритом и Эпикуром, пропагандируются французским философом-материалистом П. Гассенди (1592—1655), деятельностью которого оказала влияние на И. Ньютона (1643—1727) и Р. Бойля (1627—1691).

В работах Ньютона можно найти высказывания, согласно которым материю следует считать весьма «пористой», т. е. состоящей из отдельных крупинок, погруженных в пустое пространство.

Рассматривая природу взаимодействия частей твердых тел, И. Ньютон пишет, что «...некоторые изобрели атомы с крючками.... Я бы скорее заключил из сцепления частиц о том, что они притягивают одна другую некоторой силой, которая очень велика при непосредственном соприкосновении...»*.

В это же время зарождаются два подхода к объяснению тепловых явлений: в основе первого лежат представления о движении атомов, второго — понятие теплорода. Р. Бойль, впервые давший определение химического элемента, и его ассистент Р. Гук (1635—1703) полагали, что теплота есть результат механического движения частиц вещества. Эту же точку зрения отстаивал Д. Бернулли (1700—1782), полагавший также, что давление газа есть результат действия его молекул на стенки сосуда вследствие соударений.

Однако в дальнейшем широкое распространение, в основном благодаря работам Дж. Блэка (1728—1799), получила теория теплорода. Против теории теплорода выступал известный русский ученый М. В. Ломоносов (1711—1765). Своими работами он развил и углубил направление, намеченное Р. Бойлем, экспериментально доказал ошибочность мнения Бойля, признававшего существование флогистона, вплотную подошел к открытию кислорода в воздухе. М. В. Ломоносов полагал, что всем свойствам вещества можно дать исчерпывающее объяснение, введя понятие о неощутимых частицах вещества — корпускулах, состоящих, в свою очередь, из атомов. Он пришел к выводу, что теплота обусловлена вращательными движениями частиц вещества. Эта гипотеза была в XIX в. использована в первоначальных попытках построения кинетической теории газов (Г. Дэви, 1778—1829; Дж. Джоуль, 1818—1889).

Окончательно опроверг теорию флогистона А. Лавуазье (1743—1794), открывший кислород и подготовивший своими работами почву для внедрения атомизма в химию. А. Лавуазье и П. Лаплас (1749—1827) относительно давления газа придерживались той же точки зрения, что и Д. Бернулли.

В дальнейшем, исходя из атомистических представлений, А. Авогадро (1776—1856) сформулировал один из основных законов идеальных газов — закон Авогадро, согласно которому в равных объемах различных газов при одинаковых температурах и давлениях содержится одинаковое число молекул. Закон Авогадро далеко не сразу был признан всеми физиками и химиками, но атомистические представления продолжали развиваться и совершенствоваться благодаря работам наиболее выдающихся из них. Развитие атомистических представлений происходит одновременно с развитием кинетической теории газов. Дж. Максвелл (1831—1879) вводит понятие вероятности физического явления, средней длины свободного пробега молекулы, находит распределение молекул по скоростям. Р. Клаузиус (1822—1888) развивает статистическую теорию газов, вводит понятие энтропии. Л. Больцман

* Ньютон И. Оптика. — М.; Л.: Госиздат, 1927, с. 302.

(1844—1906) обобщает максвеллов закон распределения молекул по скоростям, распространяя его на газы, находящиеся в силовом поле, выводит основное кинетическое уравнение газов, дает статистическое обоснование второму началу термодинамики.

Сторонники атомизма добились огромных успехов. Тем не менее среди ученых того времени были и противники атомизма. Противоборство этих взглядов, начиная с времен Анаксагора и Левкиппа, теснейшим образом связано с борьбой мировоззрений — материализма и идеализма. На протяжении всего периода развития атомизма его сторонники стояли на позициях материализма, а противники — на позициях идеализма. В частности, Анаксагор считал, что движением миров управляет «ум», противник атомизма Р. Декарт (1596—1650) развивал идеалистические взгляды. Он известен не только как выдающийся математик, но и как философ-дуалист, родоначальник картезианства. Противники Л. Больцмана Э. Мах (1838—1916) и В. Оствальд (1853—1932) отрицали реальное существование атомов и молекул, выступали как сторонники энергетизма — идеалистического направления в философии. В. Оствальда, автора «энергетической» теории, В. И. Ленин оценивал как «... очень крупного химика и очень путаного философа».*

Огромную роль в развитии атомистических представлений сыграл открытый Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодический закон химических элементов (1869). На основании этого закона Д. И. Менделеев построил периодическую систему элементов, названную его именем, предсказал существование новых, неизвестных ранее химических элементов, указав с высокой точностью их физические и химические свойства.

Все предсказания Д. И. Менделеева блестяще подтвердились. Периодическая система элементов Менделеева быстро завоевала всеобщее признание не только среди химиков, но и среди физиков. Трудно переоценить значение перио-

дической системы элементов. Она позволила химикам быстрее и правильнее ориентироваться как в свойствах химических элементов, так и в свойствах безбрежного моря неорганических и органических соединений, а физикам — вскрыть глубинные причины периодических свойств атомов и радикальным образом углубить атомистические представления.

Открытие Д. И. Менделеева явилось основой для широких обобщений не только в физике и химии, но и в философии. До Д. И. Менделеева химики и физики рассматривали химические элементы изолированно, вне всякой связи между ними. Открытый Д. И. Менделеевым периодический закон и созданная им периодическая система дали возможность рассматривать всю совокупность элементов как единое целое, анализировать связи между отдельными элементами, оценивать с научной точки зрения возможность их взаимного превращения. Периодический закон представляет собой один из важных частных случаев более общих закономерностей, установленных диалектическим материализмом.

Характерно, что все последующие открытия в атомной физике не только не пошатнули открытия Д. И. Менделеева, но, напротив, углубили понимание периодического закона и еще полнее обосновали его.

Параллельно с развитием атомистических представлений и вначале, казалось бы, совершенно независимо от них развивалось учение об электрических и магнитных явлениях.

На прочную теоретическую основу учение об электромагнитных явлениях было поставлено Дж. Максвеллом, математически обобщившим экспериментальный материал, полученный М. Фарадеем (1791—1867). Экспериментальная проверка уравнений Максвелла была проведена Г. Герцем (1857—1894). Он же придал уравнениям Максвелла современный вид. Благодаря работам Дж. Максвелла и Г. Герца выяснилось, что свет, представляя собой электромагнитные волны с малой длиной волны, должен оказывать давление на поверхность твердых тел и даже на отдельные атомы.

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 173.

Экспериментально это было доказано опытами П. Н. Лебедева (1866—1912) для твердых тел в 1901 г. и для газов — в 1909 г. Тем самым экспериментально было доказано, что световые волны обладают импульсом и, следовательно, массой.

Постепенно идеи атомизма проникают в область электромагнитных явлений. В неявном виде они содержатся уже в законах электролиза, открытых М. Фарадеем, а после открытия Дж. Дж. Томсоном (1856—1940) электрона («атома электричества») и измерения Р. Милликенем (1868—1953) его заряда, получают серьезное экспериментальное обоснование.

С этого времени представления об атомах и об электроне развиваются параллельно. Появляется первая модель атома, предложенная Дж. Дж. Томсоном, в которой точечный электрон считается упруго связанным с положением равновесия внутри положительно заряженной сферы, имеющей размеры атома (модель «пудинга с изюмом»). Несмотря на несовершенство этой модели, она позволила Г. А. Лоренцу (1853—1928) создать теорию многих явлений, хорошо согласующуюся с экспериментом. Г. А. Лоренц рассматривает взаимодействие электромагнитного излучения с веществом, электродинамику движущихся сред и своими работами подготавливает почву для теории относительности А. Эйнштейна (1879—1955).

Появление любой модели атома является свидетельством того, что атом уже не рассматривается как неделимая частица. Можно сказать, что атом рассматривается как физически делимая частица, оставаясь по-прежнему «химически» неделимой частицей, т. е. наиболее мелкой частицей химического элемента.

Естественно, что свойства атома будут в значительной степени зависеть от свойств составляющих частей, в частности, от свойств электрона. На рубеже XIX и XX веков было обнаружено, что вся масса электрона может считаться электромагнитной.

Осознание этого факта привело к кризису в физике. Появились высказывания

такого типа: «Атом дематериализуется, материя исчезает».

В. И. Лениным были вскрыты причины растерянности, охватившей ряд физиков и философов. В своей книге «Материализм и эмпириокритицизм» В. И. Ленин в связи с этим пишет: «*«Сущность» вещей или «субстанция» тоже относительны; они выражают только углубление человеческого познания объектов, и если вчера это углубление не шло дальше атома, сегодня — дальше электрона и эфира, то диалектический материализм настаивает на временном, относительном, приблизительном характере всех этих *вех* познания природы прогрессирующей наукой человека. Электрон так же неисчерпаем, как и атом, природа бесконечна, но она бесконечно *существует*, и вот это-то единственно категорическое, единственно безусловное признание ее *существования* вне сознания и ощущения человека и отличает диалектический материализм от релятивистского агностицизма и идеализма».**

Научные открытия XX века полностью подтвердили идеи В. И. Ленина. Сейчас известно большое количество элементарных частиц, свойства которых радикальным образом отличаются от свойств частиц, известных ньютоновской механике.

Как и предсказывал В. И. Ленин, физика не остановилась на рубеже «электрона и эфира». Представления как об электроне, так и об атоме продолжали видоизменяться и углубляться.

На смену модели атома Дж. Дж. Томсона пришла планетарная модель атома. Она завоевала широкое признание после того, как Э. Резерфордом (1871—1937) было показано, что практически вся масса атома сосредоточена в его ядре, занимающем лишь незначительную часть объема атома.

Математический анализ планетарной модели атома вскрыл в ней существенные противоречия. Движение электрона по орбите вокруг ядра должно сопровождаться испусканием электромагнит-

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 277—278.

ных волн, неизбежными потерями энергии электроном и, в конечном счете, его падением на ядро. Устойчивость реальных атомов не могла быть объяснена с помощью планетарной модели.

Физикам удалось с помощью искусственных постулатов «вдохнуть жизнь» в планетарную модель атома и получить с ее помощью целый ряд важных физических результатов. Речь идет о модели атома Н. Бора (1885—1962), развитой А. Зоммерфельдом (1868—1951). Два постулата Н. Бора — квантование уровней энергии и испускание квантов света при переходе с верхнего уровня на нижний — представляли, по существу, приложение принципов квантования к атому водорода. Квантование уровней энергии впервые было введено М. Планком (1858—1947) в 1900 г., а квантование электромагнитного излучения — А. Эйнштейном в 1905 г. Причины квантования уровней энергии оставались долгое время необъяснимыми. Положение существенно изменилось после того, как Луи де Бройль (р. 1892) в 1924 г. высказал гипотезу о волновых свойствах электрона (и других частиц), а Э. Шредингер (1887—1961) на основе этой гипотезы развил (1926) волновую механику и предложил уравнение, носящее его имя.

Волновая механика, в основе которой лежит уравнение Шредингера, смогла объяснить явления микромира, необъяснимые с позиций классической физики. Параллельно с волновой механикой В. Гейзенбергом (1901—1976) развивалась квантовая механика в матричной форме. Эквивалентность обеих форм была доказана Шредингером.

Квантовая механика углубила и развила представления об атомах до уровня, близкого к современному.

Дальнейшее развитие атомистических представлений происходит в результате релятивистского обобщения волнового уравнения, что было сделано П. Дираком (р. 1902 г.) в 1928 г. Теория Дирака предсказала существование «положительного электрона» — позитрона, ко-

торый вскоре (1932) был обнаружен экспериментально К. Андерсоном (р. 1905 г.).

Экспериментальная проверка выводов, полученных теорией Дирака для атома водорода, обнаружила незначительное расхождение теории и эксперимента.

Речь идет о лэмбовском сдвиге уровней атома водорода, измеренном в 1947 г. У. Лэмбом и Р. Ризерфордом.

Объяснение лэмбовского сдвига было дано Г. Бете (р. 1906 г.) в 1947 г. Оно привело как к углублению атомистических представлений, так и к видоизменению и углублению представлений о вакууме.

Параллельно с развитием теории атома развиваются представления о частицах, составляющих атом. Полнее и глубже исследуются свойства электрона, нейтрона, протона. Открываются новые элементарные частицы, синтезируются атомы, которые не встречаются среди элементов естественного происхождения, исследуются их свойства.

Существенный вклад в развитие атомистических представлений внесен советскими учеными Д. И. Блохинцевым, Л. Д. Ландау, Д. Д. Иваненко, А. А. Соколовым, В. А. Фоком, Я. И. Френкелем и др.

Успехи современной науки в изучении и объяснении свойств и структуры атомов грандиозны. Об этом свидетельствуют атомные электростанции, лазеры, уско-

рители элементарных частиц и многие другие технические достижения, которые отражают глубину проникновения человеческого разума в тайны природы.

Вместе с тем, чем крупнее достижения науки, тем более сложные вопросы возникают перед учеными и тем большие усилия требуются для их разрешения. Это общее положение в полной мере применимо к атомной физике. Данная область физики продолжает стремительно развиваться. В частности, в связи с открытием лазеров интенсивно исследуются нелинейные процессы, кооперативные когерентные явления и т. д.

Несомненно, что дальнейшее развитие представлений об атомах тесно связано

с изучением строения и свойств элементарных частиц. В этой области ведутся обширные исследования. В настоящее

время она представляет собой самостоятельный раздел физики — ядерную физику, проблемы которой нами, практически, затрагиваться не будут.

Таким образом, развитие физики привело к формированию в ней раздела атомной физики, изучавшей атом в целом. Развитие атомной физики привело, в свою очередь, к формированию ядер-

ной физики и физики элементарных частиц. В целом подобный процесс свидетельствует о все возрастающем совершенствовании наших знаний, но с другой стороны также и о том, что по мере углубления знаний о свойствах материальных объектов возрастает количество и сложность проблем, требующих решения.

ИЗЛУЧЕНИЕ ЧЕРНОГО ТЕЛА. КВАНТЫ СВЕТА

Исследование закономерностей излучения черного тела сыграло особую роль в истории развития представлений о строении вещества. В процессе исследований ученые столкнулись с существенными трудностями. На основании представлений, сложившихся у физиков к концу XIX в., не удавалось получить формулу, правильно описывающую распределение спектральной плотности излучения. В частности, Дж. Рэлеем и Дж. Джинсом на основании строгого и последовательного применения представлений классической физики была предложена формула, получившая название формулы Рэлея — Джинса. Эта формула правильно описывала распределение спектральной плотности ρ_ν в излучении черного тела в области малых частот. Однако для высоких оптических частот — видимой и ультрафиолетовой областей — эта формула давала значения ρ_ν , во много раз превышающие экспериментально наблюдаемые. Возникшие затруднения представлялись настолько серьезными, что сложившаяся ситуация получила название «ультрафиолетовой катастрофы».

Выход был найден М. Планком, предложившим в 1900 г. формулу, правильно описывающую распределение спектральной плотности в спектре излучения черного тела. Теоретическое обоснование *формулы Планка* потребовало коренного изменения представлений о свойствах вещества и излучения. Этим было положено начало ломки существовавших представлений классической физики и развития современной квантовой теории.

§ 1.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ В ИЗЛУЧЕНИИ ЧЕРНОГО ТЕЛА

Рассмотрим замкнутую полость, ограниченную черными стенками, имеющими температуру T . В такой полости со временем установится равновесие между электромагнитным излучением, содержащимся в полости, и черными стенками, т. е. при неизменной температуре стенок энергия электромагнитного излучения, приходящаяся на единицу объема полости, будет также постоянной.

Формула, правильно описывающая распределение по частотам спектральной плотности ρ_ν излучения черного тела, была предложена Планком:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (1.1)$$

где h , k — постоянные Планка и Больцмана, T — температура черного тела. Используя (1.1), вычислим энергию dW_ν^v в единице объема, приходящуюся на интервал частот от ν до $\nu + d\nu$,

$$dW_\nu^v = \rho_\nu d\nu. \quad (1.2)$$

Энергия dW_ν^S , испускаемая в телесный угол 2π за единицу времени в спектральном интервале $\nu \div \nu + d\nu$ с единицы площади черной стенки, имеющей температуру T , определяется по формуле

$$dW_\nu^S = \frac{c}{4} \rho_\nu d\nu = \varepsilon_\nu d\nu, \quad (1.3)$$

где

$$\varepsilon_\nu = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.4)$$

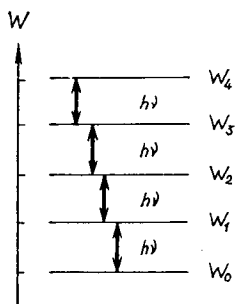


Рис. 1.1

Соотношение $\epsilon_v = \frac{c}{4} \rho_v$ получим, исходя из следующих соображений. При равномерном распределении по направлениям потоков излучения в полном телесном угле 4π на телесный угол $d\Omega$ будет приходиться плотность излучения $\rho_v \frac{d\Omega}{4\pi}$. Через единичную площадку, нормаль к которой образует угол θ с направлением потока, заданным полярным углом θ и азимутальным ϕ , за единицу времени пройдет поток $c\rho_v \frac{d\Omega}{4\pi} \cos \theta$, где c — скорость света. Учитывая, что $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$, полный поток через единичную площадку в пределах телесного угла 2π определим из выражения

$$\epsilon_v = \frac{c\rho_v}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi = \frac{c}{4} \rho_v.$$

До появления формулы Планка (1.1, 1.4) были предложены формулы Рэлея—Джинса и Вина. Первая правильно описывала частотную зависимость ρ_v в области малых частот, а вторая — в области больших частот. Эти формулы легко можем получить из формулы Планка. Для области малых частот полагаем $h\nu/kT \ll 1$, и тогда $\exp h\nu/kT \approx 1 + h\nu/kT$. Подставив значение экспоненты в (1.1), получим формулу Рэлея — Джинса

$$\rho_v = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{kT}{h\nu} \quad (h\nu/kT \ll 1). \quad (1.5)$$

Для области больших частот, когда $h\nu/kT \gg 1$, имеем $e^{h\nu/kT} \gg 1$. Пренебрегая единицей в знаменателе (1.1), получим формулу Вина

$$\rho_v = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT} \quad (h\nu/kT \gg 1). \quad (1.6)$$

Первоначально формула (1.1) была предложена Планком в результате «сшивания» формул Вина и Рэлея—Джинса. Многочисленные экспериментальные проверки показали, что формула (1.1) полностью согласуется с экспериментом. Это обстоятельство побудило многих исследователей заняться поисками строгого обоснования формулы Планка. В этом Планк вновь добился успеха. Ему впервые удалось дать строгий вывод формулы (1.1). Однако Планку пришлось допустить, что элементарные излучатели электромагнитных волн, осцилляторы, ведут себя несколько необычно, если исходить из представлений классической физики. Согласно последним, осциллятор в процессе испускания электромагнитного излучения должен постепенно терять свой запас энергии. Такие представления приводили неизменно к формуле Рэлея—Джинса, которая в области больших частот не согласуется с экспериментом. Планк показал (1900 г.), что согласия с экспериментом можно добиться, если предположить, что осцилляторы теряют свою энергию порциями $h\nu$. Это положение иллюстрирует рис. 1.1. Вначале осциллятор имеет запас энергии, например W_3 . Затем он теряет порцию энергии $h\nu$, и запас его энергии уменьшается до значения W_2 . Затем этот процесс может повториться. Таким образом, согласно представлениям Планка, вводятся некоторые дискретные энергетические состояния осциллятора $W_0, W_1, W_2, W_3, \dots$, которые разделены энергетическими интервалами $h\nu$. Существование у осциллятора некоторых дискретных энергетических состояний — уровней энергии — принято называть *квантованием энергии осциллятора*.

§ 1.2. ВЫВОД ФОРМУЛЫ ПЛАНКА

Формула Планка может быть получена, если учесть два фактора: свойства электромагнитного излучения и распределение введенных Планком осцилляторов по уровням энергии.

Исходя из второго начала термодинамики, Г. Кирхгоф показал, что свойства равновесного излучения не зависят от свойств стенок полости, в которой содержится излучение, и от размеров полос-

ти, если они значительно превышают длину волн излучения.

Удобно выбрать замкнутую полость в виде куба с идеально отражающими стенками и ребром $L \gg \lambda$. Такую полость принято называть *закрытым резонатором*. При необходимости L задают достаточно большим. Кроме того, этими полостями может быть заполнено все пространство. Считаем, что начало координат совпадает с одной из вершин прямоугольного параллелепипеда, рис. 1.2. Поскольку стенки резонатора являются идеально отражающими, т. е. имеют идеальную проводимость, то компоненты вектора $\vec{E}$, параллельные граням куба, равны нулю на гранях резонатора (из-за идеальной проводимости стенок разность потенциалов между любыми точками стенок равна нулю, следовательно, напряженность тоже равна нулю).

Граничные условия для компонент вектора $\vec{E}$ имеют вид

$$\begin{aligned} E_x &= 0 \text{ при } y = 0, L_2, z = 0, L_3, \\ E_y &= 0 \text{ при } x = 0, L_1, z = 0, L_3, \\ E_z &= 0 \text{ при } x = 0, L_1, y = 0, L_2. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Электромагнитные волны, которые входят в резонаторе, удовлетворяют волновому уравнению

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \quad (1.8)$$

где Δ — оператор Лапласа, и граничным условиям (1.7).

Решения уравнения (1.8) при условиях (1.7) имеют вид

$$\begin{aligned} E_x &= E_{0x} \cos(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z) e^{-i\omega t}, \\ E_y &= E_{0y} \sin(k_1 x) \cos(k_2 y) \sin(k_3 z) e^{-i\omega t}, \\ E_z &= E_{0z} \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \cos(k_3 z) e^{-i\omega t}, \end{aligned} \quad (1.9)$$

где

$$\omega^2 = c^2 (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2), \quad (1.10)$$

$$k_1 = n_1 \pi / L_1, \quad k_2 = n_2 \pi / L_2, \quad k_3 = n_3 \pi / L_3, \quad (1.11)$$

$$n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.12)$$

Решения (1.9) справедливы как при $L_1 = L_2 = L_3 = L$, так и при $L_1 \neq L_2 \neq L_3$.

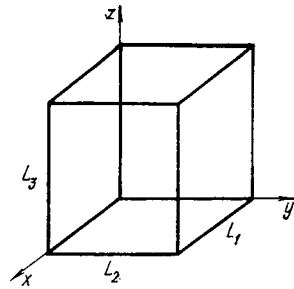


Рис. 1.2

Пусть $n_1 = 0$, $n_2 = 1$, $n_3 \gg 1$, тогда из (1.9) получим $E_y = E_z = 0$ и

$$E_x = \frac{1}{2i} E_{0x} \sin\left(\frac{\pi}{L_2} y\right) [e^{-i(\omega t - k_3 z)} - e^{-i(\omega t + k_3 z)}]. \quad (1.13)$$

Выражение (1.13) представляет две встречные волны, распространяющиеся вдоль оси z , которые, складываясь, образуют стоячую волну. Поскольку $n_3 \gg n_2$, то на основании (1.10) можно положить $\omega \approx ck_3$, откуда следует

$$n_3 = 2L_3/\lambda, \quad (1.14)$$

т. е. на отрезке L_3 укладывается целое число полуволн. Это позволяет ограничиться в (1.12) только положительными значениями n_1, n_2, n_3 . Из (1.13) видно, что отрицательные значения в (1.12) не дают новых решений. Электромагнитные волны в резонаторе могут иметь лишь определенные частоты, которые называются собственными, или резонансными частотами. Они образуют дискретный спектр собственных частот. В общем случае в резонаторе существует сложная система стоячих волн с различными частотами и поляризацией.

Каждому набору чисел n_1, n_2, n_3 соответствует в резонаторе вполне определенное (по частоте и поляризации) колебание электромагнитного поля, которое называется модой резонатора. Каждой моде соответствуют две встречные электромагнитных волны. Решения (1.9) исчерпывают все возможные поляризации волн.

Число мод в частотном интервале от ν до $\nu + d\nu$ зависит от размеров и формы резонатора, однако при $L \gg \lambda$ зависимостью от формы можно пренебречь. Определим число мод dN в объеме L^3

в интервале от v до $v + dv$. Обозначим $k^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2$, $n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$. Учитывая (1.10) и (1.11) и считая $L_1 = L_2 = L_3 = L$, получим

$$v = cn/2L. \quad (1.15)$$

Интервалу $v \div v + dv$ соответствует, с точностью до множителя $c/2L$, интервал $n \div n + dn$. Искомое число мод dN равно числу различных наборов чисел n_1, n_2, n_3 , попадающих в интервал $n \div n + + dn$. Оно равно одной восьмой объема сферического слоя толщиной dn в трехмерном пространстве чисел n_1, n_2, n_3 . Таким образом,

$$dN = \frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \frac{4\pi L^3 v^2}{c^3} dv. \quad (1.16)$$

В соотношении (1.16) множитель $1/8$ взят в связи с тем, что $n_i \geq 0$, т. е. определяемый объем dN соответствует сферическому слою dn радиуса n в первом квадранте прямоугольной системы координат с ортогональными осями n_1, n_2, n_3 .

Если учесть, что в общем случае каждому набору чисел n_1, n_2, n_3 соответствуют три соотношения (1.9), то следовало бы правую часть выражения (1.16) домножить на три. Однако для электромагнитного поля должно выполняться условие $\text{div } \vec{E} = 0$. Применяя его к решению (1.9), получим $E_{0x}k_1 + E_{0y}k_2 + E_{0z}k_3 = 0$. Отсюда следует, что из трех величин E_{0x}, E_{0y}, E_{0z} независимы только две. Поэтому домножим правую часть выражения (1.16) на два и получим спектральную плотность состояний электромагнитного поля в единице объема резонатора

$$p_v = 2 \frac{1}{L^3} \frac{dN}{dv} = \frac{8\pi v^2}{c^3}. \quad (1.17)$$

Спектральная плотность энергии ρ_v электромагнитного поля в единице объема резонатора

$$\rho_v = \bar{\epsilon}_v \rho_v, \quad (1.18)$$

где $\bar{\epsilon}_\nu$ — энергия, соответствующая энергии электромагнитной волны с частотой ν .

Рассмотрим равновесный процесс обмена энергией между электромагнитным полем и черными стенками резонатора.

Падающая на черную стенку волна полностью поглощается осциллятором Планка, и такая же энергия излучается соседним осциллятором. Поэтому средняя энергия осцилляторов Планка с частотой ν равна энергии падающей волны с частотой ν , т. е. средняя энергия осцилляторов Планка равна $\bar{\epsilon}_\nu$.

Определим среднюю энергию осцилляторов Планка. Запас энергии осциллятора равен $n h \nu$, где n — номер возбужденного энергетического уровня. Низжайшему энергетическому уровню соответствует начало отсчета, и для него $n = 0$. Учитывая, что распределение осцилляторов по уровням энергии является бoльцмановским, среднюю энергию осциллятора найдем из выражения

$$\bar{\epsilon}_v = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \nu e^{-n h \nu / k T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h \nu / k T}}. \quad (1.19)$$

Введем для удобства обозначение $q = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$. Тогда для знаменателя в (1.19) получим

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = 1 + q + q^2 + q^3 + \dots = (1 - q)^{-1}. \quad (1.20)$$

Числитель выражения (1.19) запишем в виде

$$\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu q^n = qh\nu(1 + 2q + 3q^2 + 4q^3 + 5q^4 + \dots). \quad (1.21)$$

Чтобы вычислить сумму правой части (1.21), представим ее в следующем виде:

$$\begin{array}{rcl}
 1 + q + q^2 + q^3 + q^4 + \dots & = & (1-q)^{-1} \\
 + & & + \\
 q + q^2 + q^3 + q^4 + \dots & = & q(1-q)^{-1} \\
 + & & + \\
 q^2 + q^3 + q^4 + \dots & = & q^2(1-q)^{-1} \\
 + & & + \\
 q^3 + q^4 + \dots & = & q^3(1-q)^{-1} \\
 \dots & & \dots \\
 \hline
 1 + 2q + 3q^2 + 4q^3 + 5q^4 + \dots & = & (1-q)^{-2}.
 \end{array}
 \tag{1.22}$$

Учитывая (1.19—1.22), имеем

$$\bar{\epsilon}_\nu = h\nu q (1 - q)^{-1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.23)$$

Таким образом, подставляя в (1.18) значение p_ν из (1.17) и $\langle \epsilon_\nu \rangle$ из (1.23), получим формулу Планка

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.24)$$

§ 1.3. КВАНТЫ СВЕТА. ЭФФЕКТ КОМПТОНА

Первоначально Планк считал, что квантование не распространяется на излучение, хотя осциллятор теряет энергию порциями $h\nu$ и эти порции испускаются в виде электромагнитного излучения. Идея квантования излучения впервые была высказана А. Эйнштейном. Рассматривая черное тело, находящееся в равновесии с излучением (равновесным излучением черного тела), Эйнштейн пришел к выводу, что утраченная одним осциллятором энергия $h\nu$ должна переходить в энергию электромагнитного поля в виде порции энергии $h\nu$. При обратном процессе — передаче энергии от поля черному телу — эти порции энергии, кванты света, или *фотоны*, будут поглощаться осцилляторами. Указанная детализация процесса динамического равновесия между излучением и черным телом есть частный случай принципа детального равновесия. Этот принцип в общем заключается в положении, согласно которому в любом равновесном процессе равновесие должно обеспечиваться характером элементарных физических актов, за счет которых достигается равновесие.

Представления о фотонах, или квантах света, оказались плодотворными. Они позволили, в частности, объяснить основную закономерность фотоэффекта, заключающуюся в том, что энергия фотоэлектронов зависит от частоты света, а не от его интенсивности. С позиций световых квантов световой поток следует представлять как поток фотонов. Количество фотонов в световом потоке определяет его интенсивность, а энергия

каждого кванта света равна $h\nu$. При поглощении кванта света его энергия расходуется на преодоление работы выхода eU электрона из металла и на сообщение электрону кинетической энергии $mv^2/2$. Закон сохранения энергии для такого процесса принимает вид уравнения

$$h\nu = eU + mv^2/2, \quad (1.25)$$

которое называется *уравнением Эйнштейна для фотоэффекта*. Это уравнение полностью подтвердилось в экспериментальных исследованиях. Количество фотоэлектронов определяется числом фотонов, т. е. интенсивностью светового потока. Таким образом, идея Эйнштейна о существовании квантов света получила экспериментальное обоснование.

1.3.1. Эффект Комптона

Рассеяние γ -квантов электромагнитного излучения электронами называется эффектом Комптона. Этот эффект — весьма наглядная иллюстрация квантовых (корпускулярных) свойств электромагнитного излучения. γ -кванты имеют большую энергию, т. е. им соответствует высокая частота и, следовательно, малая длина волны. Поэтому на передний план выдвигаются не волновые, а корпускулярные свойства излучения. В связи с этим процесс рассеяния γ -квантов электронами рассматривается как результат соударения двух частиц. Основные закономерности этого явления могут быть понятны, если рассматривать рассеяние квантов света на электронах как процесс соударения фотона и электрона. Комpton впервые назвал кванты света фотонами.

Рассмотрим соударение фотона с энергией $h\nu$, распространяющегося вдоль оси x (рис. 1.3) и электрона, покоящегося в начале системы координат. После соударения фотон $h\nu$ теряет часть энергии и с энергией $h\nu_0$ распространяется в направлении, указанном на рисунке.

Электрон, называемый *электроном отдачи*, приобретает энергию $mv^2/2$ и движется в направлении, образующем угол γ с осью x .

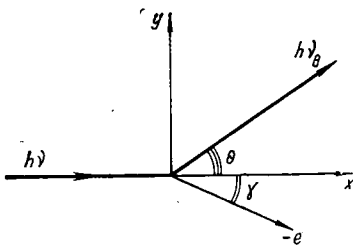


Рис. 1.3

Воспользуемся законами сохранения энергии и импульса. На основании первого запишем:

$$h\nu = h\nu_0 + mv^2/2. \quad (1.26)$$

Приравнявая x - и y -компоненты импульса системы фотон + электрон до и после соударения, получим

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu_0}{c} \cos \theta + mv \cos \gamma, \quad (1.27)$$

$$0 = \frac{h\nu_0}{c} \sin \theta + mv \sin \gamma. \quad (1.28)$$

Исключая угол γ из соотношений (1.27) и (1.28), имеем

$$m^2 v^2 = \frac{h^2 \nu_0^2}{c^2} - 2 \frac{h^2 \nu \nu_0}{c^2} \cos \theta + \frac{h^2 \nu^2}{c^2}. \quad (1.29)$$

Введя обозначение $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ из (1.26), найдем

$$\Delta\nu = -mv^2/2h. \quad (1.30)$$

Полагая, что $\Delta\nu \ll \nu$, т. е. $\nu \approx \nu_0$, на основании (1.29) запишем

$$m^2 v^2 = 2 \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 (1 - \cos \theta). \quad (1.31)$$

Учитывая (1.30) и (1.31), получим

$$\Delta\nu = - \frac{h\nu^2}{mc^2} (1 - \cos \theta). \quad (1.32)$$

Теперь воспользуемся соотношением $\nu = c/\lambda$, из которого следует

$$\Delta\nu = -c\Delta\lambda/\lambda^2, \quad (1.33)$$

и с учетом (1.33) перепишем соотношение (1.32) в виде

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta). \quad (1.34)$$

Из соотношения (1.34) следует, что $\Delta\lambda$ не зависит от энергии фотона $h\nu$

и определяется лишь углом рассеяния. Относительное изменение длины волны рассеянных фотонов $\Delta\lambda/\lambda$ будет тем больше, чем меньше λ , т. е. чем больше энергия фотонов. Множитель h/mc в соотношении (1.34) имеет размерность длины и называется *комptonовской длиной волны*. Ее величина зависит от массы частиц, на которых рассеиваются фотоны. Для электронов комptonовская длина волны составляет всего 0,0024 нм. В связи с этим относительное изменение длины волны фотонов за счет *эффекта Комптона* становится заметным для фотонов с длиной волны порядка комptonовской, т. е. для рентгеновского и γ -излучения (источником γ -излучения являются γ -активные ядра атомов). Более подробное изложение эффекта Комптона будет дано в гл. 8.

Отметим, что соотношение (1.34) справедливо и тогда, когда становятся заметными изменения массы m в зависимости от скорости частицы, т. е. в релятивистских случаях.

Рассмотренные закономерности эффекта Комптона показывают, что электромагнитное излучение обладает корпускулярными свойствами. Ранее этот вывод был сделан на основании анализа законов фотоэффекта и закономерностей в излучении черного тела. Таким образом, существует группа эффектов, подтверждающих корпускулярные свойства электромагнитного излучения. Кроме того, существует большая группа явлений — интерференция и дифракция, которые указывают на волновую природу электромагнитного излучения. Это говорит о том, что представления об электромагнитном излучении, базирующиеся только на одной из групп явлений, не являются исчерпывающими. Конечно, часто в конкретной ситуации достаточно бывает учесть лишь одну из двух указанных особенностей электромагнитного излучения, т. е. в одних случаях пренебрегать корпускулярными свойствами излучения и учитывать лишь волновые, а в других — наоборот. Такой подход свидетельствует лишь о том, что в заданной экспериментальной ситуации с большей или меньшей отчетливостью может проявиться какая-либо одна сторона, одно из качеств излуче-

ния. Примером, не претендующим, однако, на глубокую физическую аналогию, может быть следующий.

Ударные волны от взрывов действуют на оконные стекла подобно ударам твердым предметом. В то же время распространение каждой из ударных волн есть волновой процесс.

В связи с тем, что в одних экспериментах проявляются корпускулярные, в других — волновые свойства электромагнитного излучения, в следующем параграфе рассмотрим опыты по интерференции света и их объяснение с позиций световых квантов.

§ 1.4. КВАНТЫ СВЕТА И ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ВОЛН

Рассмотрим опыт Юнга по интерференции световых волн. Схема опыта приведена на рис. 1.4. От точечного источника S волна падает на непрозрачный экран с двумя одинаковыми отверстиями 1 и 2, которые в соответствии с принципом Гюйгенса рассматриваем как два когерентных источника 1 и 2. На экране 3 получаем интерференционную картину из чередующихся светлых и темных полос. Распределение интенсивности приведено на рис. 1.5. В точку экрана x_1 волны приходят в фазе, а в точку x_2 — в противофазе. В соответствии с этим амплитуды A_1 и A_2 световых волн от когерентных источников 1 и 2 (рис. 1.4), складываясь в точке x_1 , дадут результирующую волну удвоенной амплитуды, если $A_1 = A_2$. Энергия W падающей в точку x_1 от двух источников световой волны будет равна $(A_1 + A_2)^2$ и при $A_1 = A_2$ будет в 4 раза больше,

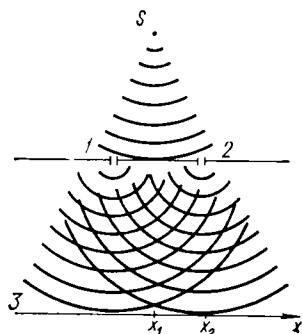


Рис. 1.4

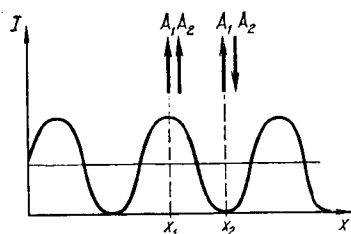


Рис. 1.5

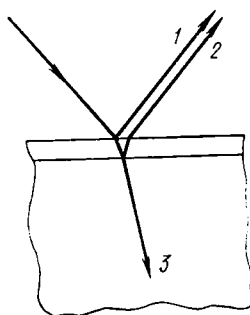


Рис. 1.6

чем энергия волны, падающей в точку x_1 от источника 1 при закрытом источнике 2. В точку x_2 волны приходят в противофазе. В результате при тех же условиях ($A_1 = A_2$) получаем нулевую энергию.

Аналогичное объяснение дается обычно и в случае просветления оптики. На поверхность оптических деталей (линз, пластинок и т. п.) наносится тонкая пленка (рис. 1.6) с таким расчетом, чтобы два луча (две волны), отраженные от двух поверхностей просветляющей пленки, имели одинаковую амплитуду и разность хода в половину длины волны — $\lambda/2$. Такие волны (рис. 1.6), складываясь в противофазе, как для точки x_2 на рис. 1.4, дадут в результате волну нулевой амплитуды, и, следовательно, нулевой энергии. Вся энергия падающего луча будет сосредоточена в луче 3.

Рассмотренный подход к объяснению явлений интерференции в подавляющем большинстве случаев вполне согласуется с экспериментом. По этой причине он получил весьма широкое распространение. Несмотря на это, такой подход не может считаться полностью безупречным. Действительно, вначале полагаем, что волны 1 и 2 (рис. 1.6) несут

одинаковую энергию и имеют разность хода $\lambda/2$. Затем в результате сложения получаем результирующую волну с нулевой амплитудой и нулевой энергией. Таким образом, сложение двух волн с равной энергией и с разностью хода $\lambda/2$ приводит к исчезновению их энергии, т. е. к нарушению закона сохранения энергии.

Аналогичное нарушение, но приводящее к противоположному случаю — увеличению энергии — наблюдается при сложении волн с разностью хода, кратной λ . Таким образом, в целом (интегрально) закон сохранения энергии выполняется, несмотря на его явное нарушение для отдельных точек экрана $\mathcal{Z}$ (рис. 1.4) при использовании традиционного подхода к объяснению явления интерференции.

Обычно на указанное локальное нарушение закона сохранения энергии не обращают внимания, тем более, если в остальном используемый подход дает результат, согласующийся с экспериментом.

Однако в некоторых случаях простая теория интерференционных явлений, использующая принцип Гюйгенса, не дает правильного описания результатов эксперимента. В частности, обычная теория дифракционной решетки не объясняет появления *аномалий Вуда*, представляющих собой узкие яркие и темные полосы в спектре оптической отражательной решетки, освещенной источником света со сплошным спектром. Аномалии Вуда наблюдаются только в том

случае, когда вектор $\vec{E}$ падающей на решетку электромагнитной волны перпендикулярен к штрихам решетки.

Для объяснения аномалий Вуда применяется более строгая теория. Она использует уравнения Максвелла и учитывает периодически изменяющиеся граничные условия на поверхности дифракционной решетки. Такой подход позволяет полностью объяснить наблюдаемые закономерности в поведении аномалий Вуда.

Строгая теория дифракции, основанная на использовании уравнений Максвелла, была впервые применена Зоммерфельдом для расчета дифракционной

картины при дифракции световых волн на бесконечно тонком идеально проводящем прямолинейном крае экрана. Его расчеты полностью согласуются с экспериментом.

Таким образом, строгая теория дифракции и интерференции должна использовать уравнения Максвелла и учитывать граничные условия, реализуемые на опыте. Упрощенные расчеты, использующие принцип Гюйгенса, часто позволяют получить правильный результат, минуя сложные расчеты, связанные с необходимостью решений уравнений Максвелла при заданных граничных условиях. Упрощенную теорию можно рассматривать как удачный рецепт расчета интерференционных картин, пригодный для большого количества практически важных случаев.

Как строгая, так и более простая теория интерференции не используют понятия кванта света, фотона. В связи с появлением понятия фотона, отражающего квантовую природу электромагнитного излучения, возникла необходимость согласовать «волновую» и «корпускулярную» точки зрения на световое излучение.

Если интенсивность светового потока в интерференционном опыте Юнга (рис. 1.4) велика, т. е. велико число квантов, падающих на экран $\mathcal{Z}$ в единицу времени, то распределение интенсивности в интерференционной картине отражает распределение числа фотонов в зависимости от координаты x . Уменьшив теперь интенсивность светового потока от источника до такой величины, которая соответствует попаданию на экран $\mathcal{Z}$ одного фотона в единицу времени. При этом, с течением времени, отдельные фотоны будут попадать в различные точки экрана $\mathcal{Z}$. Если время регистрации достаточно велико, то распределение числа фотонов в зависимости от координаты x будет точно такое же, как и при большой интенсивности светового потока. Выполнение экспериментальных исследований такого типа связано с известными трудностями, так как необходимо регистрировать световые потоки малой мощности. Тем не менее, проведенные эксперименты полностью соответствуют описанной картине.

Таким образом, распределение интенсивности в интерференционной картине (рис. 1.5), вычисленное по строгой или простой теории, есть не что иное, как распределение вероятности попадания фотонов на экран Z (рис. 1.4) в зависимости от координаты x .

Рассмотрим еще один эксперимент, в котором исследована интерференция световых потоков от двух независимых источников света — двух лазеров. Проведение данного эксперимента связано со значительными трудностями, поскольку требует использования лазеров, настроенных строго на одну и ту же частоту. Незначительное различие в длинах волн испускаемого света приведет к быстрому перемещению всей интерференционной картины. Несмотря на указанные трудности, опыты были проведены и дали положительный результат — наблюдалась интерференционная картина от двух независимых лазеров. В связи с этим интересно высказывание П. Дирака: «Каждый фотон, следова-

тельно, интерферирует сам с собой. Интерференция между двумя различными фотонами никогда не имеет места»*. На первый взгляд, положительный результат описанного опыта по интерференции световых потоков от двух лазеров противоречит утверждению Дирака. Однако это противоречие кажущееся, так как оно возникает из предположения, что фотоны, подобно шарикам, вылетают из лазера. В действительности, при более строгом подходе, фотон следует рассматривать как квантованное возбуждение электромагнитного поля во всей системе. Понятие «вся система» должно учитывать (или включать в себя) все, что может оказать влияние на электромагнитное поле в эксперименте. Строго говоря, необходимо учитывать даже зрачок глаза, наблюдающего интерференционную картину.

* Дирак П. Принципы квантовой механики. — М.: Физматгиз, 1960, с. 25.

Глава

2

ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

Представления об электроне как о частице весьма малых размеров позволяют получить много полезных и практически важных результатов, часто достаточных для успешного конструирования сложных электронных и электронно-лучевых приборов, вплоть до электронного микроскопа.

Заметим, однако, что представления, использованные здесь, не являются исчерпывающими. В третьей главе будет показано, что электрон, подобно фотону, может проявлять в одних экспериментах корпускулярные, а в других — волновые свойства.

§ 2.1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ. КЛАССИЧЕСКИЙ РАДИУС ЭЛЕКТРОНА

Основные постулаты специальной теории относительности были сформулированы А. Эйнштейном в 1905 г. Они гласят:

1. Физические явления, физические законы одинаковы во всех инерциальных системах отсчета.

2. Скорость света в вакууме одинакова во всех инерциальных системах отсчета и не зависит от скорости движения источника света ($c = 2,997925 \times 10^8$ м/с).

К этому времени уже были известны *преобразования Лоренца*, по отношению к которым уравнения Максвелла и волновое уравнение являются инвариантными, т. е. не изменяют своего вида при переходе от одной инерциальной системы отсчета K к другой K' . Если система K' (x', y', z', t') движется относительно системы K (x, y, z, t) в направлении оси x со скоростью v , то связь между координатами дается преобразованиями Лоренца:

$$\begin{aligned}x' &= (x - vt)(1 - \beta^2)^{-1/2}, & y' &= y, & z' &= z, \\ct' &= (ct - \beta x)(1 - \beta^2)^{-1/2},\end{aligned}\quad (2.1)$$

где $\beta = v/c$.

Как известно, в 1899 г. П. Н. Лебедев экспериментально доказал, что свет оказывает давление на твердые предметы. По-видимому, уже в то время последовательные логические рассуждения могли привести к выводу, что электромагнитному излучению следует приписать массу. В самом деле, рассмотрим следующий мысленный эксперимент. Пусть в декартовой системе координат находится в невесомости прожектор, излучающий свет в положительном направлении оси x . За счет давления света на отражатель прожектор станет двигаться в противоположном направлении оси x . Световое излучение и сам прожектор будем рассматривать как замкнутую материальную систему, центр масс которой не может изменить своего положения за счет внутренних процессов в системе. Поскольку центр масс прожектора смещается за счет светового давления, то необходимо признать, что световое излучение, испускаемое прожектором, имеет некоторую массу, учет которой и приведет к выводу о неизменном положении центра масс системы прожектор + излучение. Оценка массы, связанной с излучением, была сделана позднее.

В 1904 г. австрийский физик Ф. Хазенёрль рассмотрел движение закрытого резонатора с электромагнитным излучением с энергией W и пришел к выводу, что электромагнитное излучение обладает массой, определяемой из соотношения

$$\boxed{W = mc^2.} \quad (2.2)$$

Соотношения (2.1) и (2.2) были получены как некоторые частные формулы, применимые для описания электромагнитного излучения. Эйнштейн показал, что содержание этих соотношений значительно глубже. Они представляют собой следствие двух постулатов специальной теории относительности. Соотношение (2.2) рассматривается, согласно Эйнштейну, как общая *теорема инертности энергии*, которая в равной мере применима к любому материальному объекту — как к электромагнитному излучению, так и к веществу. В отличие от классической механики Ньютона имеем $m \neq \text{const}$. Масса изменяется в зависимости от скорости движения в соответствии с выражением

$$m = m_0(1 - \beta^2)^{-1/2}, \quad (2.3)$$

где m_0 — масса покоя. При $v = 0$ получим

$$W = m_0 c^2. \quad (2.4)$$

Это выражение определяет энергию покоя тела с массой покоя m_0 . В тех случаях, когда $v \ll c$, что обычно справедливо для макроскопических тел, можно воспользоваться разложением в ряд

$$(1 - \beta^2)^{-1/2} = 1 + \beta^2/2 + 3\beta^4/8 + \dots$$

и получить из (2.2) и (2.3) соотношение

$$W = m_0 c^2 + m_0 v^2/2 + 3m_0 v^4/8c^2 + \dots \quad (2.5)$$

Поскольку $v \ll c$, то третьим и следующими за ним слагаемыми в правой части соотношения (2.5) можно пренебречь. Тогда в правой части (2.5) останутся два слагаемых: первое соответствует энергии покоя, а второе — кинетической энергии T тела, движущегося со скоростью v

$$T = m_0 v^2/2. \quad (2.6)$$

Из сказанного следует, что используемая обычно для кинетической энергии формула (2.6) является приближенной и справедлива лишь при условии $v \ll c$.

В связи с тем, что $m \neq \text{const}$, дифференциальный закон движения частицы под действием силы $\vec{F}$ имеет вид

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}, \quad (2.7)$$

$$\vec{p} = m_0 \vec{v}(1 - \beta^2)^{-1/2}, \quad (2.8)$$

где $\vec{p}$ — импульс релятивистской частицы, т. е. частицы, движущейся с такой скоростью v , для которой не выполняется неравенство $v \ll c$. Из выражения (2.8) следует

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{p^2}{m_0^2 c^2 + p^2}. \quad (2.9)$$

Учитывая (2.9), из соотношений (2.2) и (2.3) получим

$$W^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4. \quad (2.10)$$

Соотношение (2.10) справедливо при движении частиц с любой скоростью и будет использовано в дальнейшем.

Отметим, что для фотона $v^2 = c^2$, p^2 — величина конечная и из (2.9) следует, что для фотона $m_0 = 0$. Таким образом, для фотона, учитывая (2.10), имеем два соотношения:

$$W^2 = p^2 c^2, \quad W = h\nu, \quad (2.11)$$

из которых $p = \frac{h\nu}{c}$ и, следовательно,

$$\lambda = h/p. \quad (2.12)$$

Использование теоремы Эйнштейна об инертности энергии, математическим выражением которой является соотношение (2.2), позволяет оценить радиус электрона, называемый обычно *классическим радиусом электрона*. Будем исходить из следующих соображений. Считаем, что покоящийся в начале системы координат электрон, имеющий электрический заряд e , создает сферически-симметричное электрическое поле, напряженность которого E определяется как

$$E = e/4\pi\epsilon_0 r^2. \quad (2.13)$$

Плотность энергии электростатического поля в вакууме

$$w = \epsilon_0 E^2/2. \quad (2.14)$$

С энергией электростатического поля, согласно (2.2), связана масса. Будем считать, что вся масса электрона имеет электромагнитное происхождение. Как экспериментальное обоснование последнего можно рассматривать известный факт аннигиляции двух частиц — электрона и позитрона. Позитрон — это элементарная частица, которая во всем,

кроме знака заряда, подобна электрону и может быть названа положительно заряженным электроном. При сближении позитрона и электрона обе частицы вещества исчезают и вместо них возникают два фотона (γ -кванты). В соответствии с законом сохранения энергии выполняется соотношение $2m_e c^2 = 2h\nu$, где m_e — масса электрона (позитрона).

Считаем, что закон (2.13) выполняется на расстояниях $r \geq r_0$. Поскольку значения E в области $0 \leq r \leq r_0$ не известны, то для величины r_0 , называемой классическим радиусом электрона, можно получить лишь приближенное значение. Используя высказанные соображения, получим

$$\begin{aligned} m_e c^2 &= \int_0^\infty w(r) 4\pi r^2 dr = \\ &= \frac{\epsilon_0}{2} \int_0^{r_0} E^2(r) 4\pi r^2 dr + \frac{\epsilon_0}{2} \int_{r_0}^\infty \frac{e^2 4\pi r^2 dr}{16\pi^2 \epsilon_0^2 r^4}. \end{aligned}$$

Пренебрегая первым интегралом в правой части найдем

$$m_e c^2 \approx \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0},$$

откуда следует

$$r_0 \approx \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см.} \quad (2.15)$$

Если предположить, что в области $0 \leq$

$\leq r \leq r_0$ $E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \text{const}$, то получим

$$r_0 = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ см.}$$

Сравнительно малое различие между двумя полученными значениями r_0 показывает, что первое приближение, в котором мы пренебрегли интегралом в пределах от 0 до r_0 , можно рассматривать как не слишком грубое. Обычно пренебрегают множителем $1/2$ в формуле (2.15) и $r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см. Около 90 % массы электрона сосредоточено в сфере радиуса $\sim 10^{-12}$ см. На область пространства $r > 1$ см приходится $\sim 10^{-13}$ массы электрона.

Таким образом, использование изложенных представлений об электро-не показывает, что электрон можно рас-

смагивать как частицу малых ($10^{-13} \sim 10^{-12}$ см) размеров. Такие представления во многих случаях достаточны для правильного описания поведения электрона в электрическом и магнитном полях.

В дальнейшем будет показано, что рассмотренные характеристики электрона не исчерпывают всех его свойств.

§ 2.2. УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА

Рассмотрим некоторые закономерности движения заряженных частиц, в частности, электрона, в электрическом и магнитном полях. Полученные результаты будут использованы в дальнейшем при анализе работы электронных линз, при введении понятия электронно-оптического показателя преломления.

На частицу с зарядом q , движущуюся со скоростью $\vec{v}$ в электрическом и магнитном полях, действует сила

$$\vec{F} = q\vec{E} + q[\vec{v}, \vec{B}], \quad (2.16)$$

где $\vec{E}$ — вектор напряженности электрического поля, $\vec{B}$ — вектор индукции магнитного поля. Учитывая (2.7) и (2.16), получим

$$\frac{d}{dt}(m\vec{v}) = q\vec{E} + q[\vec{v}, \vec{B}]. \quad (2.17)$$

Для нерелятивистских частиц уравнение (2.17) можно представить в виде трех скалярных уравнений для компонент векторов:

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= q(E_x + \dot{y}B_z - \dot{z}B_y), \\ m\ddot{y} &= q(E_y + \dot{z}B_x - \dot{x}B_z), \\ m\ddot{z} &= q(E_z + \dot{x}B_y - \dot{y}B_x). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Выясним связь кинетической энергии частицы с параметрами электрического и магнитного полей. Для этого домножим обе части равенства (2.17) скалярно на $\vec{v}$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{mv^2}{2}\right) = q\vec{v}\vec{E} + q\vec{v}[\vec{v}, \vec{B}]. \quad (2.19)$$

В последнем уравнении $\vec{v}[\vec{v}, \vec{B}] = 0$, так как $\vec{v} \perp [\vec{v}, \vec{B}]$. Отсюда следует, что кинетическая энергия заряженной час-

тицы не зависит от магнитного поля. Сила Лоренца, действующая на заряд при $\vec{B} \neq 0$, $\vec{v} \neq 0$, может изменить траекторию движения, но не влияет на его кинетическую энергию.

Принимая во внимание связь напряженности и потенциала электрического поля

$$\vec{E} = -\text{grad } U = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial U}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial U}{\partial z}\vec{k}\right)$$

запишем (2.19) в следующем виде:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{mv^2}{2}\right) = -q\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{dz}{dt}\right). \quad (2.20)$$

Выражение (2.20) можно упростить, если учесть, что

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{dz}{dt} + \frac{\partial U}{\partial t}$$

и ограничиться условием $\frac{\partial U}{\partial t} = 0$, которое выполняется, когда потенциалы электродов (см. рис. 2.1) не зависят от времени. В результате имеем

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{mv^2}{2}\right) = -\frac{d}{dt}(qU)$$

и после интегрирования

$$\frac{mv^2}{2} + qU = \text{const}. \quad (2.21)$$

Таким образом, полная энергия заряженной частицы, равная сумме кинетической и потенциальной энергий, остается постоянной при движении заряда в стационарных электрическом и магнитном полях. Для электрона $q = -e$ и уравнение (2.21) принимает вид

$$mv^2/2 - eU = \text{const}. \quad (2.22)$$

Полученное уравнение является хорошим приближением, пока можно пренебречь зависимостью массы от скорости (2.3) и испусканием электромагнитного излучения при ускоренном (замедленном) движении электрона. В качестве иллюстрации к уравнению (2.22) рассмотрим движение электрона в одном из конкретных случаев (рис. 2.1). Раскаленный катод имеет потенциал $U_0 = 0$, потенциалы сеток $U_1 > 0$, $U_2 < 0$, 1 и 2 — траектории двух электронов, вылетевших из катода. В первом случае

(траектория 1) считаем, что в уравнении (2.22) $\text{const} = 0$. (Для второго случая $v_y \neq 0$, следовательно, $\text{const} \neq 0$). Для области, ограниченной сетками с потенциалом U_1 , имеем $mv_1^2/2 = eU_1$, откуда получаем

$$v_1 = \pm \sqrt{2eU_1/m}. \quad (2.23)$$

Знак перед корнем в последнем выражении не может быть определен только на основании соотношения (2.22). Для его определения нужны дополнительные данные.

Применим уравнение (2.22) к области, ограниченной сетками, находящимися под потенциалом $U_2 < 0$. По-прежнему считаем, что в уравнении (2.22) $\text{const} = 0$. Отсюда получим $mv_2^2/2 = eU_2 < 0$.

Из последнего равенства видно, что в области U_2 v_2 приобретает мнимое значение. Это значит, что электрон не сможет попасть в область U_2 . В узком слое пространства, ограниченном слева сеткой с потенциалом U_1 , а справа — сеткой с потенциалом U_2 (такой слой называют часто двойным) электрон будет двигаться замедленно, так как $U_2 < U_1$. В точке x' двойного слоя, где $U = 0$ (рис. 2.2) он остановится, а затем станет двигаться обратно, попадет снова в область U_1 , где его скорость будет определяться из соотношения (2.23). Таким образом, два знака в (2.23) соответствуют прямому и обратному движению электрона. Полная энергия электрона $W_1 = 0$ (рис. 2.2) остается постоянной при прямом и обратном движении электрона в области $0 \leq x \leq x'$.

Рассмотрим второй случай, которому соответствует траектория 2 на рис. 2.1. Будем считать, что в момент вылета электрона из катода, имеющего потенциал $U_0 = 0$, электрон имел компоненты скорости $v_z = v_x = 0$, $v_y \neq 0$. Тогда в уравнении (2.22) получим $\text{const} = mv_y^2/2$. И уравнение (2.22) примет вид

$$m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2 = eU + mv_y^2/2 = eU + W_2.$$

В соответствии с геометрией рассматриваемого опыта (рис. 2.1) и уравнениями (2.18) можем записать $\ddot{z} = \ddot{y} = 0$, т. е. $W_2 = mv_y^2/2 = \text{const}$, $v_z = \text{const} = 0$ и, следовательно, получим выражение $m \times$

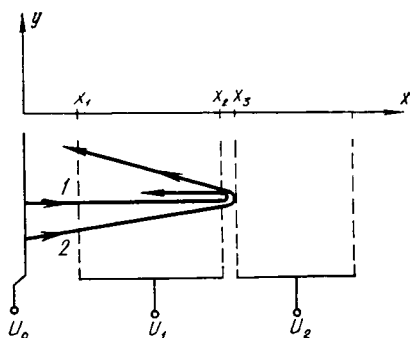


Рис. 2.1

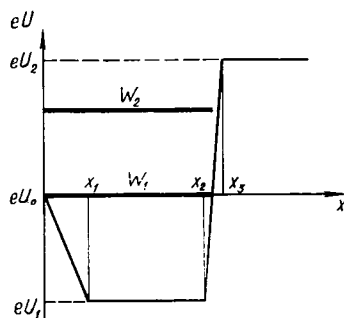


Рис. 2.2

$\times v_x^2/2 = eU$, которое отличается от (2.23) лишь формой записи.

Таким образом, компонента v_y остается постоянной, а v_x ведет себя так же, как в первом случае: v_x изменит свой знак также в точке x' , но $W_2 > W_1$ (рис. 2.2), поскольку во втором случае $v_y \neq 0$. Область движения частицы вдоль координаты x также задана условием $0 \leq x \leq x'$. Отметим, что тонкий двойной слой Δx в данном случае можно рассматривать как электростатическое зеркало для электронного луча.

§ 2.3. ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЛИНЗЫ

Использованное ранее сопоставление с зеркалом отражающего электроны двойного слоя представляет собой частный случай электронно-оптической аналогии, которая во многих случаях оказывается практически полезной. Физические причины, позволяющие проводить

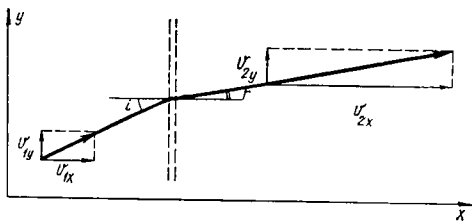


Рис. 2.3

сопоставление световых и электронных пучков, становятся ясными после введения понятия *электронно-оптического показателя преломления*.

Рассмотрим распространение электронного пучка через двойной слой. Пусть узкий слой пространства, как показано на рис. 2.3, разделяет две области с постоянными значениями потенциалов U_1 и U_2 . Считаем $U_2 > U_1$. На основании (2.22) можно записать

$$\begin{aligned} m(v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2)/2 - eU_1 = \\ = m(v_{2x}^2 + v_{2y}^2 + v_{2z}^2)/2 - eU_2 = \text{const.} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Слева и справа от двойного слоя $U_1 = \text{const}$ и $U_2 = \text{const}$, следовательно, $\vec{E}_1 = \vec{E}_2 = 0$, и на основании (2.18) получим $\vec{v}_1 = \text{const}$, $\vec{v}_2 = \text{const}$, т. е. траектория движения электронов как в области U_1 , так и в области U_2 представляет собой прямую. В тонком Δx двойном слое (рис. 2.3) $E_y = E_z = 0$, $E_x = (U_1 - U_2)/\Delta x$, поэтому на основании (2.18) получим $v_{1z} = v_{2z}$, $v_{1y} = v_{2y}$. Полагаем, что система координат выбрана так, что $v_{1z} = 0$. С учетом сказанного на основании (2.24) имеем

$$\begin{aligned} mv_{1x}^2/2 - eU_1 = mv_{2x}^2/2 - eU_2 = \\ = \text{const} - mv_{1y}^2/2. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Если $\text{const} - mv_{1y}^2/2 = 0$, то из (2.25) получим

$$v_{1x}/v_{2x} = \sqrt{U_1/U_2}. \quad (2.26)$$

Поскольку $v_{1y}/v_{1x} = \text{tg } i$, $v_{2y}/v_{2x} = \text{tg } r$, то на основании (2.26) имеем

$$\text{tg } r / \text{tg } i = \sqrt{U_2/U_1}.$$

Обычно углы i и r малы (не превышают 1°), и полученное соотношение можно заменить на

$$\sin i / \sin r = \sqrt{U_2/U_1}. \quad (2.27)$$

Выражение (2.27) сравним с известным в оптике законом преломления Снеллиуса—Декарта $\sin i / \sin r = n_2/n_1$, где i — угол падения, r — угол преломления для луча на границе раздела двух сред с показателями преломления n_1 и n_2 . Для электронного луча роль показателей преломления играют величины $\sqrt{U_1}$ и $\sqrt{U_2}$. Отмеченная аналогия между законами преломления для оптического и электронного лучей может быть использована для построения *электронных линз*. В оптике, например, роль собирающей линзы выполняет среда (стекло), ограниченная двумя сферическими поверхностями. Для электронного луча аналогичную роль выполняют сферические *эквипотенциальные поверхности*, т. е. сферические поверхности равного потенциала. Одна из возможных электронных линз и ее оптический аналог представлены схематически на рис. 2.4. Электронная линза в этом случае представляет собой два электрода в виде круговых цилиндров, к которым приложены потенциалы U_1 и U_2 . Вектор напряженности электрического поля $\vec{E}$ направлен по нормали к каждой точке эквипотенциальных поверхностей. Поскольку электрон имеет отрицательный заряд, то на него действует сила в направлении, противоположном вектору $\vec{E}$. За счет горизонтальной составляющей вектора $\vec{E}$ происходит, в основном, ускорение электронов. Вертикальная составляющая вектора $\vec{E}$ фокусирует поток электронов в первой части электронной линзы и дефокусирует во второй. Дефокусирующее действие слабее, так как эту область электроны проходят быстрее, чем фокусирующую. В результате во

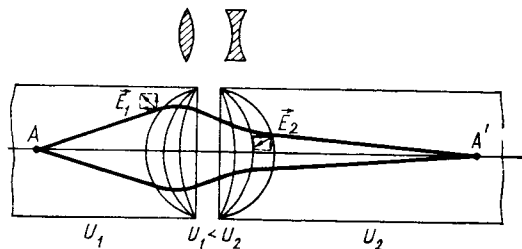


Рис. 2.4

второй части линзы создается действительное изображение A' объекта A .

Наряду с разнообразными электростатическими электронными зеркалами и линзами разработано большое количество магнитных электронных зеркал и линз. Все эти элементы используются для построения разнообразных электронно-оптических систем, в частности, для электронных микроскопов. Современные электронные микроскопы позволяют раздельно рассматривать точки объекта, расположенные на расстояниях $\Delta x \sim 10^{-8}$ см, что соответствует размерам отдельных атомов.

Необходимо отметить, что предельная разрешающая способность электронного микроскопа с физической точки зрения ограничена, как и оптического микроскопа, явлением дифракции. Для оптического микроскопа минимальное расстояние Δx между точками объекта, которые видны еще раздельно (т. е. еще разрешаются), определяется из соотношения

$$\Delta x \sim \lambda / n \sin \varphi, \quad (2.28)$$

где λ — длина волны света, n — пока-

затель преломления среды, заполняющей пространство между объектом и объективом микроскопа, φ — угол между осью объектива и крайним лучом, попадающим от объекта в объектив. При оптимальных условиях обычно $\Delta x = \frac{\lambda}{2} \sim 200$ нм, что значительно превышает аналогичную величину 0,1 нм для электронного микроскопа.

В случае электронного микроскопа теоретическая разрешающая способность также должна определяться из соотношения (2.28), в котором λ — длина волны де Бройля для электронов (см. гл. 3). Если ускоряющее напряжение составляет $\sim 10^5$ В, то $\lambda \sim 4 \cdot 10^{-3}$ нм. Если бы числовая апертура ($n \sin \varphi$) для электронного микроскопа имела ту же величину, что и для оптического, то вполне достижимым было бы разрешение $\Delta x \sim 2 \cdot 10^{-3}$ нм. У реальных электронных микроскопов из-за существенных аберраций, присущих электронным линзам, приходится уменьшать φ , так что обычно $\varphi < 1^\circ$. За счет этого из соотношения (2.28) получим $\Delta x \sim \sim 0,1$ нм.

ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ

Движение электрона в электрическом и магнитном полях рассматривалось выше как движение весьма малой ($\sim 10^{-13}$ см) частицы, имеющей заряд — e . Полученные при этом результаты оказываются в хорошем соответствии с экспериментом. Уже тот факт, что результаты расчетов, использованные при конструировании электронного микроскопа, блестяще подтверждаются на практике, говорит о справедливости исходных положений. И тем не менее, пред-

ставления об электроны как о заряженной частице малых размеров не являются исчерпывающими. Прямыми экспериментами (1927 г.) было показано, что при выполнении определенных условий может наблюдаться *дифракция электронов*. К тому времени уже сложились представления об электроны как о заряженной частице малых размеров. По этому поводу М. Борн сказал: «Хотя и удивительно, что дифракция электронов не была открыта раньше, этот факт

все же следует считать чрезвычайно счастливой случайностью для зарождавшейся в то время атомной теории. Какая растерянность овладела бы учеными, если сразу вслед за открытием катодных лучей вдруг были бы одновременно поставлены эксперименты по определению их заряда и способности к отклонению, и по изучению их способности к интерференции!»*

О причине сравнительно позднего открытия дифракции электронов прямо говорится в высказывании Р. В. Поля. «Кажется поразительным, что дифракция электронов была открыта так поздно: в течение многих десятилетий тонкие металлические пленки простреливали электронными пучками, не обнаруживая дифракционных колец. Основная причина этого заключается в том, что экспериментаторы прежних лет не располагали достаточно стабильным высоким напряжением»**.

Экспериментальному открытию дифракции электронов (1927) предшествовала *гипотеза Луи де Бройля* (1924), согласно которой электрон обладает волновыми свойствами. Несколько раньше (1921) Рамзауэром были проведены опыты по исследованию сечения рассеяния электронов в газах, результаты которых, как выяснилось позже, также отражают волновые свойства не только электронов, но и атомов.

§ 3.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВОЛНОВОЙ ПРИРОДЫ ЧАСТИЦ

3.1.1. Рассеяние электронов на атомах газа. Эффект Рамзауэра

Рассмотрим прохождение пучка электронов через газ. Ограничимся при этом следующей моделью. Электроны представим в виде частиц, которые имеют радиус поперечного сечения значительно меньше, чем радиус r поперечного сече-

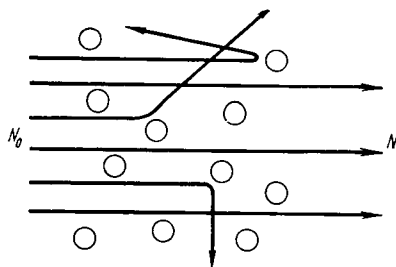


Рис. 3.1

ния атомов σ . Атомы газа считаем неподвижными и хаотически распределенными в пространстве. Соударения электронов с атомами считаем упругими. Пусть на атомы падает пучок электронов, траектории которых первоначально параллельны друг другу (рис. 3.1). В результате упругих соударений с атомами электроны изменяют направление своего движения, то есть, как говорят, происходит рассеяние электронов. Поскольку масса атомов примерно в 10^4 раз больше массы электронов, то атомы практически не изменяют своего положения за счет соударения с электронами. За счет рассеяния число электронов, прошедших через слой атомов, будет меньше, чем число электронов в падающем пучке.

Если на слой атомов толщиной dx падает за единицу времени N электронов, то число рассеянных электронов (за единицу времени) будет тем больше, чем больше площадь поперечного сечения атомов σ и их концентрация n . Число электронов, прошедших через слой dx , изменится на величину dN

$$dN = -N\sigma ndx. \quad (3.1)$$

Интегрируя дифференциальное уравнение (3.1), получим

$$N = N_0 \exp(-\sigma nx), \quad (3.2)$$

где N_0 — интенсивность падающего пучка электронов, т. е. начальное количество электронов в пучке.

Формула (3.2) может быть получена и другим путем. Поскольку атомы газа распределены в пространстве хаотически, то соударение электрона с атомом газа считаем случайным событием. Обозначим через $f(x)$ вероятность того, что электрон пройдет путь x без соударений. Считаем, что вероятность столкновения электрона с атомом на пути dx равна adx , где a — некоторая постоянная величина,

* Борн М. Атомная физика. — М.: Мир, 1970, с. 113.

** Поль Р. В. Оптика и атомная физика. — М.: Наука, 1966, с. 474.

смысл которой будет выяснен позже. Если adx — вероятность столкновения на пути dx , то $1 - adx$ — вероятность прохождения электроном пути dx без столкновений. Рассмотрим теперь вероятность того, что электрон пройдет путь $x + dx$ без соударений. С одной стороны, вероятность этого события равна $f(x + dx)$, т. е. просто в функцию $f(x)$ подставляем новое значение аргумента. С другой стороны, вероятность прохождения пути $x + dx$ без соударений можно рассматривать как сложное событие, состоящее из двух элементарных: прохождение пути x без соударений, и затем пути dx . Вероятность первого — $f(x)$, второго — $(1 - adx)$, вероятность сложного события равна произведению вероятностей двух элементарных событий, т. е. $f(x)(1 - adx)$. В результате, сравнивая два подхода, имеем

$$f(x + dx) = f(x)(1 - a dx).$$

Учитывая, что $f(x + dx) - f(x) = f'(x) dx$, получим

$$f'(x) dx = -f(x) a dx.$$

Решая данное дифференциальное уравнение, найдем

$$f(x) = \exp(-ax), \quad (1)$$

где $f(0) = 1$.

Выясним теперь смысл величины a . Поскольку вероятность столкновения электрона с атомом в слое dx пропорциональна концентрации атомов n , то $a = \sigma n$, где σ — некоторый коэффициент пропорциональности. С учетом последнего соотношения получим

$$f(x) = \exp(-\sigma n x).$$

Показатель экспоненты должен быть безразмерной величиной, т. е. σ имеет размерность площади. Последнее соотношение определяет вероятность прохождения одним электроном слоя x . Если на слой падает N_0 электронов, то число прошедших будет равно $N_0 f(x)$, т. е.

$$N = N_0 \exp(-\sigma n x). \quad (2)$$

Полученное соотношение и есть соотношение (3.2).

Из сказанного ясно, что величина, обратная постоянной a , т. е. $\lambda = 1/a$, должна иметь размерность длины. При этом показатель экспоненты в (1) будет безразмерным. Величина λ должна иметь смысл некоторой характерной длины. Перепишем (2) в виде

$$N = N_0 \exp(-x/\lambda) \quad (3)$$

и используем это выражение для того, чтобы найти среднюю длину пробега электрона в газе с концентрацией атомов n ; считаем при этом толщину слоя газа практически неограниченной. Среднюю длину пробега $\bar{x}$ найдем из

$$\begin{aligned} \text{соотношения } \int_0^{\infty} x N_0 \exp(-x/\lambda) dx &= \bar{x} \int_0^{\infty} N_0 \times \\ &\times \exp(-x/\lambda) dx. \text{ Учитывая, что интеграл типа } \\ \int_0^{\infty} z e^{-z} dz &= 1, \text{ найдем } \bar{x} = \lambda = 1/a, \text{ т. е. харак-} \end{aligned}$$

терная длина λ в формуле (3) — средняя длина пробега электрона при заданных условиях эксперимента.

Закон ослабления (3.2) пучка электронов, распространяющегося в газе, был установлен впервые немецким физиком Ф. Ленардом в начале 90-х годов прошлого столетия. В 1921 г. немецкий физик К. Рамзауэр исследовал зависимость сечения рассеяния σ от кинетической энергии электронов в пучке.

Чтобы качественно оценить возможную зависимость величины σ от энергии электронов, используем следующие предположения. Атомы газа представим в виде сфер, плотность которых сравнительно велика в центральной части и быстро уменьшается на периферии. Электроны будем считать частицами малого размера, которые могут сравнительно легко пронизывать периферийные области атомов и упруго отражаться от более плотных центральных областей.

Если исходить из таких наглядных представлений, то можно ожидать, что электроны, имеющие большую скорость, будут легко пронизывать периферийные области атома, практически не отклоняясь при этом. Для электронов, движущихся с меньшей скоростью, доступными для «пронизывания» окажутся более далекие от центра периферийные области атома. По этой причине можно ожидать, что эффективное сечение рассеяния электронов σ будет уменьшаться по мере увеличения энергии электронов.

Проведенные эксперименты показали, что ожидаемая зависимость σ от скорости электронов действительно наблюдается, но только для сравнительно больших энергий электронов (рис. 3.2). Совершенно неожиданным было уменьшение σ почти до нуля при малых энергиях электронов. Это уменьшение эффективного сечения рассеяния при малой скорости электронов получило название *эффекта Рамзауэра*. Степень проявления эффекта Рамзауэра зависит от атомов, на которых происходит рассеяние. Для атомов инертных газов Ag, Kг, Хе эффект Рамзауэра проявляется вполне отчетливо, а для He и Ne практически отсутствует.

Резкое уменьшение эффективного сечения рассеяния для электронов малой

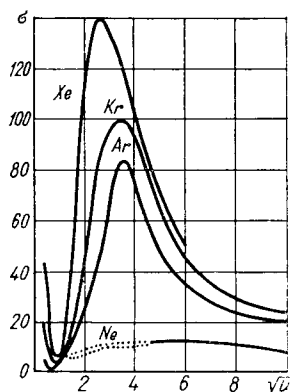


Рис. 3.2

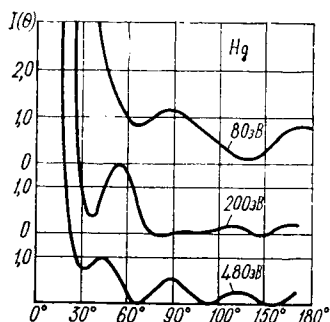


Рис. 3.3

энергии соответствует увеличению «прозрачности» газа. Его невозможно объяснить, оставаясь на позициях, качественно подобных изложенным ранее. Объяснение эффекта Рамзауэра было сделано позднее, после того как были установлены волновые свойства электронов. Количественная сторона объяснения достаточно сложна. Качественное объяснение эффекта Рамзауэра заключается в следующем. Падающему на газ потоку электронов необходимо поставить в соответствие плоскую волну (*волну де Бройля*). Падающая волна рассеивается атомами, так что атомы можно рассматривать как совокупность точечных источников рассеянных волн. Амплитуда и фаза рассеянных волн зависят от скорости электронов и от сорта атомов, на которых происходит рассеяние. Рассеянные волны интерферируют друг с другом и с волной, прошедшей через газ без рассеяния. В зависимости от амплитуды и фазы рассеянных волн может усилиться или ослабиться суммарная волна —

прошедшая + рассеянная. Уменьшение сечения рассеяния соответствует усилению суммарной волны за счет интерференции. Количественные расчеты для конкретных атомов согласуются с результатами эксперимента.

Можно ожидать, что в результате интерференции рассеянных волн, распространяющихся под различными углами к падающей волне, т. е. к падающему потоку электронов, будут появляться в зависимости от угла рассеяния колебания интенсивности, типичные для случаев интерференции волн. Действительно, в экспериментах по исследованию углового распределения интенсивности электронов, рассеянных на атомах ртути, были обнаружены колебания интенсивности. На рис. 3.3 представлены кривые распределения интенсивности в зависимости от угла рассеяния для электронных пучков с энергией от 80 до 480 эВ.

Таким образом, в экспериментах по рассеянию электронов впервые были получены результаты, указывающие на волновые свойства электронов.

3.1.2. Гипотеза де Бройля

Эффект Рамзауэра был первым, хотя и не сразу осознанным экспериментальным фактом, в котором проявились волновые свойства электрона. По-видимому, более правильным будет утверждение, что первые, хотя и косвенные указания на волновую природу электрона уже содержались в модели атома Н. Бора (1913). Эта модель подробно будет рассмотрена в гл. 4. Сейчас важно указать на одну из главных особенностей модели атома Н. Бора. Этой главной особенностью было утверждение, что электроны внутри атома могут находиться только в некоторых стационарных состояниях, которым соответствуют целые числа. Последнее обстоятельство сыграло немаловажную роль в цепи рассуждений Луи де Бройля. «В самом деле, — писал он, — мы часто встречаемся с целыми числами в тех разделах физики, где рассматриваются волны: в теории упругости, акустике, оптике. Они появляются при опи-

сании стоячих волн, интерференции, резонанса. Поэтому вполне допустимо предположить, что интерпретация условий квантования может привести к волновой точке зрения на электроны внутри атома. Таким образом, попытаться приписать электрону, или вообще всем частицам, подобно фотонам, двойственную природу, наделить их волновыми и корпускулярными свойствами, связанными между собой квантом действия,— такая задача представлялась крайне необходимой и плодотворной.*

В приведенном высказывании Луи де Бройля достаточно четко сформулированы основные положения, которые привели его к мысли о волновых свойствах электрона.

Остановимся еще на одном высказывании де Бройля, в котором намечается возможный математический путь описания волновых свойств электрона, равно как и любой другой частицы вещества. «...Не связан ли этот странный дуализм волн и частиц, примером которого так замечательно и несомненно явился свет, с глубокой и скрытой природой кванта действия? Не следует ли ожидать, что двойственность такого типа обнаружится везде, где только появляется постоянная Планка. Но тогда почти сам собой возникает вопрос: поскольку свойства электрона в стационарном состоянии атома описываются с помощью кванта действия, не можем ли мы предположить, что и электрон также двойствен, как и свет?»**

Взгляды де Бройля получили логическое завершение в сформулированной им гипотезе, согласно которой соотношения (2.11 и 2.12), справедливые для фотона, должны быть справедливыми для любых материальных частиц.

Таким образом, согласно гипотезе де Бройля, для частиц вещества выполняются соотношения

$$\boxed{W = \hbar\omega,} \quad (3.3)$$

$$\boxed{\lambda = h/p,} \quad (3.4)$$

где $\hbar = 2\pi\hbar$, $\omega = 2\pi\nu$, $p = mv$ — импульс частицы, λ — длина волны де Бройля. Уравнение (3.4) называется *соотношением де Бройля*. Соотношение (3.4) часто используют в виде

$$\boxed{p = \hbar k,} \quad (3.5)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число.

Эти идеи были впервые опубликованы де Бройлем в трех кратких статьях (1923), а затем развиты в его диссертации (1924).

Насколько идеи де Бройля казались необычными физикам того времени, можно судить по высказыванию А. Эйнштейна. В 1925 г. он посоветовал М. Борну прочитать диссертацию де Бройля, сказав: «Прочтите ее! Хотя и кажется, что ее писал сумасшедший, написана она солидно.»*

3.1.3. Экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля

Экспериментальные подтверждения идеи де Бройля были получены в 1927 г. практически одновременно К. Девиссоном и Л. Джермером в Нью-Йорке, Дж. П. Томсоном в Абердине (Шотландия) и советским физиком П. С. Тартаковским. По поводу одновременности и независимости опытов К. Девиссон писал следующее: «То, что поток электронов обладает свойствами волновых лучей, было открыто в 1927 г. в большой промышленной лаборатории в центре огромного города и в лаборатории маленького университета на берегу холодного и пустынного моря. Это совпадение тем более покажется удивительным, если мы вспомним, что средства, необходимые для этого открытия, имелись в любой лаборатории мира и постоянно употреблялись там уже более четверти века. И все же в этом совпадении не было ничего исключительного. Открытия в физике делаются тогда, когда приходит их время, и не раньше. Наступает момент, и неизбежное совершается чуть ли не в одно и то же

* Бройль Л. Революция в физике. — М.: Атомиздат, 1965, с. 137.

** Там же, с. 135.

* См.: Льюис М. История физики. — М.: Мир, 1970, с. 399.

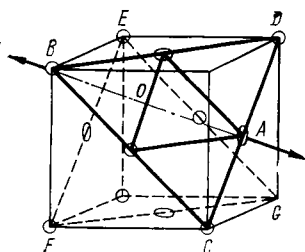


Рис. 3.4

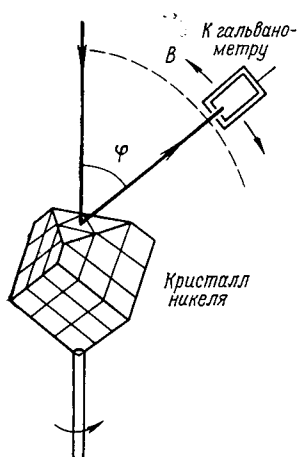


Рис. 3.5

мгновение даже в самых удаленных друг от друга местах».*

Подтверждение волновой природы электронов могло быть получено в опытах, где непосредственно проявляется их способность к интерференции и дифракции. Указанные явления, как известно из оптики, проявляются наиболее отчетливо, когда характерные размеры (величина отверстия, толщина непрозрачной нити, толщина пленки) имеют порядок длины волны. Таким образом, выбор объектов, на которых могла бы наблюдаться интерференция волн де Бройля, должен учитывать это. Оценка длины волны де Бройля может быть сделана на основании уравнения (3.4). Для нерелятивистских электронов можно воспользоваться формулой (2.22), положив $\text{const} = 0$. Тогда из (2.22) получаем $mv = \sqrt{2emU}$ и (3.4) принимает вид

$$\lambda = h / \sqrt{2emU}. \quad (3.6)$$

Если в формулу (3.6) подставить значения входящих в нее постоянных, то получим

$$\lambda \text{ (нм)} = 1,225 / \sqrt{U}, \quad (3.7)$$

где U выражено в вольтах.

Приведем несколько значений длин волн электронов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Энергия электронов, эВ	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵
Длина волны де Бройля для электрона (10 ⁻¹⁰ м)	3,9	1,2	0,39	0,12	0,037

Из табл. 3.1 видно, что длина волны де Бройля имеет тот же порядок, что и длина волны рентгеновского излучения. Поэтому для наблюдения явлений интерференции и дифракции удобно использовать кристаллы так же, как и в случае рентгеновского излучения.

В опытах Девиссона и Джермера использовался монокристалл никеля, имеющий кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку. Кристалл вырезался и устанавливался таким образом, что его поверхность, параллельная кристаллической плоскости BCD (рис. 3.4), была ориентирована нормально к электронному лучу. Расположенные на поверхности ряды атомов, параллельные прямой DC , эквивалентны штрихам плоской отражательной решетки с постоянной $OA = b$.

Экспериментальная установка Девиссона и Джермера схематически представлена на рис. 3.5. Кристалл никеля можно поворачивать вокруг оси, параллельной падающему электронному пучку, и выбирать тот или иной азимут для исследования. Интенсивность рассеянного электронного пучка в зависимости от ϕ изучалась с помощью камеры B , которая могла перемещаться по окружности, лежащей в вертикальной плоскости.

Для азимута A , указанного стрелкой на рис. 3.4, результаты измерений представлены на рис. 3.6. Здесь использована радиальная система координат: длина

* См.: Льюис М. История физики. — М.: Мир, 1970, с. 404.

радиуса-вектора, проведенного от начала отсчета до кривой, пропорциональна интенсивности рассеянного электронного потока под углом φ . Максимум, соответствующий $\varphi = 50^\circ$, наиболее четко проявляется при ускоряющем напряжении $U = 54$ В. Для азимута B (см. рис. 3.4) максимум отражения имеет место при $\varphi = 44^\circ$ и $U = 65$ В.

Полученные результаты объясняются следующим образом. Электронный луч проникает в кристалл никеля всего на глубину в несколько десятых долей нанометра. На рис. 3.7 представлены в сечении два атомных слоя, соответствующих кристаллическим плоскостям BCD и FGE (рис. 3.4). При этом для азимута A $l = b/3$, а для азимута B $l = 2b/3$. Наблюдается дифракция электронного луча одновременно от двух дифракционных решеток — верхней и нижней. Нижняя решетка расположена под верхней на глубине d и смещена на расстояние l . Известное из оптики условие максимума для одной решетки

$$b \sin \varphi = k_1 \lambda \quad (3.8)$$

должно быть дополнено условием, учитывающим действие второй решетки. Можем легко показать, что дополнительное условие имеет вид

$$d(1 + \cos \varphi) - l \sin \varphi = k_2 \lambda, \quad (3.9)$$

где k_1, k_2 — целые числа.

Если учесть, что для кристалла никеля $3d = \sqrt{8b}$, то из условий (3.8) и (3.9) получаем для азимутов A и B значения угла $\varphi = 44^\circ$ и 39° соответственно. Это заметно отличается от результатов эксперимента. Причина расхождений лежит в том, что в вычислениях не было учтено влияние кристалла на длину волны де Бройля, соответствующей электронному пучку. В самом деле, действие внутрискристаллического поля, характеризованного некоторым потенциалом Φ , приведет к изменению энергии электронов, что можно объяснить, вводя понятие показателя преломления для электронов (формула (2.27)). Показатель преломления определится из соотношения

$$n = \sqrt{(U + \Phi)/U}, \quad (3.10)$$

где U — ускоряющий потенциал. Аналогично применяемому в оптике понятию оптической длины пути учтем влия-

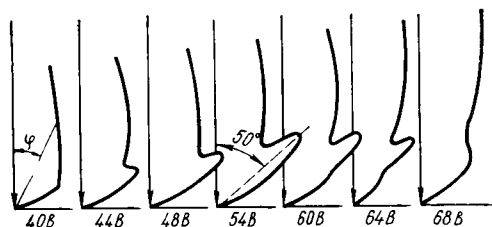


Рис. 3.6

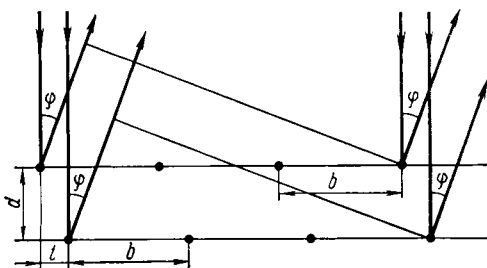


Рис. 3.7

ние n , подставив в (3.9) вместо d произведение nd . Учитывая, что для никеля $\Phi \approx 18$ В, из (3.8) и (3.9) получим для φ те же значения, которые наблюдались экспериментально.

Вычислим теперь значения длины волны де Бройля из соотношений (3.8) и (3.7). Для никеля $b = 0,215$ нм, и из (3.8) для азимутов A и B получим 0,165 и 0,149 нм. Из соотношения (3.7) для тех же азимутов имеем 0,167 и 0,152 нм. Наблюдаемое незначительное расхождение лежит в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, опыты Девиссона и Джермера полностью подтвердили гипотезу де Бройля.

Практически одновременно с опытами Девиссона и Джермера были проведены в Шотландии опыты по дифракции быстрых ($U \sim 55$ кВ) электронов Дж. П. Томсоном и медленных ($U \sim 1,7$ кВ) электронов — П. С. Тартаковским в СССР.

Схема эксперимента П. С. Тартаковского представлена на рис. 3.8. Узкий пучок электронов 1 простреливает тонкую поликристаллическую металлическую пленку 2. Пучки дифрагированных электронов 3 оставляют свой след на фотопластинке 4. Типичная картина — электронограмма, получающаяся при этом, представлена на рис. 3.9. Она имеет вид чередующихся по определенному за-

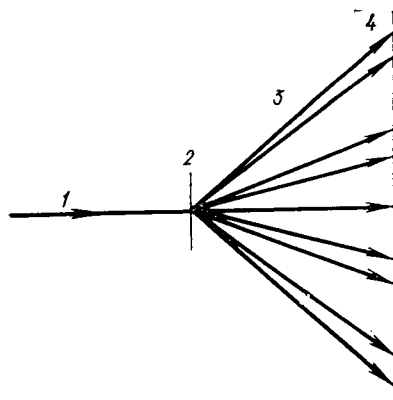


Рис. 3.8

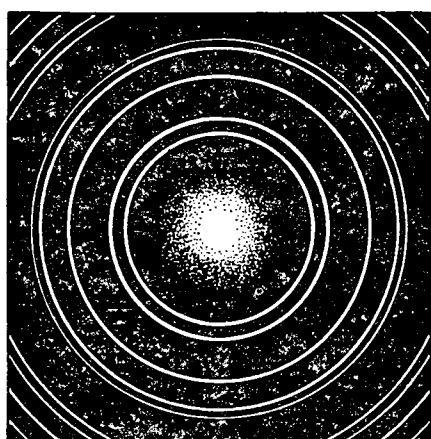


Рис. 3.9

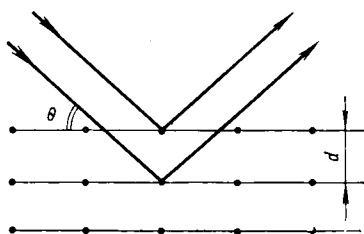


Рис. 3.10

кону концентрических окружностей. Характер дифракционной картины зависит от типа кристаллической решетки простреливаемой пленки, размер колец зависит от ускоряющего потенциала. Результат эксперимента объясняется следующим образом. В кристаллической решетке какого-либо вещества могут быть выделены совокупности параллель-

ных кристаллических плоскостей различного типа. Например, для гранецентрированной решетки это могут быть плоскости (см. рис. 3.4) BCD , DCG , $BCGE$ и другие. Каждое семейство плоскостей характеризуется своим межплоскостным расстоянием d . В поликристаллической тонкой пленке кристаллики вещества ориентированы хаотически. Электронный пучок будет интенсивно отражаться от тех плоскостей, для которых выполняется условие Вульфа — Брэгга

$$2d \sin \theta = k\lambda, \quad (3.11)$$

где θ — угол скольжения (рис. 3.10), λ — длина волны де Бройля, k — целое число. В условиях эксперимента d и λ постоянны, отражение происходит от тех плоскостей, ориентация которых, т. е. угол θ , удовлетворяет соотношению (3.11). В плоскости рисунка 3.8, как и в любой другой плоскости, содержащей падающий электронный пучок, встречается одинаковое число кристалликов, от которых происходит отражение. По этой причине в каждую точку одного кольца попадает одно и то же число электронов. Каждое кольцо имеет свою, но постоянную вдоль кольца интенсивность.

Если же путем механической или термической обработки в пленке будут созданы преимущественные направления ориентации кристалликов, то изменится распределение интенсивности между различными кольцами, в каждом кольце могут появиться разрывы.

Рассмотренный метод получения электронограмм аналогичен методу Дебая — Шеррера в рентгенографии. Анализ расположения колец в электронограммах, которые были получены по этому методу для веществ с известной кристаллической решеткой, подтвердил справедливость соотношения де Бройля (3.4).

Отметим, что иногда возникает необходимость учитывать показатель преломления (формула 3.10) для электронного пучка.

Рассмотрим, как должно быть изменено соотношение Вульфа — Брэгга (3.11), чтобы в явном виде был учтен показатель преломления (3.10). Для этого

воспользуемся известным из оптики соотношением

$$2tn \cos \varphi = k\lambda, \quad (3.12)$$

которое представляет собой условие максимума для интерферирующих лучей 1 и 2 (см. рис. 3.11). Учитывая закон преломления, (3.12) представим в виде

$$2t \sqrt{n^2 - \sin^2 i} = k\lambda. \quad (3.13)$$

Если теперь использовать те же обозначения, что и в (3.11), и вместо угла падения i ввести угол скольжения θ , то получим

$$2d \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta} = k\lambda, \quad (3.14)$$

где n определяется по формуле (3.10), а λ — по формуле (3.7). При $n = 1$ (3.14) переходит в (3.11). Согласно (3.10) влияние показателя преломления должно быть особенно заметным, когда $U \sim \Phi$. Это иллюстрирует рис. 3.12, на котором приведена интенсивность зеркально отраженного пучка электронов в зависимости от $\sqrt{U}$. Стрелками показаны положения максимумов, вычисленные по формуле (3.11). Видно, что расхождения становятся заметными при малых значениях U .

Соотношение де Бройля (3.4) применимо не только к электронам, но и к любым другим частицам: протонам, нейтронам, атомам и молекулам.

Дифракция нейтронов впервые наблюдалась в 1936 г. на монокристаллах окиси магния. Явление дифракции нейтронов лежит в основе нейтронографии — метода исследования структуры веществ в различных агрегатных состояниях. Нейтронография особенно эффективна при исследовании структуры органических кристаллов, содержащих водород. Для таких кристаллов методы рентгено- и электронографии оказываются неэффективными, поскольку атомы водорода слабо рассеивают как рентгеновское излучение, так и электроны. В качестве источника нейтронов используются обычно ядерные реакторы. Испускаемые реактором нейтроны имеют максвелловское распределение по скоростям. В соответствии с соотношением де Бройля такой пучок является полихроматическим, т. е. содержит различные длины волн. При необходимости

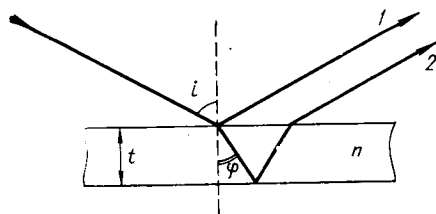


Рис. 3.11

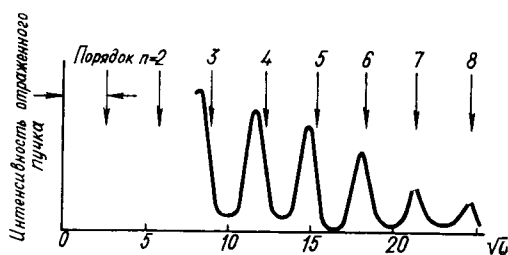


Рис. 3.12

получить монохроматический пучок нейтронов его направляют на монокристалл под определенным углом. Отраженный зеркально пучок нейтронов имеет длину волны, определяемую из соотношения Вульфа — Брегга (3.11).

Явление дифракции для атомов впервые наблюдали О. Штерн и его сотрудники в 1929 г. Пучок атомов гелия направлялся на поверхность кристалла LiF, которая действовала как двумерная дифракционная решетка, т. е. как плоская решетка с совокупностями взаимно перпендикулярных штрихов. За счет дифракции на такой решетке возникают дифракционные пучки, распространяющиеся не только в плоскости падения, но и под углом к ней. Последнее обстоятельство и было использовано в опытах по дифракции атомов гелия на кристаллах LiF. Наиболее интенсивный пучок рассеянных атомов гелия наблюдался под углом зеркального отражения в плоскости падения ($\alpha = 0$), а менее интенсивные наблюдались при отклонении от плоскости падения ($\alpha \approx \pm 12^\circ$) (рис. 3.13). Расчет положения наблюдаемых максимумов полностью подтвердил применимость формулы (3.4) к атомам гелия. Практически в то же время в аналогичных условиях О. Штерн с сотрудниками наблюдали дифракцию молекул водорода также на кристалле LiF. Кривая распределения интенсивности

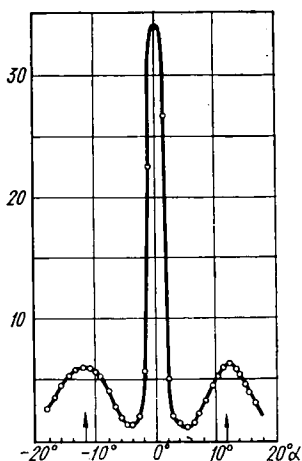


Рис. 3.13

для молекул водорода имеет такой же вид, как на рис. 3.13. Результаты опыта также хорошо согласуются с формулой де Бройля.

Таким образом, соотношение де Бройля применимо ко всем материальным частицам и носит универсальный характер. В связи с этим особо следует отметить такую материальную частицу как фотон, которая имеет нулевую массу покоя. Соотношения (3.3—3.5), как было установлено ранее (2.11, 2.12), полностью применимы к фотону, и, таким образом, для фотона волна де Бройля совпадает с электромагнитной волной.

§ 3.2. СВОЙСТВА ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ

Явление распространения волн, независимо от их природы, описывается с помощью волнового уравнения. Рассмотрим простой идеализированный случай одномерной волны. Это значит, что рассматривается распространение волны вдоль одной координатной оси, например x . Реальные процессы происходят в трехмерном пространстве, но в указанном приближении координаты y и z не рассматриваются. Чаще всего полагают при этом, что характер процесса от y и z не зависит.

Одномерное волновое уравнение имеет вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (3.15)$$

где v — постоянная, определяемая физической природой среды, где происходит распространение волн. Физическая природа волнового процесса зависит от того физического содержания, которое вкладывается в функцию u . Это может быть, например, напряженность электрического или магнитного поля, давление в среде, высота гребня волны на поверхности воды и т. д. Общее решение уравнения (3.15) может быть записано в виде

$$u = f(x - vt) + g(x + vt), \quad (3.16)$$

где f и g — произвольные дважды дифференцируемые функции. Первое слагаемое в общем решении (3.16) описывает волну, распространяющуюся в положительном направлении оси x , а второе — волну, бегущую в отрицательном направлении.

Рассмотрим в качестве примера частный случай

$$u = f(x - vt) = \exp[-\sigma(x - vt)^2], \quad (3.17)$$

где σ — постоянная; $g(x + vt) = 0$. Пусть u представляет собой распределение плотности некоторого тела вдоль оси x . Вся колоколообразная кривая (кривая Гаусса) перемещается вдоль оси x со скоростью v . Это соответствует движению тела вдоль оси x с указанным распределением плотности для него вдоль той же оси. Наиболее важным частным случаем является следующее решение уравнения (3.15)

$$u = \cos[\omega(x - vt)/v] \quad (3.18)$$

или

$$u = \cos[\omega(x - vt)/v] + i \sin[\omega(x - vt)/v] = \exp[i\omega(x - vt)/v]. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) отличается от (3.18) наличием мнимой части, в то время как действительные части полностью совпадают. Во многих физических задачах при выборе решения (3.18) или (3.19) руководствуются обычно лишь соображениями удобства при вычислениях. По физическому содержанию оба решения эквивалентны. Волны, которые описываются выражениями (3.18, 3.19), называются монохроматическими, поскольку им соответствует только одно значение

частоты ω . Монохроматическая волна распространяется вдоль x со скоростью v , которая в данном случае является *фазовой скоростью*, то есть соответствует скорости распространения вдоль x некоторого фиксированного значения фазы волнового процесса.

Особая важность решений (3.18, 3.19) заключается в том, что они сравнительно легко могут быть использованы для «построения» более сложных решений волнового уравнения (3.11). При этом обычно используется преобразование Фурье. В частности, рассмотренное ранее решение (3.17) может быть представлено как результат наложения бесконечного количества гармоник (3.18) с определенной амплитудой и частотой.

$$e^{-\sigma(x-vt)^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\omega^2}{4\sigma v^2}} \cos \frac{\omega}{v} (x - vt) d\left(\frac{\omega}{v}\right). \quad (3.20)$$

Из (3.20) видно, что волна (3.17) не является монохроматической, она представляет собой результат наложения большой группы монохроматических волн $\cos [\omega(x - vt)/v]$ с распределением амплитуд по закону $\exp(-\omega^2/4\sigma v^2)$. Считаем, что в правой части выражения (3.20) $v = \text{const}$, и при этом, согласно (3.20), получаем, что волна (3.17) — результат наложения группы монохроматических волн — распространяется также со скоростью v . В этом случае из условия $v = \text{const}$ вытекает, что групповая скорость — скорость распространения группы волн (3.17) — совпадает с фазовой скоростью отдельных монохроматических компонент. Отметим, что в более сложных случаях, когда $v \neq \text{const}$, групповая скорость отличается от фазовой. Запишем решения (3.18) и (3.19) в виде

$$u = \cos(\omega t - kx), \quad (3.21)$$

$$u = \exp[-i(\omega t - kx)], \quad (3.22)$$

$$k = \omega/v. \quad (3.23)$$

Легко видеть, что при $x = \text{const}$, например, $x = 0$, периодически изменяется u с циклической частотой ω , период процесса $T = \frac{2\pi}{\omega}$. Если зафик-

сировать некоторый момент времени, например $t = 0$, то волновое число k можем рассматривать как «пространственную частоту», а «пространственный период» — $\frac{2\pi}{k} = \lambda$ есть не что иное, как длина волны.

Возьмем для волнового процесса за основу выражение (3.22) и, приняв во внимание соотношения (3.3) и (3.5), получим выражение для волны де Бройля

$$\Psi(x, t) = \exp\left[-i\left(\frac{W}{\hbar}t - \frac{p}{\hbar}x\right)\right] = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Wt - px)\right]. \quad (3.24)$$

Это выражение соответствует плоской монохроматической волне де Бройля, т. е. поверхность постоянной фазы — фронт волны — есть плоскость, параллельная плоскости yOz .

Найдем фазовую скорость v_ϕ волны де Бройля. Под фазовой скоростью понимают скорость распространения постоянной фазы волнового процесса. Фазовая скорость может быть найдена двумя способами. В первом случае, используя соотношения (3.3, 3.5) и (3.23), в котором v имеет смысл фазовой скорости, получим

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{W/\hbar}{p/\hbar} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v}. \quad (3.25)$$

Во втором случае исходим из условия постоянства фазы

$$Wt - px = \text{const}.$$

Дифференцируя это выражение, найдем

$$\frac{dx}{dt} = v_\phi = \frac{W}{p} = \frac{c^2}{v}. \quad (3.25a)$$

В (3.25) v — скорость движения частицы. Поскольку, согласно теории относительности, всегда $v < c$, то из (3.25) следует, что $v_\phi > c$.

Согласно теории относительности скорость передачи в пространстве энергии или сигнала не должна превышать скорости света c . Несмотря на то, что $v_\phi > c$, т. е. фазовая скорость волны де Бройля превышает скорость света в вакууме, этот результат не следует считать противоречащим теории относительности. Дело в том, что рассмотренная монохроматическая волна де Бройля, как, впро-

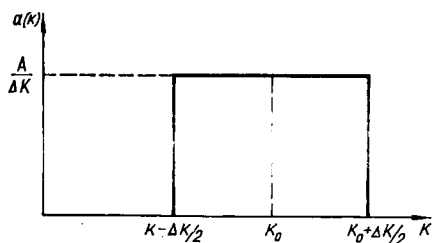


Рис. 3.14

чем, и любая монохроматическая волна, не может переносить в пространстве ни энергии, ни сигнала (информации). Связано это с тем, что монохроматическая волна вида (3.21) и (3.22) равномерно заполняет пространство вдоль оси x от $-\infty$ до $+\infty$. Любой выделенный объем содержит некоторый запас энергии, который остается постоянным во времени, т. е. нет переноса энергии. Передача сигнала также невозможна. Чтобы передать сигнал типа «да» или «нет», необходимо на одном из «гребней» волны сделать «зарубку», чтобы он отличался от всех прочих «гребней». Но тогда это уже не будет монохроматическая волна, а вывод $v_\Phi > c$ относится именно к ней. Таким образом, этот вывод не противоречит требованиям теории относительности.

Тот факт, что монохроматическая волна с одинаковой плотностью заполняет пространство $-\infty < x < +\infty$, накладывает ограничения при сопоставлении реального физического объекта, например, электрона, с математическим выражением типа (3.24). С одной стороны, эксперименты неопровержимо говорят о волновых свойствах электронов, с другой — столь же неопровержимо о их локализации в пространстве. Строго говоря, не существует такого физического объекта, который бы полностью соответствовал выражению типа (3.24). Однако если удовлетвориться более скромными требованиями, то можно считать, что выражение (3.24) соответствует однородному электронному пучку постоянной плотности, протяженность которого вдоль оси x значительно превышает размеры электрона. При этом формула (3.24) позволяет с хорошей точностью описать одно из важных свойств электронного пучка — его способность к дифракции.

Успешное описание явлений, связанных с дифракцией электронов, позволяет перейти от выражения (3.24) к более сложным. Рассмотрим задачу на построение одномерной модели электрона. При этом ограничимся двумя требованиями: 1) модель должна правильно описывать волновые свойства электрона; 2) электрон (т. е. его модель) должен иметь ограниченную протяженность вдоль оси x .

Для выполнения первого условия в качестве «строительного материала» для модели возьмем монохроматические волны де Бройля (3.24), а для выполнения второго, как можно заключить из анализа соотношения (3.20), нужно взять группу волн. Возьмем *волновой пакет* из волн де Бройля с распределением амплитуды в зависимости от волнового числа k , показанным на рис. 3.14. Результат суперпозиции монохроматических волн, входящих в волновой пакет, может быть найден из выражения

$$\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} \frac{A}{\Delta k} e^{-i(\omega t - kx)} dk. \quad (3.26)$$

Для вычисления интеграла необходимо учесть зависимость ω от k . Это следует из выражения (2.10), которое применимо к любой частице. Учитывая соотношения (3.3) и (3.5), из (2.10) получим

$$\omega^2 = k^2 c^2 + m_0^2 c^4 \hbar^{-2}, \quad (3.27)$$

из которого следует, что ω^2 линейно зависит от k^2 . Зависимость ω от k имеет более сложный характер. Полагая, что $\Delta k \ll k$, разложим ω в ряд по степеням $(k - k_0)$

$$\omega = \omega_0 + \omega'_0 (k - k_0) + \frac{1}{2} \omega''_0 (k - k_0)^2 + \dots, \quad (3.28)$$

где $\omega'_0 = \frac{d\omega}{dk}$, $\omega''_0 = \frac{d^2\omega}{dk^2}$ в точке $k = k_0$,

$$\omega_0^2 = k_0^2 c^2 + m_0^2 c^4 \hbar^{-2}.$$

Ограничимся первыми двумя членами в правой части выражения (3.28) и подставим значение ω в подынтегральное выражение (3.26). После интегрирования имеем

$$\Psi(x, t) = A \frac{\sin \xi}{\xi} e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}, \quad (3.29)$$

где

$$\xi = \frac{1}{2} \Delta k (x - \omega_0 t). \quad (3.30)$$

Из (3.29) следует, что волновой пакет из монохроматических волн, имеющих распределение амплитуд, представленное на рис. 3.14, можно рассматривать как одну волну (3.29) с фиксированной частотой ω_0 , но с амплитудой $A \sin \xi / \xi$, которая зависит как от координаты x , так и от времени t . На рис. 3.15 представлена волна (3.29) в момент времени $t = 0$. Пунктирная огибающая наглядно показывает зависимость амплитуды волны от координаты x . Видно, что волновой пакет сконцентрирован, в основном, на сравнительно небольшом участке оси x . Волна не стоит на месте, каждый из максимумов сплошной кривой на рис. 3.15 движется вдоль оси x с фазовой скоростью, определяемой из соотношения (3.25) $v_\phi = \omega_0 / k_0$.

Однако высота каждого максимума не остается постоянной. Одни максимумы растут, другие — уменьшаются по мере своего движения вдоль оси x . Характер изменения высоты максимумов таков, что это соответствует движению с течением времени пунктирной огибающей на рис. 3.15 вдоль оси x . Перемещение огибающей рассматриваем как движение в пространстве волнового пакета.

Вычислим скорость движения волнового пакета, которую называют *групповой скоростью* $v_{гр}$. Для этого нужно вычислить скорость движения огибающей, что можно сделать, положив в (3.30) $\xi = \text{const}$ и продифференцировав это выражение. Выполняя указанные действия, получим

$$\frac{d}{dt}(x - \omega_0 t) = 0, \quad v_{гр} = \frac{dx}{dt} = \omega'_0 = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0}. \quad (3.31)$$

Из соотношения (3.27) найдем

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{kc^2}{\omega} = \frac{\hbar kc^2}{\hbar \omega} = \frac{pc^2}{mc^2} = \frac{mv}{m} = v,$$

откуда следует, что $v_{гр} = v$, т. е. групповая скорость движения волнового пакета равна скорости движения частицы. Этот факт следует расценивать как успех рассматриваемой модели. Однако основным преимуществом данной модели

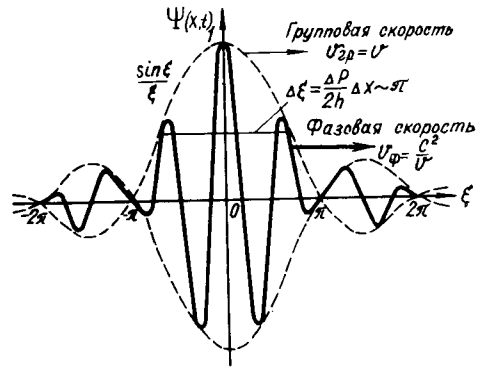


Рис. 3.15

является то, что в волновом пакете удастся объединить волновые свойства с локализацией пакета в пространстве. Остановимся на этом подробнее. Рассмотрим связь таких величин, как пространственная протяженность волнового пакета Δx и протяженность его Δk по оси k (рис. 3.14). Из свойств функции $\sin^2 \xi / \xi^2$ следует, что около 80 % площади под данной кривой сосредоточено в пределах от $-\pi/2$ до $\pi/2$, т. е. $\Delta \xi = \pi$. Следовательно, для количественной характеристики степени локализации волнового пакета можем взять Δx , соответствующее $\Delta \xi$. Для некоторого фиксированного момента времени $t = \text{const}$ из (3.30) получим

$$\Delta \xi = \pi = \frac{1}{2} \Delta k \Delta x.$$

Поскольку волновая функция имеет отличные от нуля значения и в области $x > \Delta x$, то более правильным будет условие

$$\Delta k \Delta x \geq 2\pi. \quad (3.32)$$

Принимая во внимание, что $p = \hbar k$, из (3.32) получим соотношение

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar, \quad (3.33)$$

которое называется *соотношением неопределенностей Гейзенберга*. Под неопределенностями понимают степень «размытости» координаты Δx и импульса Δp . Это соотношение является неизбежным следствием того, что электрону, как и другим частицам, присущи волновые свойства. Узкому (в пространстве k)

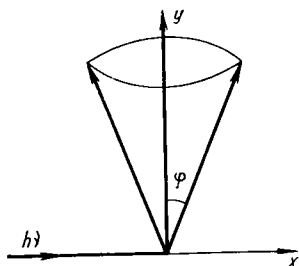


Рис. 3.16

волновому пакету соответствует малое Δp и большое Δx . Предельно узкий волновой пакет $\Delta k \rightarrow 0$ соответствует монохроматической волне, которая с одинаковой плотностью заполняет ось x от $-\infty$ до $+\infty$. Этот вариант уже рассматривался нами. Согласно (3.33), он соответствует одному из возможных частных случаев. Неопределенности Δx и Δp входят в соотношение (3.33) как равноправные сомножители, поэтому увеличение одного ведет к уменьшению другого и наоборот.

Соотношение неопределенностей Гейзенберга коренным образом изменяет представления, сложившиеся в классической механике. Весьма удобным объектом исследования была материальная точка, которая в каждый момент времени имела вполне определенный импульс и координату. Масса материальной точки в принципе могла быть сколь угодно малой, в частности, равной массе электрона. Ранее рассматривали движение электрона в электрическом и магнитном полях, принимая его, по сути, за материальную точку. Теперь выяснилось, что такие физические величины, как координаты и скорость (импульс), могут быть применены для описания движения электрона лишь с оговорками.

Соотношение (3.33) было получено из анализа свойств одномерного волнового пакета, и это может послужить основанием для сомнений в справедливости соотношения неопределенностей Гейзенберга. Кроме того, многие электронные приборы построены на основании расчетов, выполненных по правилам классической механики. Их работа проверена практикой. Это также может быть причиной для сомнений в справедливости соотношения (3.33).

В связи с этим следует более подробно обсудить соотношение неопределенностей Гейзенберга. Сразу же отметим, что это соотношение полностью подтверждается и при более строгом рассмотрении. Необходимо выделить два подхода к рассматриваемой проблеме. Первый может быть сформулирован следующим образом. Возьмем потенциальную яму для электрона и рассмотрим его движение. Форму, глубину и ширину такой ямы можно изменять в широких пределах. Оказывается, что строгое решение этой задачи приводит к следствиям, удовлетворяющим соотношению неопределенностей Гейзенберга. В § 3.3, § 5.1 рассмотрим задачи с прямоугольной потенциальной ямой, ямой параболической формы (гармонический осциллятор) и кулоновской потенциальной ямой (атом водорода). Во всех трех случаях соотношение (3.33) получает полное подтверждение.

Второй подход к рассматриваемому вопросу о справедливости соотношения неопределенностей Гейзенберга заключается в следующем. Вначале в явном или неявном виде делается предположение о том, что движение электрона можно описать, задавая точные значения его координаты и импульса. Затем предпринимается попытка с помощью эксперимента, реального или, чаще, мысленного, определить одновременно координату и импульс электрона.

Анализ предложенных экспериментов вновь подтвердил справедливость соотношения (3.33). Наибольшую известность среди экспериментов такого рода получил «гамма-микроскоп» Гейзенберга. Суть этого мысленного эксперимента заключается в следующем. Пусть перед объективом микроскопа покоится электрон, координату которого определим, наблюдая за электроном в микроскоп. Погрешность в определении координаты связана с разрешающей способностью микроскопа

$$\Delta x \cong \lambda / \sin \varphi, \quad (3.34)$$

где λ — длина волны света, которым освещаем электрон, φ — апертурный угол для объектива микроскопа (рис. 3.16). Погрешность Δx в определении координаты растет пропорционально λ . Чтобы

уменьшить погрешность, нужно уменьшить λ , т. е. нужно использовать гамма-микроскоп. В мысленном эксперименте это вполне допустимо. Электрон становится видимым благодаря попаданию в микроскоп квантов света, рассеянных электроном. Пусть квант света первоначально распространяется вдоль оси x . После рассеяния (см. эффект Комптона), под углом в пределах от $-\varphi$ до φ он попадает в объектив микроскопа.

При этом величина проекции импульса фотона на ось x оказывается неопределенной. Можно лишь сказать, что эта проекция заключена в интервале от $-p \sin \varphi$ до $+p \sin \varphi$, где p — импульс фотона. Таким образом, отклонение импульса от среднего

$$\Delta p/2 = p \sin \varphi. \quad (3.35)$$

В силу закона сохранения импульса (см. эффект Комптона) такая же неопределенность импульса будет и у электрона. Учтя, что для фотона $p = hv/c = h/\lambda$, из (3.34) и (3.35) получим $\Delta x \Delta p \sim h$, что согласуется с (3.33). Стремление уменьшить Δx за счет уменьшения длины волны ведет к увеличению Δp , так как вместе с увеличением разрешающей способности микроскопа возрастает неопределенность импульса у электронов отдачи. Если же брать кванты малой энергии с большой длиной волны, то неопределенность импульса уменьшится, но одновременно уменьшится и разрешающая способность, Δx увеличится. Обратим внимание на то, что классическая физика имела дело с объектами сравнительно большой массы: звезды, планеты, бильярдные шары и т. д. При этом допускалось, что наблюдение за объектами никак не влияет на состояние их движения. В самом деле, световые потоки, которыми нужно осветить объект, чтобы вести за ним наблюдение, практически не оказывают на него влияния, так как импульс фотона существенно меньше импульса классического объекта. Иное положение для объектов атомной физики. Попытка измерения координаты электрона с помощью гамма-микроскопа Гейзенберга вносит существенное возмущение в состояние самого электрона. С учетом сказанного можно дать определение поня-

тиям большого и малого не в относительном, а в абсолютном смысле. Объект называют большим, если возмущением, сопровождающим наблюдение, можно пренебречь, и малым, если пренебречь нельзя. Уместно в связи с этим привести следующее высказывание Дирака: «Для того, чтобы придать размерам абсолютный смысл, как того требует всякая теория наиболее легких частиц вещества, следует допустить, что существует предел тонкости наших средств наблюдения и малости сопровождающего возмущения — предел, который присущ природе вещей и никогда не может быть превзойден совершенствованием техники или искусства экспериментатора».*

Необходимо отметить, что соотношение (3.33) — одно из частных математических выражений для соотношения неопределенностей Гейзенберга. В другой математической форме это соотношение может быть получено на основе таких же рассуждений, которые были использованы при выводе неравенства (3.33).

Вновь в качестве исходного берем выражение (3.30) и, как и в предыдущем случае, полагаем $\Delta \xi = \pi$. Но теперь считаем $x = \text{const}$ и находим соответствующее Δt . Из (3.30) имеем

$$\Delta \xi = \pi = \frac{1}{2} \Delta k (-\omega' \Delta t) = -\frac{1}{2} \Delta \omega \Delta t,$$

откуда, с учетом $W = \hbar \omega$, получим

$$\boxed{\Delta W \Delta t \geq h.} \quad (3.36)$$

В этом соотношении знак неравенства добавлен из тех же соображений, что и при переходе от (3.32) к (3.33). Знак минус опущен, во-первых, из-за того, что нас интересует соотношение между абсолютными величинами ΔW и Δt , и, во-вторых, по той причине, что изменение знака ξ в выражении (3.29) не изменяет последнее и приводит к результату (3.36).

Детальное обсуждение соотношения неопределенностей Гейзенберга (3.36) будет проведено ниже (§ 5.3). Сейчас укажем лишь на физический смысл, кото-

* Дирак П. Принципы квантовой механики. — М.: Физматгиз, 1960, с. 18.

рый вкладывается в величины ΔW и Δt . Под Δt понимают обычно среднее время жизни атомной системы в состоянии с энергией W . Величину ΔW рассматривают как степень неопределенности W — энергетического запаса атомной системы. Позднее покажем, что данное соотношение (3.36) в такой же степени справедливо, как и (3.33).

Таким образом, из анализа свойств одномерного волнового пакета получены важные физические соотношения (3.33) и (3.36). Показано, что групповая скорость распространения волнового пакета совпадает со скоростью движения частицы.

Такой успех одномерной модели электрона позволяет поставить вопрос: «Нельзя ли рассматривать электрон как волновой пакет из волн де Бройля?». Понятно, что рассмотренная упрощенная одномерная модель не охватывает всех свойств электрона. Заряд и масса электрона, собственный механический и магнитный моменты электрона (см. § 5.4) — все эти физические величины не нашли своего отражения в модели. Кроме того, оказывается, что одномерный волновой пакет является неустойчивым, расплывается с течением времени. Чтобы доказать это, разделим условно волновой пакет (рис. 3.14) на две равные части — правую и левую и покажем, что групповая скорость их движения различна. Если это так, то различие в скоростях выделенных частей пакета приведет к полному размытию последнего с течением времени. Определим групповые скорости движения левой и правой частей пакета v_l и v_n и оценим характерное время его расплывания Δt .

Согласно (3.31), скорости v_l и v_n найдем из соотношений

$$v_l = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k_0 - \Delta k/4}, \quad v_n = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k_0 + \Delta k/4}. \quad (3.37)$$

Воспользуемся разложением в ряд правых частей данных соотношений и представим их в виде

$$v_l = \omega'_0 - \frac{\Delta k}{4} \frac{d^2\omega}{dk^2} \Big|_{k_0}, \\ v_n = \omega'_0 + \frac{\Delta k}{4} \frac{d^2\omega}{dk^2} \Big|_{k_0}.$$

Скорость движения правой части пакета относительно левой

$$v_{отн} = v_n - v_l = \frac{\Delta k}{2} \frac{d^2\omega}{dk^2} \Big|_{k_0}. \quad (3.38)$$

Для оценки правой части (3.38) продифференцируем дважды (3.27) и получим

$$\omega \omega''_0 = c^2 - (\omega'_0)^2 = c^2 - v^2$$

или

$$\omega''_0 = \hbar (c^2 - v^2) / \hbar \omega \approx \hbar / m_0, \quad (3.39)$$

где использовано равенство $W = \hbar \omega = m_0 c^2$ и условие $c^2 \gg v^2$. На основании (3.38) и (3.39) имеем

$$v_{отн} = \Delta k \hbar / 2 m_0. \quad (3.40)$$

Время расплывания пакета определим из соотношения

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v_{отн}} = \frac{2 m_0 (\Delta x)^2}{\hbar \Delta k \Delta x} = \frac{2 m_0 (\Delta x)^2}{\hbar}, \quad (3.41)$$

где Δx — некоторый характерный размер, свойственный той или иной элементарной частице. Сделаем численную оценку Δt для электрона. Для этого в правую часть (3.41) подставим значения $m_0 \approx 10^{-27}$ г, $\Delta x \sim 10^{-13}$ см — классический радиус электрона — и получим $\Delta t \sim 10^{-26}$ с. Таким образом, одномерный волновой пакет, сконцентрированный в области пространства, соответствующей классическому радиусу электрона, расплывается практически мгновенно. В силу данного обстоятельства и ряда других, указанных раньше, рассмотренная одномерная модель имеет весьма ограниченное применение. Реальный электрон не может быть представлен в виде такого волнового пакета.

В связи с рассмотренным могут возникнуть два вопроса. Во-первых, можно ли «сконструировать» трехмерный волновой пакет и, во-вторых, какой физический смысл следует вкладывать в волновую функцию де Бройля?

Ответ на первый вопрос требует решения трехмерного волнового уравнения. Одна из частных, но весьма важных задач такого рода — уравнение Шредингера для атома водорода — будет рассмотрена в гл. 5.

Ответ на второй вопрос был дан М. Борном. Прежде чем сформулировать

его, вспомним описанные выше опыты по интерференции слабых световых потоков. Тогда мы пришли к выводу, что произведение математического выражения для электромагнитной волны на комплексно-сопряженное дает вероятность попадания фотона в то или иное место интерференционной картины. С аналогичной ситуацией имеем дело и в случае дифракции электронов. Томсон установил, что в опытах по дифракции электронов каждый электрон интерферирует сам с собой. К этому выводу Томсон пришел, анализируя опыты, в которых тонкая металлическая пленка простреливалась одиночными электронами. В этих опытах после пролета малого количества электронов на фотопластинке получались отдельные пятна, на первый взгляд расположенные хаотично. При увеличении экспозиции, т. е. после пролета большого количества электронов за длительный промежуток времени, отдельные пятна сливались, и на фотопластинке возникала точно такая же картина дифракционных колец, как и в случае интенсивных электронных пучков. И в том, и в другом случае рассчитать положение колец можно на основании соотношений де Бройля и Вульфа—Брегга. Мы видим здесь полную аналогию между фотоном и электроном: в первом случае интерферирует сам с собой фотон, а во втором — электрон. В первом случае квадрат модуля электромагнитной волны дает вероятность попадания фотона в то или иное место интерференционной картины, а во втором — квадрат модуля волны (точнее — волновой функции) де Бройля дает вероятность попадания электрона в то или иное дифракционное кольцо электронограммы. Именно такая интерпретация волновой функции была предложена М. Борном. Математическая интерпретация волновой функции может быть представлена следующим образом:

$$\Psi\Psi^* dV = |\Psi|^2 dV, \quad (3.42)$$

где dV — элемент объема, дает вероятность нахождения электрона в объеме dV . Если известно, что где-то в пространстве находится один электрон, состояние которого описывается функцией Ψ , то интеграл по всему пространству от выра-

жения (3.42) должен быть равен единице

$$\int_V |\Psi|^2 dV = 1, \quad (3.43)$$

поскольку вероятность обнаружения электрона во всем доступном ему объеме равна единице. Из (3.42) следует, что $|\Psi|^2$ имеет смысл плотности вероятности.

Из сказанного ясно, что учет волновых свойств электрона позволяет вычислить вероятность попадания электрона в то или иное кольцо электронограммы, получающейся в опытах Томсона—Тартаковского. Вместе с тем вероятность попадания электрона в ту или иную точку одного и того же кольца имеет некоторое постоянное значение. И тем не менее, всякий раз электрон попадает в какую-либо одну точку, а не размазывается по всему кольцу. Такое поведение электрона объясняется тем, что «траектории» электрона, падающего и дифрагированного от кристаллических плоскостей некоторого микрокристаллика, лежат в одной плоскости падения, подобно падающему и отраженному лучам света. Но микрокристаллики в металлической пленке ориентированы хаотически. Электроны попадают всякий раз на различные микрокристаллы, а положение их кристаллических плоскостей в пространстве определяет ту точку кольца, в которую попадает дифрагированный электрон.

Таким образом, ввиду того, что электрон обладает волновыми свойствами, принципиально невозможно использовать классическую механику для описания поведения электрона. Эту задачу выполняет квантовая механика, важную роль в которой играет уравнение Шредингера. Законы квантовой механики описывают состояния атомных систем. Применительно к макроскопическим системам в квантовой механике можно положить $\hbar \rightarrow 0$, и тогда ее предсказания подтверждаются результатами классической механики.

§ 3.3. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

В нерелятивистской квантовой механике *уравнение Шредингера* играет такую же роль, как уравнение движения

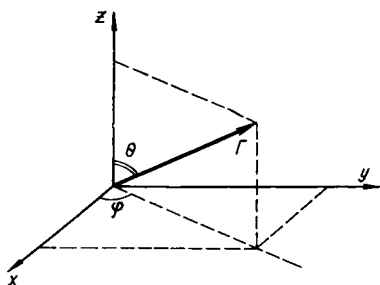


Рис. 3.17

Ньютона в классической механике и уравнения Максвелла в электродинамике. Это уравнение, как и соотношение де Бройля, не может быть выведено из законов классической механики или электродинамики. Оно представляет собой строгое математическое развитие идеи, высказанной де Бройлем. Уравнение Шредингера было предложено им в 1926 г.

П. Л. Капица в своей книге «Эксперимент, теория, практика» рассказывает историю появления уравнения Шредингера, о которой слышал от П. Дебая. «Дебай в то время был преподавателем, профессором в Цюрихе. У него был молодой ученик, тоже преподаватель, Шредингер, тогда еще совсем не известный молодой человек. Дебай познакомил его с работой де Бройля, в которой де Бройль, выдвигавший, как вы знаете, гипотезу о существовании волновой структуры электрона, показал, что при известных условиях интерференции можно заменить движение электрона волновым движением. Идея эквивалентности волнового движения и квантовых процессов, волнового движения и корпускулярного движения была воспринята целым рядом физиков весьма отрицательно. Отрицательно отнесся к ней и Шредингер. Когда Дебай попросил его рассказать молодежи о работах де Бройля, Шредингер сначала отказался. Потом, когда Дебай, пользуясь своим положением профессора, снова предложил ему это сделать, Шредингер согласился, и начал искать, как можно объяснить идеи де Бройля в наиболее полной и точной математической форме. И когда он рассказал о работах де Бройля в том представлении, какое он считал наиболее точным, Дебай ему сказал: «Послушайте, ведь вы же нашли новый замечательный вид уравнения, который является фундаментальным в современной физике»*.

Рассмотрим трехмерное волновое уравнение и применим его к волнам де Брой-

ля. Оно имеет вид, подобный (3.15)

$$\Delta \Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (3.44)$$

Здесь Δ — оператор Лапласа, явный вид которого зависит от выбранной системы координат. В декартовой системе координат

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (3.45)$$

В сферической системе координат (рис. 3.17), связанной с декартовой соотношениями

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \theta, \end{aligned} \quad (3.46)$$

оператор Лапласа имеет вид

$$\Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}, \quad (3.47)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_r &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \\ \Delta_{\theta} &= \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \\ \Delta_{\theta, \varphi} &= \Delta_{\theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \end{aligned} \quad (3.47a)$$

Выбор системы координат зависит от симметрии рассматриваемой задачи.

В уравнении (3.44) $\Psi(\vec{r}, t)$ соответствует волнам де Бройля. Как уже упоминалось (см. формулы 3.18, 3.19), наиболее важным частным случаем решения волнового уравнения является решение вида

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp(-i\omega t). \quad (3.48)$$

Подставляя (3.48) в (3.44), получим

$$\Delta \psi(\vec{r}) + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(\vec{r}) = 0. \quad (3.49)$$

С учетом (3.23) $k = \frac{\omega}{v}$ и $p = k\hbar$ имеем

$$\Delta \psi(\vec{r}) + k^2 \psi(\vec{r}) = 0, \quad (3.49a)$$

$$\Delta \psi(\vec{r}) + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}) = 0. \quad (3.49b)$$

Квадрат импульса выразим через полную и потенциальную энергии частицы. Принимая во внимание, что полная

* Капица П. Л. Эксперимент, теория, практика.— М.: Наука, 1974, с. 136.

энергия равна сумме кинетической и потенциальной

$$W = p^2/2m + V(\vec{r}), \quad (3.50)$$

уравнение (3.49) запишем в виде

$$\Delta\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [W - V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = 0. \quad (3.51)$$

Это и есть уравнение Шредингера. При его получении полагали, что ω не зависит от t , следовательно, величины W и $V(\vec{r})$ также не зависят от t . По этой причине (3.51) называют стационарным уравнением Шредингера. В научной литературе уравнение Шредингера часто встречается в виде

$$H\psi = W\psi, \quad (3.51a)$$

где $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$ называется *оператором Гамильтона*, или *гамильтонианом*.

Как уже было сказано, волновая функция $\psi(\vec{r})$ (как и $\Psi(\vec{r}, t)$) должна удовлетворять условию

$$\int_V |\psi(\vec{r})|^2 dV = 1,$$

которое называется *условием нормировки* ψ -функции. Кроме того, волновая функция должна быть дважды дифференцируемой, непрерывной вместе со своей производной, должна быть конечной во всей области определения и однозначной.

Пусть в некоторой области пространства имеется потенциальная яма, которую характеризует потенциал $V(\vec{r}) < 0$. При $W > 0$ движение частицы не ограничено стенками потенциальной ямы (*инфинитное движение*), а при $W < 0$ — ограничено (*финитное движение*). Если $W > 0$, то решение уравнения Шредингера, удовлетворяющее условиям, налагаемым на ψ -функцию, может быть получено при произвольных значениях энергии W . Если же $W < 0$, то решение, удовлетворяющее всем сформулированным условиям, может быть получено только для вполне

определенных значений энергии, а именно: $W_1, W_2, W_3, \dots, W_i, \dots$. Эти значения называются *собственными значениями энергии*, а соответствующие решения ψ_i — *собственными волновыми функциями*. Если взять какое-либо промежуточное значение $W \neq W_i$, то решение уравнения (3.51) может быть найдено (например, методами численного интегрирования дифференциальных уравнений), но найденное решение не будет удовлетворять условиям, налагаемым на ψ -функцию. Такие решения не имеют физического смысла и в дальнейшем рассматриваться не будут.

Укажем (без доказательства) на важное свойство собственных функций. Если $W_i \neq W_k$, то соответствующие собственные функции ψ_i и ψ_k являются ортогональными, т. е.

$$\int \psi_i^* \psi_k dV = 0. \quad (3.52)$$

Условия (3.43) и (3.52) можно объединить в одном соотношении

$$\int \psi_i^* \psi_k dV = \delta_{ik}, \quad (3.53)$$

где δ_{ik} — символ Кронекера, $\delta_{ik} = 0$, если $i \neq k$, $\delta_{ik} = 1$, если $i = k$. Формула (3.53) называется *соотношением ортонормировки* и заменяет два выражения (3.43) и (3.52). На первый взгляд, создается впечатление, что решения уравнения Шредингера (3.51) при условии (3.53) находятся вполне однозначно. В действительности это не так. Каждая собственная функция определяется с точностью до $C = e^{-i\varphi}$, который называется *фазовым множителем*. В самом деле, любая из собственных функций, домноженная на фазовый множитель, будет удовлетворять (3.51) и (3.53).

О совокупности собственных значений принято говорить как о *спектре собственных значений*. Спектр собственных значений дискретен, если $W < 0$, и непрерывен, если $W > 0$. В результате решения (3.51) находят координатную часть волновой функции. Полная волновая функция с учетом (3.48) и равенства $W = \hbar\omega$ может быть представлена в виде

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp\left(-i \frac{W}{\hbar} t\right). \quad (3.54)$$

Из (3.54) ясно, что умножение волновой функции на фазовый множитель эквивалентно изменению фазы волны де Бройля.

Наряду со стационарным существует нестационарное уравнение Шредингера:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = H\Psi(\vec{r}, t).} \quad (3.55)$$

Оно пригодно и в тех случаях, когда потенциальная энергия V зависит не только от $\vec{r}$, но и от t . Легко заметить, что уравнение (3.55) характеризуется большей общностью, чем уравнения (3.51) и (3.51а). Последние могут быть получены из (3.55), если подставить в него выражение (3.54) и выполнить дифференцирование по t .

Рассмотрим связь некоторых физических понятий с волновой функцией. Нас будут интересовать такие понятия, как плотность заряда ρ и плотность тока $\vec{j}$. Для простоты считаем, что волновая функция описывает состояние большого количества электронов. Тогда выражение (3.42) определяет количество электронов, находящихся в объеме dV . Заряд, находящийся в объеме dV , определяется как

$$e\Psi^*\Psi dV, \quad (3.56)$$

а для плотности заряда получим выражение

$$\rho = e\Psi^*\Psi. \quad (3.57)$$

Чтобы найти плотность тока $\vec{j}$, воспользуемся уравнением непрерывности (неразрывности)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0. \quad (3.58)$$

Уравнение (3.58) представляет собой, по существу, закон сохранения заряда. Пусть в некотором объеме V содержится заряд с распределением плотности по объему ρ . Изменение заряда, заключенного в объеме V , может быть обусловлено прохождением тока через поверхность S , ограничивающую объем V . Величина тока определится выражением

$$\int_S (\vec{j}, \vec{n}) dS,$$

где $\vec{n}$ — нормаль к поверхности. Это выражение определяет величину заряда, уходящего

из объема V за единицу времени. В силу закона сохранения заряда справедливо равенство

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV + \int_S (\vec{j}, \vec{n}) dS = 0.$$

Согласно теореме Гаусса — Остроградского, имеет место следующее соотношение

$$\int_S (\vec{j}, \vec{n}) dS = \int_V \text{div } \vec{j} dV.$$

С учетом последнего получим

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} \right) dV = 0.$$

Так как это соотношение справедливо для любого объема V , то в результате приходим к выражению (3.58).

Учитывая (3.57), на основании (3.58) имеем

$$\text{div } \vec{j} = -e \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right). \quad (3.59)$$

На основании (3.55)

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} H^* \Psi^*, \quad (3.60)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H \Psi. \quad (3.60a)$$

Учитывая равенство (3.60) и значение H из (3.51а), вместо (3.59) получим

$$\text{div } \vec{j} = \frac{ie\hbar}{2m} (\Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi). \quad (3.61)$$

Как известно, для любой скалярной функции Φ справедлива формула

$$\text{div grad } \Phi = \Delta \Phi,$$

таким образом, $\text{div } (\Psi \text{ grad } \Psi^* - \Psi^* \text{ grad } \Psi) = \Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi$.

Применяя данное соотношение к (3.61), получим окончательное выражение для плотности тока

$$\boxed{\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2m} (\Psi \text{ grad } \Psi^* - \Psi^* \text{ grad } \Psi).} \quad (3.62)$$

Подставляя в (3.62) вместо Ψ его значение из (3.48), найдем

$$\boxed{\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi \text{ grad } \psi^* - \psi^* \text{ grad } \psi).} \quad (3.62a)$$

Рассмотренные свойства уравнения Шредингера, его решений и полученные выражения для некоторых физических величин используем в конкретных примерах.

3.3.1. Частица в прямоугольной потенциальной яме

Рассмотрим решение уравнения Шредингера для случая, когда электрон находится в одномерной потенциальной яме. Такая ситуация является весьма искусственной, однако она позволяет достаточно просто проиллюстрировать основные особенности уравнения Шредингера и его решений. Зависимость потенциальной энергии V от x представлена на рис. 3.18:

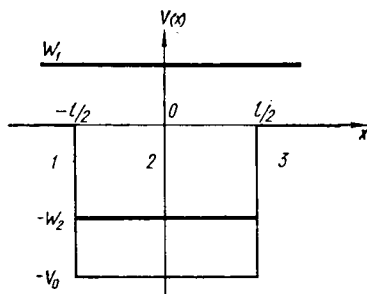


Рис. 3.18

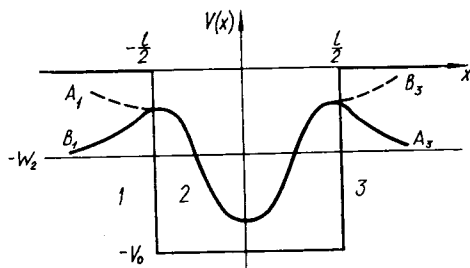


Рис. 3.19

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -\infty < x < -l/2 \text{ (область 1)} \\ -V_0, & -l/2 \leq x \leq l/2 \text{ (область 2)} \\ 0, & l/2 < x < \infty \text{ (область 3).} \end{cases} \quad (3.63)$$

Поскольку задача одномерная, то уравнение Шредингера (3.51) запишем в виде

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [W - V(x)] \psi = 0. \quad (3.64)$$

Удобно искать решения уравнения Шредингера для каждой из трех областей в отдельности. Соответствующие уравнения Шредингера имеют вид

$$\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2} W \psi_1 = 0, \quad (3.65)$$

$$\psi_2'' + \frac{2m}{\hbar^2} (W + V_0) \psi_2 = 0, \quad (3.65a)$$

$$\psi_3'' + \frac{2m}{\hbar^2} W \psi_3 = 0. \quad (3.65b)$$

Рассмотрим решение для области 1, полагая, что $W = W_1 > 0$. Легко видеть, что решение уравнения (3.65) в этом случае будет

$$\psi_1 = \exp(-ik_1 x) + \exp(ik_1 x), \quad (3.66)$$

где $k_1^2 = 2mW_1/\hbar^2$. Для этой области $W_1 = p_1^2/2m$ и k_1 имеет смысл волнового числа. Учитывая (3.54) для полной волновой функции, получим выражение

$$\Psi(x, t) = e^{-i(\omega_1 t + k_1 x)} + e^{-i(\omega_1 t - k_1 x)}, \quad (3.67)$$

где $\omega_1 = W_1/\hbar$. Решение (3.67) представляет собой две волны де Бройля, распространяющиеся навстречу друг другу вдоль оси x . Аналогичный вид имеют решения для областей 2 и 3. Как видно из (3.67), на ω_1 и, следовательно, на W_1 не накладываются никакие ограничения. Рассмотрим теперь случай, когда $W = -W_2 < 0$, кроме того, $|W_2| < |V_0|$. Уравнения (3.65а, б) примут вид

$$\psi_1'' - \frac{2m}{\hbar^2} W_2 \psi_1 = 0, \quad (3.68)$$

$$\psi_2'' + \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - W_2) \psi_2 = 0, \quad (3.68a)$$

$$\psi_3'' - \frac{2m}{\hbar^2} W_2 \psi_3 = 0. \quad (3.68b)$$

Их решения запишем в следующем виде

$$\psi_1 = A_1 \exp(-\kappa x) + B_1 \exp(\kappa x), \quad (3.69)$$

$$\psi_2 = A_2 \exp(-ik_2 x) + B_2 \exp(ik_2 x), \quad (3.69a)$$

$$\psi_3 = A_3 \exp(-\kappa x) + B_3 \exp(\kappa x), \quad (3.69b)$$

где

$$\kappa^2 = 2mW_2/\hbar^2, \quad k_2^2 = 2m(V_0 - W_2)/\hbar^2. \quad (3.70)$$

Полученные решения схематически представлены на рис. 3.19. Решение ψ_2 аналогично (3.66), решения ψ_1 и ψ_3 представ-

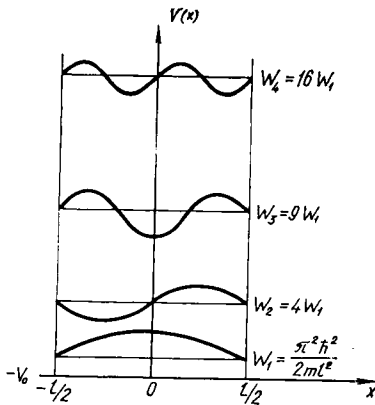


Рис. 3.20

ляют собой суммы убывающей и возрастающей экспонент. Константы A_i и B_i могут быть найдены из соображений нормировки. В областях 1 и 3 физический смысл имеют решения в виде убывающих экспонент. Из этих соображений нужно положить для области $x < -l/2$, $A_1 = 0$, а для области $l/2 < x$, $B_3 = 0$. С учетом этого решения ψ_1 и ψ_3 принимают вид

$$\begin{aligned} \psi_1 &= B_1 \exp(\kappa x), \quad (x < -l/2), \\ \psi_3 &= A_3 \exp(-\kappa x), \quad (x > l/2). \end{aligned} \quad (3.71)$$

Анализ решения ψ_2 является несколько более сложным. Чтобы упростить его, для этой задачи введем дополнительные условия. Будем считать, что потенциальная яма является чрезвычайно глубокой и рассмотрим значения энергии W_2 , расположенные недалеко от дна потенциальной ямы, т. е. $|V_0| \gg |V_0| - |W_2| \ll |W_2|$. При таком условии можно считать, что $\psi_1(-l/2) = \psi_3(l/2) = 0$ и, следовательно,

$$\psi_2(-l/2) = \psi_2(l/2) = 0, \quad (3.72)$$

так как ψ -функция должна быть непрерывной.

Для дальнейшего анализа свойств ψ -функции используем то обстоятельство, что потенциальная яма является симметричной относительно начала координат (рис. 3.18). Поэтому вероятность нахождения электрона в левой и правой частях потенциальной ямы одинаковы, т. е.

$$\psi_2^*(x) \psi_2(x) = \psi_2^*(-x) \psi_2(-x).$$

Отсюда

$$\psi_2(x) = \pm \psi_2(-x). \quad (3.73)$$

Таким образом приходим к выводу, что в общем случае искомые решения ψ_2 можно разбить на два класса — симметричные ψ_s и антисимметричные ψ_a относительно начала координат решения. Для этих функций справедливы соотношения

$$\psi_s(x) = \psi_s(-x), \quad \psi_a(x) = -\psi_a(-x). \quad (3.74)$$

Решение (3.69a), вообще говоря, не является ни симметричным, ни антисимметричным. Оно может удовлетворять условиям (3.74), если правильно выбрать константы A_2 и B_2 . Полагая $A_2 = B_2$, получим симметричную функцию

$$\begin{aligned} \psi_s &= A_2 [\exp(-ik_2 x) + \exp(ik_2 x)] = \\ &= 2A_2 \cos k_2 x, \end{aligned} \quad (3.75)$$

и, полагая $A_2 = -B_2$, получим антисимметричную функцию

$$\begin{aligned} \psi_a &= B_2 [\exp(ik_2 x) - \exp(-ik_2 x)] = \\ &= 2iB_2 \sin k_2 x. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Определим допустимые значения k_2 для ψ_s . Для этого используем условие (3.72) и найдем

$$k_2 l/2 = (2n + 1) \pi/2, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.77)$$

На основании (3.77) и (3.70) получим выражение, определяющее спектр собственных значений W_2 для симметричных собственных функций

$$V_0 - W_2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (2n + 1)^2. \quad (3.78)$$

Аналогичным образом для антисимметричных функций

$$k_2 l/2 = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.79)$$

$$V_0 - W_2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (2n)^2. \quad (3.80)$$

Расположение уровней энергии $W_i = V_0 - W_2$, отсчитанных от дна потенциальной ямы, показано на рис. 3.20. Там же показан вид собственных функций, причем за нулевое значение функции принята линия соответствующего

значения энергии W'_i . Из условия нормировки (3.43) найдем значение постоянных A_2 и B_2 в формулах (3.75, 3.76). Условие нормировки принимает вид

$$\int_{-l/2}^{l/2} 4A_2^2 \cos^2 k_2 x dx = \\ = \int_{-l/2}^{l/2} 4B_2^2 \sin^2 k_2 x dx = 2A_2^2 l = 2B_2^2 l = 1,$$

откуда следует

$$A_2 = B_2 = \sqrt{1/2l}.$$

Используя полученные решения, проверим, выполняется ли соотношение неопределенностей Гейзенберга в данном случае. В соответствии с определением Δk в (3.26) и Δx в (3.32) имеем

$$\Delta x = l, \Delta p_l/2 = \sqrt{2mW'_i}. \quad (3.81)$$

Выбирая минимальное значение W'_i , т. е. $W'_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2}$, получим $\Delta x \Delta p = \hbar$, что полностью согласуется с выражением (3.33).

Рассмотренный пример убеждает в справедливости общих положений, сформулированных ранее: для случая $W > 0$ получен сплошной спектр, для случая $W < 0$ — дискретный спектр собственных значений. Физическая причина этого заключается в том, что в случае $W < 0$ пространственное положение электрона ограничено, интерференция прямой и обратной волн де Бройля приводит к дискретному спектру собственных значений энергии. Отметим еще одно обстоятельство, которое будет иметь значение для примера с гармоническим осциллятором. Мы получили положительные значения для величин W'_i , так как они представляют собой значения энергии, отсчитанные от дна потенциальной ямы. Таким образом, если за начало отсчета принять наименьшее значение потенциальной энергии в потенциальной яме, то будем иметь $W'_i > 0$ и дискретный спектр собственных значений энергии.

3.3.2. Гармонический осциллятор

Понятие осциллятора может быть приписано ко многим физическим системам. Можно назвать несколько основных при-

знаков, позволяющих рассматривать какую-либо физическую систему как осциллятор. Во-первых, необходимо наличие периодического колебательного процесса, который характеризуется значением некоторой величины q , периодически изменяющейся со временем. Физический смысл, вкладываемый в q , может быть различным. Это зависит от рассматриваемого физического процесса. Один из простейших примеров — колебания груза, подвешенного на пружине. В этом случае q есть отклонение от положения равновесия, или просто координата центра тяжести. Характерно для осциллятора периодическое изменение потенциальной энергии. Если потенциальная энергия изменяется по закону типа

$$V = V_0 + kq^2/2, \quad (3.82)$$

где k — упругая постоянная, то осциллятор называют гармоническим. Если в правую часть (3.82) входят слагаемые, содержащие более высокие степени q , то осциллятор называется ангармоническим. Колебательное движение атомов в двухатомной молекуле можно рассматривать как колебание осциллятора. Часто достаточным в этом случае является приближение *гармонического осциллятора*. Иногда бывает полезным приближение, в котором движение электрона в атоме рассматривается как колебательное движение линейного гармонического осциллятора.

Кроме рассматриваемых весьма наглядных моделей осциллятора имеются и другие. В частности, электрические колебания в колебательном контуре тоже могут рассматриваться как колебательное движение осциллятора. В этом случае q имеет смысл напряженности электрического поля, а энергия электрического поля — аналог потенциальной энергии. Существует понятие радиационного осциллятора. В этом случае q также выражает напряженность электрического поля, однако дополнительные детали, такие как конденсаторы и катушки индуктивности, даже не подразумеваются.

Независимо от вкладываемого физического содержания на языке математики задача гармонического осциллятора

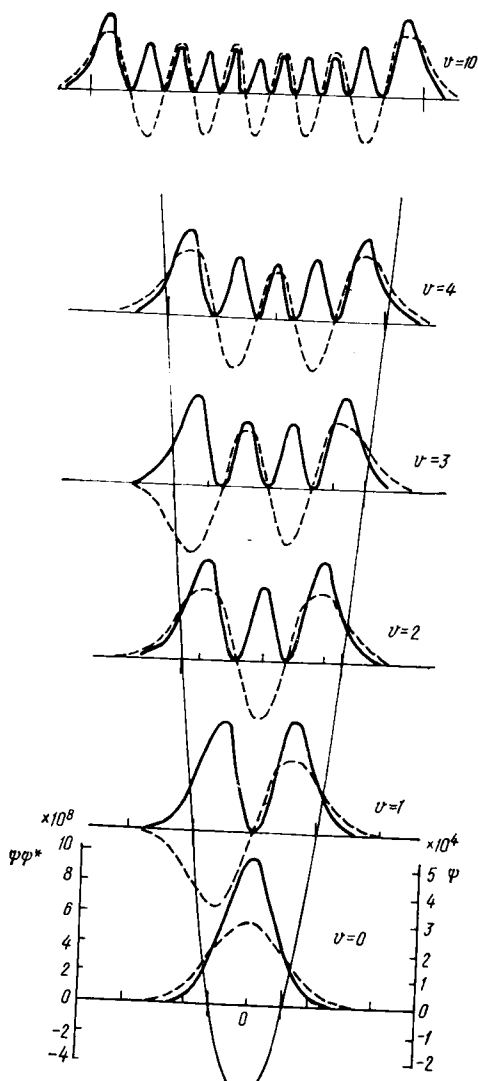


Рис. 3.21

формулируется одинаково. Для определенности все же говорим о координате q и потенциальной энергии V (3.82). Условимся при этом о таком выборе начала отсчета для потенциальной энергии, чтобы в (3.82) можно было считать $V_0 = 0$. Уравнение движения для гармонического осциллятора в классической механике имеет вид

$$m\ddot{q} = F = -kq. \quad (3.83)$$

Здесь правая часть равенства говорит о том, что возвращающая сила пропорциональна отклонению от положения равновесия и направлена в сторону, про-

тивоположную отклонению, левая часть равенства соответствует второму закону Ньютона. Дифференциальное уравнение (3.83) имеет решение

$$q = q_0 \cos \omega t, \quad (3.84)$$

где q_0 — амплитуда колебаний, $\omega = \sqrt{k/m}$ — циклическая частота колебаний. Потенциальная энергия определяется из соотношения

$$V = - \int_0^q F dq = kq^2/2,$$

что при $V_0 = 0$ согласуется с (3.82). Учитывая значение ω для V , получим

$$V = m\omega^2 q^2/2. \quad (3.85)$$

Уравнение Шредингера (3.51) для одномерного гармонического осциллятора принимает вид

$$\frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W - \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 \right) \psi = 0. \quad (3.86)$$

Способы отыскания решений, имеющих физический смысл, можно найти в книгах А. С. Давыдова «Квантовая механика» (М., Наука, 1973), А. Зоммерфельда «Строение атома и спектры», т. 2 (М., ГИТТЛ, 1956). Воспользуемся конечным результатом. Решения, имеющие физический смысл, получаются при условии

$$\boxed{W = \hbar\omega(v + 1/2),} \\ v = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (3.87)$$

которое определяет допустимые значения полной энергии гармонического осциллятора. Собственные функции для нижних энергетических состояний имеют вид

$$\begin{aligned} v = 0, \quad \psi_0 &= (\alpha/\pi)^{1/4} \exp(-\alpha q^2/2); \\ v = 1, \quad \psi_1 &= 2^{-1/2} (\alpha/\pi)^{1/4} \sqrt{\alpha} q \times \\ &\quad \times \exp(-\alpha q^2/2); \quad (3.88) \\ v = 2, \quad \psi_2 &= 6^{-1/2} (\alpha/\pi)^{1/4} (4\alpha q^2 - \\ &\quad - 2) \exp(-\alpha q^2/2), \end{aligned}$$

где $\alpha = m\omega/\hbar$.

В общем виде решения уравнения (3.86) могут быть представлены с помощью полиномов Эрмита

$$\psi_v = 2^{-v/2} (v!)^{-1/2} (\alpha/\pi)^{1/4} \times \\ \times \exp(-\alpha q^2/2) H_v(\sqrt{\alpha} q). \quad (3.89)$$

Полиномы Эрмита $H_v(\sqrt{\alpha}q)$ могут быть найдены по формуле

$$H_v(\xi) = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} e^{-\xi^2},$$

$$(\xi = \sqrt{\alpha}q). \quad (3.90)$$

На рис. 3.21 представлены зависимость потенциальной энергии от q , разрешенные уровни энергии и несколько волновых функций.

Отметим некоторые характерные особенности. В отличие от классического у квантового гармонического осциллятора минимальная энергия не равна нулю. Она составляет $W_0 = \hbar\omega/2$ и не может быть отобрана у гармонического осциллятора. Все разрешенные уровни энергии разделены одинаковыми энергетическими промежутками $\Delta W = \hbar\omega$. Волновые функции имеют ненулевые значения за пределами области, в которой разрешено движение классического осциллятора.

Если бы минимальная энергия гармонического осциллятора была равна нулю, то это было бы нарушением соотношения неопределенностей Гейзенберга, поскольку величинам $q = 0$ и $p = 0$ соответствовали бы $\Delta q = \Delta p = 0$. Определим действительные значения $\Delta q = \Delta x$ и Δp для уровня энергии $W_0 = \hbar\omega/2$. В классической точке возврата имеем $V = W$, таким образом, из (3.85) и (3.87) получим при $v = 0$ $q_{\max}^2 = (\Delta q/2)^2 = \hbar/m\omega$, т. е. $\Delta q = 2\sqrt{\hbar/m\omega}$.

Из соотношения $p_{\max}^2 = (\Delta p/2)^2 = 2mW_0 = \hbar m\omega$ найдем $\Delta p = 2\sqrt{\hbar m\omega}$ и в результате $\Delta p \Delta q = 4\hbar \sim \hbar$. Если учесть, что волновые функции имеют ненулевые значения за пределами области, ограничивающей движение классического гармонического осциллятора, то приходим к выводу, что и в этом случае выполняется соотношение неопределенностей Гейзенберга.

Гармонический осциллятор имеет большое значение в квантовой механике. Модель его будет неоднократно использоваться в дальнейшем, в частности, при анализе колебательных спектров молекул и при объяснении лэмбовского сдвига атомных энергетических уровней.

3.3.3. Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер (туннельный эффект)

В предыдущем примере, где рассматривался гармонический осциллятор, мы видели, что волновые функции имеют отличные от нуля значения и в тех областях пространства, куда частица не может проникать согласно законам классической механики. Это явление — следствие того, что частицам присущи волновые свойства. Такое поведение волновых функций приводит к интересному эффекту, который называется туннельным. Аналог *туннельного эффекта* известен в оптике. Заключается он в том, что световые волны способны проходить через «запрещенную» для них область пространства, если эта область имеет протяженность порядка λ — длины световой волны. Оптический эксперимент по наблюдению аналога туннельного эффекта проводится следующим образом (рис. 3.22). Световая волна испытывает полное внутреннее отражение на грани призмы AB , находящейся в воздухе. Ниже, на расстоянии l , находится среда с показателем преломления $n_2 \approx n_1 > 1$. Полное внутреннее отражение наблюдается, если $l \gg \lambda$. Если же $l \sim \lambda$, то волна частично проникает в среду с показателем преломления n_2 . Этот эксперимент показывает, что в случае полного внутреннего отражения на грани AB электромагнитная волна в воздухе затухает не мгновенно, а на некотором расстоянии порядка λ . При наличии второй среды с показателем преломления $n_2 > 1$ волна способна распространяться в ней.

Нечто подобное оказывается возможным и для волн де Бройля. Для конкрет-

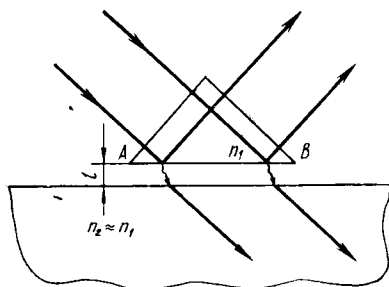


Рис. 3.22

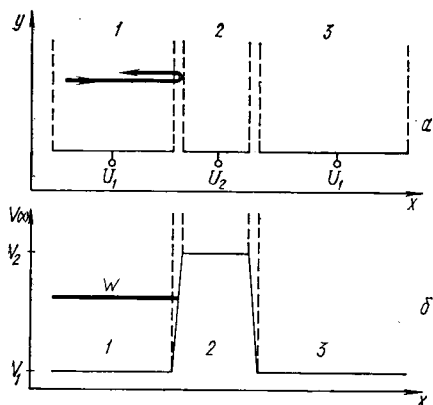


Рис. 3.23

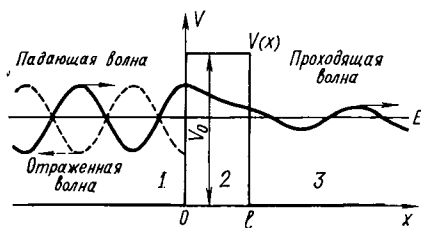


Рис. 3.24

ности будем говорить об электронах. Рассмотрим ситуацию, представленную на рис. 3.23. При помощи электродов в виде сеток (рис. 3.23, а) в некоторой области пространства создано распределение потенциала, показанное на рис. 3.23, б. Если энергия электрона $W < V_2$, то он, согласно законам классической механики, при своем движении отражается от границы раздела областей 1 и 2. Этот случай уже рассматривался (гл. 2). Если размеры области 2 являются макроскопическими, то проникновение электрона из области 1 в область 3 через потенциальный барьер (область 2) оказывается невозможным. Иное дело, если толщина потенциального барьера сравнительно невелика. Рассмотрим решение уравнения Шредингера для несколько упрощенной ситуации, когда потенциальный барьер имеет прямоугольную форму (рис. 3.24). Уравнения Шредингера для областей 1, 2 и 3 имеют вид

$$\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2} W \psi_1 = 0, \quad (3.91)$$

$$\psi_2'' - \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - W) \psi_2 = 0, \quad (3.91a)$$

$$\psi_3'' + \frac{2m}{\hbar^2} W \psi_3 = 0. \quad (3.91б)$$

Запишем решения этих уравнений:

$$\psi_1 = A_1 \exp(-ik_1 x) + B_1 \exp(ik_1 x), \quad (3.92)$$

$$\psi_2 = A_2 \exp(-\kappa x) + B_2 \exp(\kappa x), \quad (3.92a)$$

$$\psi_3 = A_3 \exp(-ik_3 x) + B_3 \exp(ik_3 x), \quad (3.92б)$$

где $k_1^2 = k_3^2 = 2mW/\hbar^2$, $\kappa^2 = 2m(V_0 - W)/\hbar^2$.

В рассматриваемом случае электрон движется слева направо. Этому соответствует волна де Бройля, распространяющаяся в положительном направлении оси x . С учетом временной части волновой функции для волны падающей и прошедшей получим

$$\psi_1(x, t) = B_1 \exp[-i(\omega t - kx)], \quad (3.93)$$

$$\psi_3(x, t) = B_3 \exp[-i(\omega t - kx)], \quad (3.93a)$$

где $k = k_1 = k_3$, $\omega = W/\hbar$. $A_1 = A_3 = 0$, так как мы рассматриваем падающую и прошедшую волны. Понятно, что амплитуда прошедшей волны будет меньше, чем амплитуда падающей, т. е. $B_3 < B_1$. Это следует из закона сохранения: часть падающей волны отражается, часть — проходит. Поэтому часть падающих на барьер электронов отразится от него, а часть пройдет. Поскольку волновая функция должна быть непрерывной, то, во-первых, ψ_2 должна убывать внутри барьера при изменении x от 0 до l , во-вторых, ее амплитуда при этом должна изменяться от B_1 до B_3 . На этом основании полагаем $B_2 = 0$, $A_2 = B_1$ и для ψ_2 получаем соотношение

$$\psi_2(x) = B_1 \exp(-\kappa x), \quad \psi_2(0) = B_1, \\ \psi_2(l) = B_1 \exp(-\kappa l) = B_3. \quad (3.94)$$

Подобно тому как в оптике оценивается прозрачность среды либо светофильтра, оценим прозрачность потенциального барьера. Коэффициент прозрачности D — это отношение интенсивностей, т. е. квадратов модулей амплитуд, волн падающей и прошедшей, таким образом, на основании (3.94) имеем

$$D = |B_3|^2 / |B_1|^2 = \exp(-2\kappa l). \quad (3.95)$$

Учитывая значение κ в (3.92a), получим

$$D = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - W)} l\right]. \quad (3.96)$$

Для доказательства справедливости левой части равенства (3.95) рассмотрим плотность тока, соответствующего падающей и прошедшей волнам. Воспользуемся формулой (3.62) и подставим в нее для падающей волны $B_1 \exp(ikx)$, а для прошедшей — $B_3 \exp(ikx)$. В результате вычислений получим $\vec{j}_{\text{пад}} = e\vec{v} |B_1|^2$, $\vec{j}_{\text{пр}} = e\vec{v} |B_3|^2$, где $\vec{v}$ — скорость движения электронов. Для коэффициента прозрачности D потенциального барьера имеем

$$D = |\vec{j}_{\text{пр}}| / |\vec{j}_{\text{пад}}| = |B_3|^2 / |B_1|^2.$$

Рассмотрим более подробно те допущения, при выполнении которых справедлива правая часть формулы (3.95). Будем исходить из условия непрерывности волновых функций (3.92) и их производных в точках $x = 0$ и $x = l$. Для точки $x = 0$

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2, \quad (1)$$

$$ik(B_1 - A_1) = \kappa(B_2 - A_2), \quad (2)$$

а для точки $x = l$

$$A_2 \exp(-\kappa l) + B_2 \exp(\kappa l) = B_3 \exp(-ikl), \quad (3)$$

$$\kappa [A_2 \exp(-\kappa l) - B_2 \exp(\kappa l)] = ikB_3 \exp(-ikl). \quad (4)$$

В этих соотношениях учтено, что $A_3 = 0$, т. е. прошедшая волна распространяется в положительном направлении оси x , а встречная волна справа от потенциального барьера отсутствует.

Из уравнений (1) и (2) получим

$$B_1 = \frac{\kappa + ik}{2ik} B_2 - \frac{\kappa - ik}{2ik} A_2,$$

а из уравнений (3) и (4)

$$A_2 = \frac{\kappa + ik}{2\kappa} B_3 e^{(\kappa - ik)l},$$

$$B_2 = \frac{\kappa - ik}{2\kappa} e^{-(\kappa + ik)l}.$$

Полагая $\kappa l \gg 1$, считаем $B_2 \approx 0$, и тогда для B_1 и $|B_1|^2$ имеем

$$B_1 = \frac{\kappa^2 + k^2}{-4ik\kappa} B_3 \exp[(\kappa - ik)l],$$

$$|B_1|^2 = \frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{16k^2\kappa^2} |B_3|^2 \exp(2\kappa l).$$

Отсюда следует

$$D = \frac{16k^2\kappa^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} \exp(-2\kappa l) \approx$$

$$\approx \exp\left[-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - W)}\right].$$

Формулу (3.96) можно обобщить на случай потенциального барьера произвольной формы (рис. 3.25). В этом случае барьер разбивают на ряд узких прямоугольных барьеров с шириной

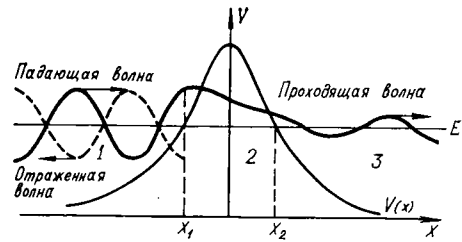


Рис. 3.25

Δx_i , для каждого из которых справедлива формула

$$D_i = \exp\left[-\frac{2\Delta x_i}{\hbar} \sqrt{2m(V_i - W)}\right].$$

Прозрачность барьера в целом равна произведению коэффициентов прозрачности для отдельных узких барьеров, т. е.

$$D = D_1 D_2 \dots D_i \dots D_n =$$

$$= \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sum_i \Delta x_i \sqrt{2m(V_i - W)}\right].$$

Переходя к интегрированию вместо суммирования в показателе экспоненты, получим

$$D = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(V(x) - W)} dx\right], \quad (3.97)$$

где x_1 и x_2 — пределы интегрирования — соответствуют точкам $V(x_1) = V(x_2) = W$. Туннельный эффект лежит в основе некоторых физических явлений, которые не удалось объяснить в рамках представлений классической физики. К их числу относятся возникновение контактной разности потенциалов, альфа-распад атомных ядер, автоэлектронная или холодная эмиссия из металлов и некоторые другие явления.

Рассмотрим подробнее явление автоэлектронной эмиссии, т. е. испускание электронов металлом при низкой (комнатной) температуре под действием электрического поля. Согласно современным представлениям, металл можно рассматривать как кристаллическую решетку из положительных ионов, погру-

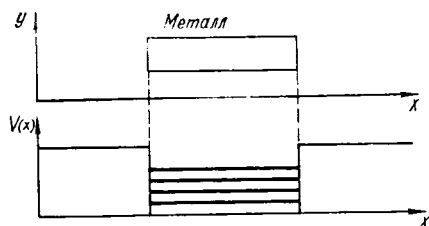


Рис. 3.26

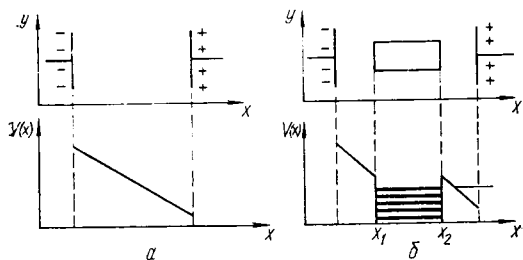


Рис. 3.27

женную в электронный газ (или электронную жидкость) (см. гл. 10). Для наших целей достаточно рассмотреть для металла одномерную модель в виде прямоугольной потенциальной ямы, заполненной электронами. На рис. 3.26 показаны уровни энергии электронов, находящихся в металле. Согласно модели, чтобы вырвать электрон из металла, необходимо затратить определенную энергию. Иная ситуация возникает в том случае, когда металл помещен в электрическое поле. На рис. 3.27 представле-

на зависимость потенциальной энергии электрона от координаты x для двух случаев при наличии металла (рис. 3.27, б) и без него (рис. 3.27, а). На границе металла x_2 для электронов образуется потенциальный барьер, который электроны могут преодолевать за счет туннельного эффекта. В этом случае нет необходимости в затратах дополнительной энергии на вырывание электрона.

Таким образом, эффект Рамзауэра, эксперименты по дифракции электронов, атомов и молекул, существование туннельного эффекта для электронов и α -частиц — все это убедительно доказывает, что электрону, как и другим частицам, присущи волновые свойства. Данное обстоятельство приводит, во-первых, к соотношению неопределенностей Гейзенберга, во-вторых, к квантованию энергетических уровней, т. е. к дискретному спектру собственных значений энергии, когда движение частицы пространственно ограничено. Можно ожидать квантования энергии электрона, принадлежащего какому-либо атому, так как в этом случае его движение ограничено в пространстве. В следующей главе рассмотрим эксперименты, доказывающие существование у атома дискретных уровней, и эксперименты, которые позволили установить форму потенциальной ямы, ограничивающей движение принадлежащего атому электрона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АТОМОВ. ТЕОРИЯ БОРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

В предыдущих главах рассматривалось в основном взаимодействие частиц с макроскопическими объектами. Между тем, значительный практический и теоретический интерес представ-

ляет вопрос о строении частиц и характере взаимодействия их друг с другом.

В начале нашего века было известно, что атомы представляют собой сложные частицы, в состав которых входят элект-

роны. Были выдвинуты предположения о строении атома. Одна из первых моделей атома была предложена Дж. Дж. Томсоном (1901). Согласно этой модели, простейший атом представляет собой равномерное сферическое распределение положительного заряда с одним электроном в центре. Для более сложных атомов предполагалось, что электроны размещаются внутри положительного заряда по сферическим поверхностям, concentричным границе атома.

Наряду с моделью Томсона существовала *планетарная модель атома*. Первые высказывания о планетарной модели атома были сделаны Кельвином и Х. Нагаока (Япония) в 1903 г. Согласно этой модели положительный заряд располагался в центре атома, а электроны — по кольцу вокруг него. Обе модели являлись, по существу, качественными моделями, обе испытывали трудности при объяснении устойчивости атома.

Для решения вопроса о том, какая модель соответствует действительности, необходим был эксперимент. Ответ на этот вопрос дали опыты Резерфорда (1911).

§ 4.1. ОПЫТЫ РЕЗЕРФОРДА

В *опытах Резерфорда* исследовалось рассеяние α -частиц атомами. Узкий пучок α -частиц, выделенный при помощи диафрагм, направлялся на металлическую фольгу. В этом отношении опыты подобны опытам Томсона и Тартаковского. Но в качестве снарядов Резерфорд использовал тяжелые α -частицы, масса которых примерно на три порядка превышает массу электронов, а заряд положительный и вдвое превышает заряд электрона.

С целью более подробного анализа опытов Резерфорда рассмотрим закономерности движения α -частицы в поле ядра, полагая, что выполняется закон Кулона. Согласно законам классической механики траектория α -частицы представляет собой гиперболу, в фокусе x_0 которой находится ядро атома (рис. 4.1). Полуоси гиперболы a и b обозначены на рисунке. Расстояние от начала координат до точки x_0 обозначим через ε , а расстояние от ядра (x_0) до вершины (x_1)

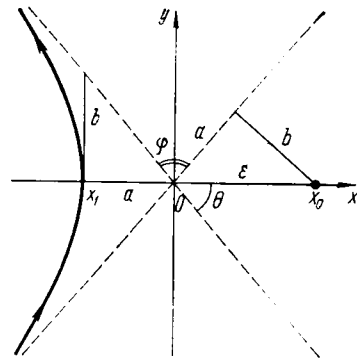


Рис. 4.1

гиперболы — q . Согласно введенным обозначениям запишем соотношения между ними

$$\varepsilon = b/\sin \theta, \quad (4.1)$$

$$q = b(1/\operatorname{tg} \theta + 1/\sin \theta),$$

$$q/b = (1 + \cos \theta)/\sin \theta. \quad (4.2)$$

На основании законов сохранения момента импульса и энергии справедливы следующие равенства:

$$mv_0 b = mv_1 q, \quad (4.3)$$

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 q}, \quad (4.4)$$

где v_0 и v_1 скорости α -частицы вдали от ядра и в точке x_1 , m — масса α -частицы, заряд ее $+2e$, заряд атома $+Ze$. Перепишем равенства (4.3) и (4.4) в виде

$$v_1/v_0 = b/q, \quad (4.5)$$

$$1 = v_1^2/v_0^2 + 2K/q, \quad (4.6)$$

где $K = \frac{Ze^2}{2\pi\varepsilon_0 mv_0^2}$. Величина K при одинаковых условиях эксперимента является константой. Подставляя в (4.6) вместо v_1/v_0 его значение из (4.5) с учетом (4.2), найдем

$$2\frac{K}{q} = \frac{2\cos \theta}{1 + \cos \theta}. \quad (4.7)$$

Вновь учитывая (4.2) из уравнения (4.7), получим

$$b = K \operatorname{tg} \theta \quad (4.8)$$

или, принимая во внимание, что $\varphi/2 + \theta = \pi/2$

$$b = K \operatorname{ctg} \varphi/2. \quad (4.8a)$$

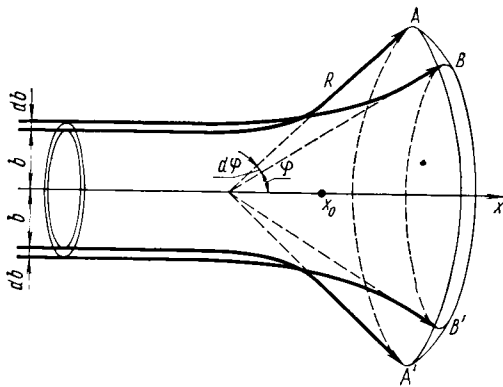


Рис. 4.2

Формулу (4.8) можно получить другим путем, который не требует знания геометрических параметров гиперболической траектории. Запишем законы сохранения энергии и момента импульса в дифференциальной форме для полярной системы координат

$$\frac{m}{2} (r^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = W = \text{const}, \quad (1)$$

$$-mr^2\ddot{\varphi} = m v_0 b = \text{const}, \quad (2)$$

где r — расстояние от ядра атома до α -частицы. Знак минус в левой части формулы (2) связан с выбором начала отсчета для угла φ : приближение α -частицы к ядру соответствует уменьшению φ . Вводя новую переменную $\rho = 1/r$ и учитывая, что

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{1}{\rho} \right) \frac{d\varphi}{dt} = v_0 b \frac{d\rho}{d\varphi},$$

приводим уравнение (1) к виду

$$\left(\frac{d\rho}{d\varphi} \right)^2 = \frac{2W}{m(v_0 b)^2} - \frac{2K}{b^2} \rho - \rho^2.$$

Продифференцировав последнее уравнение по φ , получим

$$\frac{d^2 \rho}{d\varphi^2} + \rho = -\frac{K}{b^2}.$$

Общее решение данного уравнения имеет вид

$$\rho = -K/b^2 + A \cos \varphi + B \sin \varphi. \quad (3)$$

Из граничных условий $r \rightarrow \infty$ при $\varphi \rightarrow \pi$ получим $A = K/b^2$, поскольку при $\varphi \rightarrow \pi$ имеем $r \cdot \sin \varphi \rightarrow b$, то $B = 1/b$ и уравнение (3) примет вид

$$\frac{b^2}{r \cdot \sin \varphi} = -K \operatorname{ctg} \varphi/2 + b.$$

Полагая для рассеянной α -частицы $r \rightarrow \infty$, найдем

$$b = K \operatorname{ctg} \varphi/2,$$

что совпадает с (4.8). Заметим, что в последнем уравнении φ — угол отклонения рассе-

янной α -частицы от первоначального направления.

Формулу (4.8) можно было бы непосредственно использовать для анализа экспериментальных данных, если бы удалось каким-либо образом определить величину b — прицельное расстояние. Однако независимого способа определения величины b не существует. По этой причине необходимо рассмотреть закономерности рассеяния пучка α -частиц, для которых в сформированном диафрагмами пучке значения b различны. На рис. 4.2 представлен пучок α -частиц, которые рассеиваются ядром, находящимся в точке x_0 . Из всего пучка выделяем цилиндрический слой радиуса b с толщиной db . После рассеяния под углами в пределах от φ до $\varphi + d\varphi$ α -частицы, первоначально заключенные в указанном цилиндрическом слое, будут распространяться в телесном угле $d\Omega$, который ограничен двумя коническими поверхностями с углами при вершине 2φ и $2(\varphi + d\varphi)$. Величина телесного угла $d\Omega$ определится из отношения площади кольца $ABA'B'$ на сферической поверхности радиуса R к квадрату радиуса, т. е.

$$d\Omega = \frac{dS}{R^2} = \frac{2\pi R^2 \sin \varphi d\varphi}{R^2} = 2\pi \sin \varphi d\varphi. \quad (4.9)$$

Наша задача заключается в том, чтобы определить связь между углом φ и числом dn α -частиц, рассеянных в телесный угол $d\Omega$. Обозначим через n число α -частиц в исходном пучке, пролетающих через единицу площади сечения пучка за единицу времени. Тогда число частиц dn в цилиндрическом слое с толщиной db составит

$$dn = 2\pi b n db. \quad (4.10)$$

Учитывая, что согласно (4.8) $db = -\frac{K d\varphi}{2 \sin^2 \varphi/2}$, получим

$$dn = -\pi n K^2 \frac{\cos \varphi/2}{\sin^3 \varphi/2} d\varphi. \quad (4.11)$$

В формуле (4.11) знак минус появился в связи с тем, что увеличению b соответствует уменьшение φ . Чтобы определить число рассеянных α -частиц, приходящееся на единицу телесного угла, вычис-

лим отношение $dn/d\Omega$ из формул (4.9) и (4.11). В результате получим формулу

$$\boxed{\frac{dn}{d\Omega} \sin^4 \varphi / 2 = \text{const},} \quad (4.12)$$

которая называется *формулой Резерфорда*. Константа, входящая в правую часть формулы (4.12), $\frac{nK^2}{4} = \frac{n}{4} \left(\frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0 m v_0^2} \right)^2$.

Параметры n , m , v_0 характеризуют пучок α -частиц и могут быть определены непосредственно из экспериментов с этим пучком. Подсчет числа α -частиц, рассеянных той или иной металлической фольгой, позволяет найти значение произведения в левой части формулы (4.12). Отсюда можно получить следующую формулу для Z :

$$Z^2 = \frac{4}{n} \left(\frac{2\pi\epsilon_0 m v_0^2}{e^2} \right)^2 \sin^4 \varphi / 2 \frac{dn}{d\Omega}. \quad (4.13)$$

Этим способом были найдены заряды ядер для меди, серебра и платины, оказавшиеся соответственно равными 29,3; 46,3; 77,3. Полученные значения вполне удовлетворительно совпадают с порядковыми номерами 29, 47 и 78 данных элементов в таблице Менделеева. Таким образом было доказано, что порядковый номер элемента равен заряду ядра атома. В этом заключается один из важных результатов, полученных в опытах Резерфорда.

Другой важный результат заключается в оценке размеров ядер. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Из формул (4.7) и (4.8) получим

$$q = K + \sqrt{K^2 + b^2}. \quad (4.14)$$

Величина q равна минимальному расстоянию между α -частицей и ядром. Уменьшение b приводит к уменьшению q , которое достигает наименьших значений при $b = 0$, т. е. при $\varphi = \pi$,

$$q_{\min} = 2K = \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 m v_0^2} \quad (4.15)$$

и зависит от кинетической энергии α -частиц. При достижении $q_{\min}$ α -частица должна рассеиваться на угол $\varphi = \pi$, т. е. должна отскакивать от металлической фольги. Такой результат возможен, если для расстояний $\sim q_{\min}$

остается справедливым закон Кулона. В опытах Резерфорда случаи рассеивания α -частиц на угол $\sim \pi$ действительно наблюдались. Оценки $q_{\min}$ по формуле (4.15) дали $q_{\min} \sim 10^{-13}$ см, что значительно меньше размеров атомов (10^{-8} см). Если бы положительный заряд атома в соответствии с моделью Томсона имел размеры $\sim 10^{-8}$ см, то на меньших расстояниях уже нарушался бы закон Кулона. Это обстоятельство привело бы к нарушению формулы (4.12) при

$$q \approx b \approx 10^{-9} \text{ см} \approx K \cdot 10^4, \\ \text{т. е. при } \varphi > 10^{-4} \text{ рад.}$$

Наглядное представление о соотношении размеров атома и атомного ядра можно получить, если сопоставить атом с полем стадиона, а атомное ядро — с маковым зерном.

Опыты Резерфорда сыграли решающую роль в формировании представлений о структуре и строении атома. Благодаря им было установлено, что положительный заряд сконцентрирован в весьма малой области атома, называемой ядром атома. Заряд ядра в единицах $+e$ равен числу электронов в атоме и совпадает с порядковым номером элемента в таблице Менделеева. Практически вся масса атома сосредоточена в его ядре.

§ 4.2. ОПЫТЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОТЕНЦИАЛОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ

В предыдущей главе, где рассматривались волновые свойства частиц, было установлено, что полная энергия электрона может приобретать некоторые дискретные значения, если электрон находится в потенциальной яме. Теперь можно сделать вывод, что атом состоит из ядра малых размеров и электронов. Обладая положительным зарядом, ядро создает для электронов потенциальную яму. Таким образом, можно ожидать, что электроны атома могут иметь не произвольную энергию, а некоторые вполне определенные ее значения, которые должны образовать дискретный спектр значений энергии. Этот вывод уже получил косвенное подтверждение при знакомстве с формулой Планка.

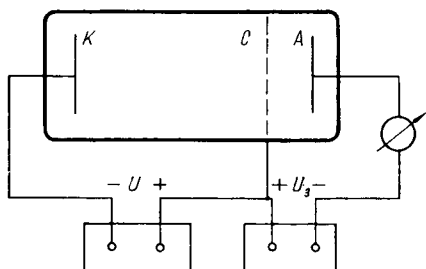


Рис. 4.3

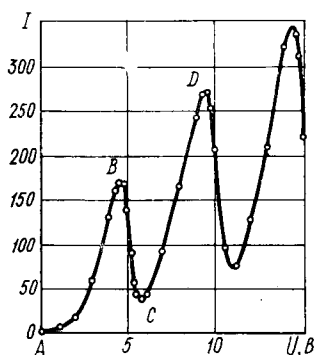


Рис. 4.4

Действительно, при выводе формулы Планка пришлось допустить, что атомы вещества, для которых использовалась модель осциллятора, могут поглощать энергию вполне определенными порциями.

Непосредственные указания на квантование уровней энергии электронов в атоме были получены в *опытах Франка и Герца* (1913). Схема опыта представлена на рис. 4.3. Из трехэлектродной трубки удалялся воздух, трубка заполнялась парами ртути. Между катодом K и сеткой C прикладывалась ускоряющая разность потенциалов U . Между сеткой C и анодом A прикладывалась небольшая, порядка 0,1 В задерживающая разность потенциалов U_s . Исследовалась зависимость анодного тока I от ускоряющего напряжения U . Результат исследований представлен на рис. 4.4. Пока ускоряющее напряжение не достигло 4,9 В, электроны упруго сталкиваются с атомами ртути и не теряют своей кинетической энергии в результате соударений, так как масса атома ртути на пять порядков больше массы электрона. Кинетическая энергия

электронов достаточна для преодоления задерживающего потенциала.

С увеличением U растет анодный ток. Это соответствует участку AB на рис. 4.4. Когда кинетическая энергия электрона достигает 4,9 эВ, их столкновения с атомами ртути становятся неупругими. Порция энергии в 4,9 эВ передается атому ртути, а энергия электрона уменьшается на ту же величину. Такой процесс происходит непосредственно перед сеткой, как только ускоряющее напряжение достигает величины 4,9 В. Электрон теряет всю запасенную кинетическую энергию, не может преодолеть задерживающей разности потенциалов U_s , и ток падает. Участок BC на рис. 4.4 соответствует ситуации, когда электроны вблизи сетки неупруго сталкиваются с атомами ртути, затем вновь ускоряются полем U , но не успевают приобрести достаточной энергии для преодоления задерживающего потенциала U_s . Дальнейшее повышение потенциала U приводит к более быстрому увеличению энергии электронов. Зона, в которой происходят неупругие соударения, смещается ближе к катоду. За счет этого электрон, потерявший энергию, успевает при движении к сетке вновь приобрести энергию, достаточную для преодоления U_s , ток вновь возрастает. Это соответствует участку CD на рис. 4.4. Когда ускоряющий потенциал достигает 9,8 В, зона первого неупругого соударения располагается посередине между сеткой и катодом. Затем, непосредственно перед сеткой, электрон вновь приобретает энергию 4,9 эВ и вторично сталкивается неупруго с атомами ртути. Ток вновь начинает падать.

Эти опыты показали, что энергия 4,9 эВ является как раз той порцией энергии, которая может быть воспринята атомом ртути. Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что у атома ртути есть, как минимум, два энергетических состояния: невозбужденное, называемое основным, и первое возбужденное энергетическое состояние, удаленное от основного на 4,9 эВ. В дальнейшем убедимся, что у атома ртути имеются и другие, более высокие возбужденные энергетические состояния.

В тех случаях, когда энергия электрона больше, чем энергия, необходимая для перевода атома в одно из возбужденных состояний, могут совершаться неупругие соударения, при которых атому передается не вся энергия, а лишь часть ее. Зная начальную и конечную энергию электрона, т. е. его энергию до и после неупругого соударения, можно вычислить положение возбужденных уровней энергии атома. Опыты такого характера были проведены с атомами гелия. Принцип работы экспериментальной установки поясняет рис. 4.5. Объем V заполняется гелием. Электронная пушка G является источником электронов определенной энергии. Электроны, рассеянные атомами гелия под углом θ , попадают в анализатор энергии электронов A . В установке предусмотрена возможность изменения угла θ и возможность измерения числа электронов, рассеянных под углом θ . Таким образом, установка позволяла исследовать энергетический спектр рассеянных электронов. Максимальную энергию имели электроны, испытавшие упругое столкновение, чем больше была энергия, переданная атомам, тем меньшую энергию имели рассеянные электроны.

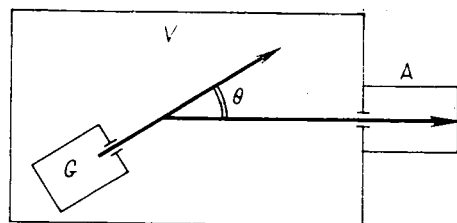


Рис. 4.5

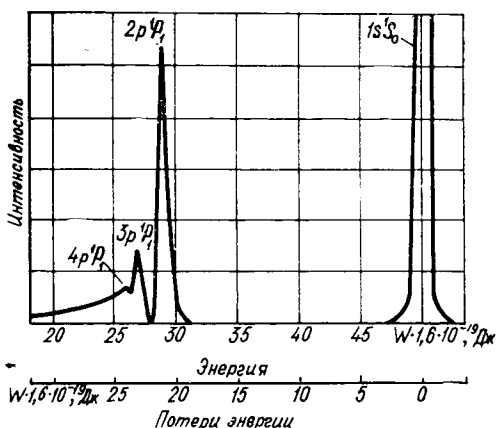


Рис. 4.6

На графике (рис. 4.6) по горизонтали отложено значение энергии, переданной от электрона атому гелия, по вертикали — количество рассеянных электронов, т. е. ток. Пик при нулевых потерях (упругое рассеяние) представляет, по существу, распределение электронов по энергии в падающем пучке. Положение остальных пиков по энергетической шкале указывает на расположение возбужденных энергетических состояний у атомов гелия. Этот опыт подтверждает основной вывод, полученный в опытах Франка и Герца: атомы имеют дискретный энергетический спектр возбужденных состояний.

Поскольку в падающем электронном пучке электроны имеют не строго фиксированное значение энергии, а значения, заключенные в некотором энергетическом интервале ΔW , то это накладывает ограничения на разрешающую способность этого метода. Фактически на диаграмме (рис. 4.6) видны три пика, соответствующие возбужденным состоя-

ниям, а затем сплошной спектр. В данном случае сплошной спектр получился из-за невысокой разрешающей способности экспериментальной установки. Истинно сплошной спектр энергетических состояний должен возникать для свободных электронов. Если за счет столкновения с быстрым электроном атом теряет принадлежавший ему электрон, то это можно рассматривать как переход электрона атома в свободное состояние со сплошным энергетическим спектром. При таком процессе различные уровни энергии сплошного спектра соответствуют тому, что вполне определенная часть затраченной энергии, равная потенциалу ионизации, пошла на работу, связанную с отрывом электрона от атома, а остальная часть на то, чтобы сообщить некоторую кинетическую энергию электрону. На рис. 4.7 схематически показано расположение энергетических уровней атома. Стрелка 1 соответствует переходу атома из основного состояния в первое возбужденное. При этом затраченная энергия по шкале W равна расстоянию от основного до первого возбуж-

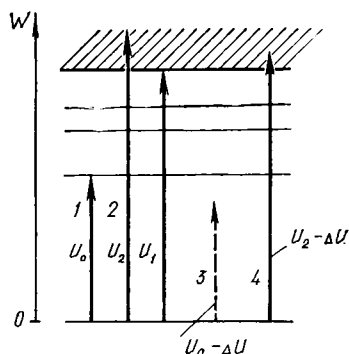


Рис. 4.7

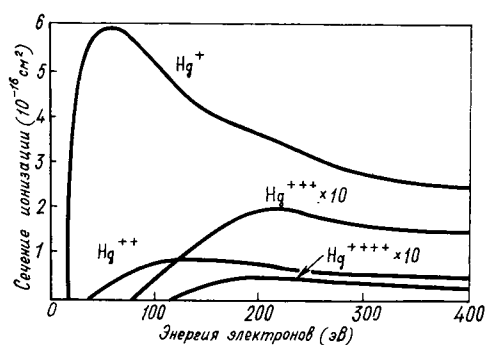


Рис. 4.8

денного состояния. Переход, показанный стрелкой 3, осуществиться не может, так как у атома нет возбужденного состояния с соответствующим значением энергии. Стрелкой 2 показан переход из основного состояния в состояние со сплошным энергетическим спектром, которому соответствует штриховка на рис. 4.7. В результате такого перехода появляется ион атома и свободный электрон с кинетической энергией, равной разности $U_2 - U_1$, где U_1 — потенциал ионизации. Стрелкой 4 показан переход, который возможен, как и переход 2. Кинетическая энергия электрона в этом случае будет равна $e(U_2 - \Delta U - U_1)$.

Таким образом, при постепенном увеличении энергии eU электронов, сталкивающихся с атомами, наблюдаются упругие соударения до тех пор, пока $U < U_0$. В дальнейшем соударения становятся неупругими, и атом может переходить в одно из возбужденных состояний. Затем, когда $U > U_1$, происходит ионизация атома, появляются ионы и свободные электроны. Дальнейшее уве-

личение энергии электронов приводит к повторной ионизации, появляются свободные электроны за счет многократной ионизации атомов. На рис. 4.8 представлена вероятность появления ионов ртути в зависимости от энергии электронов, сталкивающихся с атомами и ионами. Отчетливо видно, что для появления ионов заданного заряда необходимо, чтобы энергия электронов превышала некоторое определенное значение — потенциал ионизации. Рассмотренные процессы возбуждения и ионизации атомов имеют характерные черты, общие для всех атомов. Существуют дискретные энергетические уровни атомов. Обычно уровни сгущаются к границе, соответствующей потенциалу ионизации. Выше потенциала ионизации лежит сплошной энергетический спектр. Расположение дискретных уровней и их распределение специфично для каждого сорта атомов.

§ 4.3. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ

Опытным путем Франк и Герц установили, что электроны способны передавать порцию энергии в 4,9 эВ атомам ртути. Атом или, точнее, его электронная оболочка переходит в возбужденное состояние. Возникает естественный вопрос о дальнейшей судьбе возбужденного атома. Ответ на этот вопрос был получен в том же опыте Франка и Герца. Оказалось, что как только энергия электронов достигает 4,9 эВ, и атомы ртути возбуждаются за счет неупругих соударений с ними, возникает свечение атомов ртути. Свечение отсутствует, пока энергия электронов не достигает 4,9 эВ. Испускаемые атомами ртути кванты света имеют энергию как раз 4,9 эВ, т. е. в результате испускания кванта света атом ртути должен полностью потерять свою энергию возбуждения, которую приобрел за счет неупругого столкновения с электроном. Таким образом, весь процесс совершается в два этапа: сначала электрон за счет неупругого соударения переводит атом в возбужденное состояние, а затем атом отдает запасенную энергию в виде кванта света, а сам возвращается, в соответствии с законом сохранения энергии,

в основное состояние. Иными словами, атом поглощает энергию при переходе из основного состояния в возбужденное, квант света атом испускает при переходе из возбужденного состояния в основное.

В общем случае, переходы могут происходить между двумя возбужденными состояниями. Переход с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением энергии, а обратный переход — потерей энергии. Те переходы, в которых принимает участие основное состояние, называются резонансными. В частности, кванты света 4,9 эВ, излучаемые атомами ртути, соответствуют резонансной линии ртути 253,7 нм. Из сказанного ясно, что совокупность спектральных линий, испускаемых атомом, зависит от относительного расположения энергетических уровней атома. Исследование спектров испускания атомов дает богатую и ценную информацию о расположении энергетических атомных уровней.

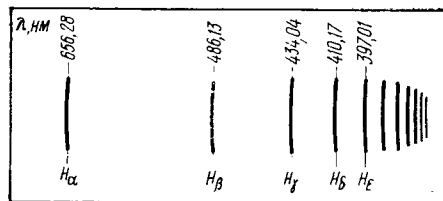
Наиболее простыми закономерностями характеризуются спектры излучения самого простого атома — атома водорода. В его спектре исследователями были обнаружены совокупности спектральных линий, которые получили название *спектральных серий*. Обычно серии называют по именам ученых, исследовавших их. Исторически первой была исследована *серия Бальмера* (1885)

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots, \quad (4.16)$$

где $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, λ — длина волны в сантиметрах, $\tilde{\nu}$ — волновое число, R — *постоянная Ридберга* ($R = 109678 \text{ см}^{-1}$). Эта серия наиболее доступна для исследований, т. к. ее линии расположены в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра (рис. 4.9). Позже были обнаружены и исследованы серии в ультрафиолетовой (вакуумный ультрафиолет) и инфракрасной областях спектра

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4 \dots \text{Лайман, 1906,} \quad (4.17)$$

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6 \dots \text{Пашен, 1908,} \quad (4.18)$$



Серия Бальмера водорода, н

Рис. 4.9

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7 \dots \text{Брэкетт, 1922,} \quad (4.19)$$

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 6, 7, 8 \dots \text{Пфунд, 1924,} \quad (4.20)$$

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 7, 8, 9 \dots \text{Хемфри, 1953.} \quad (4.21)$$

Первая линия каждой серии соответствует минимальному значению n и имеет минимальную частоту. По мере увеличения n линии каждой спектральной серии сгущаются, частота их возрастает. Границе каждой серии соответствует $n \rightarrow \infty$. С коротковолновой стороны к границе каждой спектральной серии примыкает сплошной спектр. Интенсивность сплошного спектра максимальна у самой границы серии, а затем постепенно падает до нуля.

Обобщенная формула Бальмера для различных спектральных серий водорода имеет вид

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

$$m = 1, 2, 3 \dots, \quad n = m+1, m+2, \dots$$

(4.22)

Число m сохраняет постоянное значение в пределах одной серии и изменяется при переходе от одной серии к другой.

Из анализа формул (4.16—4.21) следует *комбинационный принцип Ридберга—Ритца*. Поясним его сущность на примере. Пусть в (4.17) (серия Лаймана) $n = 3$, а в (4.18) (серия Пашена) — $n = 5$, суммируя полученные частоты, получим частоту спектральной линии из серии Лаймана для $n = 5$. Таким образом, комбинируя частоты линий одних серий, можно определить частоты спектральных линий из других серий.

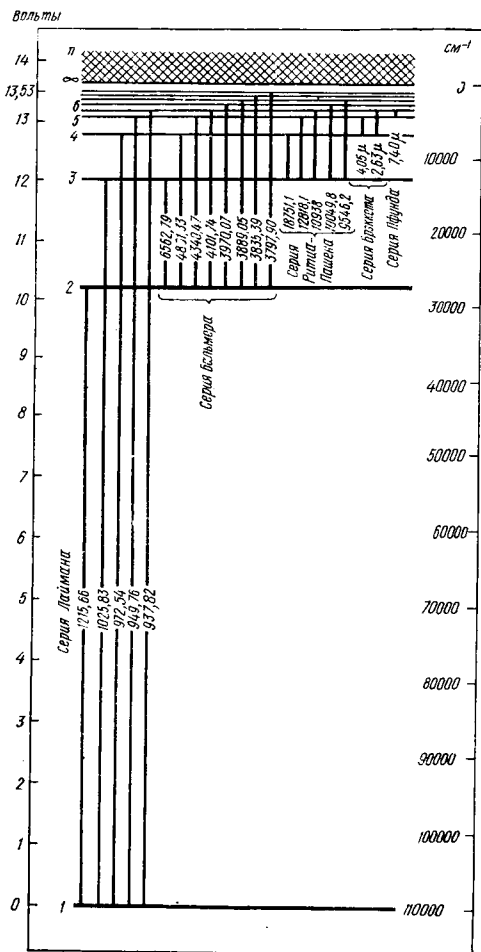


Рис. 4.10

Формулу (4.22) можно записать в виде

$$\tilde{\nu} = T(m) - T(n), \quad (4.23)$$

где $T(m) = R/m^2$, $T(n) = R/n^2$. Величины $T(m)$, $T(n)$ называются *термами*. Отметим сразу, что в этот термин будет позже, при более детальном анализе спектров, вкладываться иное содержание, т. е. понятие термина окажется неоднозначным.

Займемся выяснением физического смысла понятия терм, которое может быть определено на основании формулы (4.23). Учитывая, что $h\nu = h\tilde{\nu}c$, представим (4.23) в виде

$$h\nu = hc T(m) - hc T(n) = hcR (1/m^2 - 1/n^2). \quad (4.24)$$

Из (4.24) следует, что разность термов определяет энергию излучаемого кванта или, согласно закону сохранения энергии, разность энергий атома до и после испускания кванта света. Таким образом, с точностью до множителя hc и некоторой аддитивной постоянной, терм определяет запас энергии атома. Выбор аддитивной постоянной определяется началом отсчета энергии. Таким образом, можно считать, что числовое значение терма определяет положение энергетического уровня атома. Воспользуемся теперь сведениями, изложенными в предыдущем параграфе. Как было сказано, по мере увеличения энергии наблюдается сгущение энергетических уровней. Это свойство в общих чертах характерно для всех атомов. В нашем случае для атома водорода расстояние между соседними термами уменьшается с увеличением числа n , так как $T(n) = R/n^2$. По этой причине большие значения n должны соответствовать более высоким уровням энергии. В результате получаем схему расположения энергетических уровней, представленную на рис. 4.10. Эта схема позволяет объяснить возникновение серий, комбинационный принцип Ридберга—Ритца. Вертикальными линиями показаны переходы, в результате которых возникают спектральные линии серий Лаймана, Бальмера, Пашена, Брэккетта и Пфунда. Согласно этой схеме к границе каждой серии должен примыкать сплошной спектр, что и наблюдается при проведении экспериментов. Граница серии соответствует такой энергии электрона, превышение которой ведет к ионизации атома водорода. Таким образом, терм — это глубина залегания (см^{-1}) энергетического уровня, отсчитанная от границы ионизации. В § 6.2 будет дано еще одно определение термина.

В заключение отметим основной вывод, который понадобится в дальнейшем. Кванты света возникают при переходе атома из высокого энергетического состояния в более низкое. Энергия кванта равна энергии, потерянной атомом в результате такого перехода. Исследование оптических спектров атомов дает богатую информацию о расположении атомных уровней энергии.

Отметим, что сделанный вывод полностью согласуется с общим утверждением Планка, согласно которому поглощение и испускание электромагнитного излучения совершается порциями $h\nu$.

Перед исследователями вставала задача построения такой модели атома, которая смогла бы объяснить закономерности в оптических спектрах. Естественно, построение модели следовало начинать для простейшего атома — атома водорода.

§ 4.4. МОДЕЛЬ БОРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

Модель Бора — первая успешная модель для атома водорода, сыгравшая исключительно важную роль в развитии представлений о строении атомов. Даже необычно смелая гипотеза де Бройля, имевшая большое значение для развития квантовой механики, обязана своим возникновением *модели Бора для атома водорода*.

В настоящее время модель Бора потеряла свое научное значение, однако ее необходимо изучить, чтобы был понятен переход к более строгим, но и более абстрактным понятиям квантовой механики. Кроме того, ряд понятий, встречающихся в квантовой механике, возник в процессе развития модели Бора.

В поисках удовлетворительной модели атома водорода физикам необходимо было направлять свои усилия на создание такой модели, которая учитывала бы постоянную Планка и квантовый характер излучения.

В 1912 г. Дж. Никольсон предпринял попытку наложить ограничение на возможные значения момента импульса электрона, вращающегося вокруг ядра. Он считал допустимым такое движение, когда момент M импульса электрона удовлетворяет условию

$$M = n\hbar, \quad (4.25)$$

где n — целое число, $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка. Частота спектральных линий приравнивалась механической частоте.

Модель Никольсона успеха не имела, поскольку не могла объяснить закономерности в спектре водорода. С помощью

модели Бора удалось объяснить закономерности в спектре атома водорода. Кроме того, она позволила предсказать некоторые новые эффекты, не имеющие аналога в классической физике. Модель Бора основана на двух постулатах. Согласно первому, у атома водорода имеются только такие устойчивые орбиты электрона, для которых момент импульса электрона $M = n\hbar$, причем, находясь на устойчивой орбите, электрон не испускает электромагнитного излучения.

Согласно второму постулату Бора, квант света испускается атомом водорода при переходе электрона с одной устойчивой орбиты на другую. Энергия кванта определяется из соотношения

$$h\nu = W_k - W_i, \quad (4.26)$$

где W_k и W_i — полная энергия электрона до и после испускания фотона.

Соотношение (4.26) представляет, по сути, закон сохранения энергии. В связи с этим второй постулат обычно не вызывает недоразумений. Что же касается первого, то здесь ситуация более сложная. Обоснованием справедливости (4.25) могло служить лишь совпадение расчета с экспериментом. Позднее, когда была высказана гипотеза де Бройля, выяснилось, что условие (4.25) эквивалентно требованию, чтобы длина орбиты электрона была равна целому числу волн де Бройля. В самом деле, имеем $M = mvr$, $\lambda = h/mv$, откуда с учетом (4.25) следует $n\lambda = 2\pi r$, т. е. при выполнении (4.25) на орбите электрона укладывается целое число волн де Бройля. В противном случае за счет интерференции волны де Бройля могли бы иметь только нулевую амплитуду, что, как выяснено ранее, эквивалентно отсутствию электрона.

На основании двух постулатов (4.25) и (4.26) была построена первая успешная модель атома водорода. В этой модели расчет был проведен для круговых орбит электрона.

4.4.1. Круговые орбиты

Поскольку масса электрона, вращающегося вокруг ядра, значительно (~ 2000 раз) меньше массы ядра атома водорода, то можно с хорошим прибли-

жением считать ядро неподвижным. Ядро поместим в начало системы координат. Потенциальную энергию электрона на бесконечно большом расстоянии от ядра считаем равной нулю. При этих условиях на расстоянии r электрона от ядра с зарядом $+Ze$ его полная энергия

$$W = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{mv^2}{2}. \quad (4.27)$$

Считаем, что электрон вращается вокруг ядра по круговой орбите. В этом случае кулоновская сила притяжения является центростремительной, для этой силы можно записать выражение

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (4.28)$$

Найдем из выражения (4.28) значение mv^2 и, подставив его в (4.27), получим

$$W = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (4.29)$$

Домножив левую и правую части (4.28) на величину mr^3 , получим

$$\frac{Ze^2 mr}{4\pi\epsilon_0} = m^2 v^2 r^2. \quad (4.30)$$

Правая часть равенства (4.30) есть квадрат момента импульса, поэтому на основании (4.25) можем записать

$$n^2 \hbar^2 = Ze^2 mr / 4\pi\epsilon_0. \quad (4.31)$$

Теперь, перемножив соответственно правые и левые части равенств (4.29) и (4.31), получим выражение для энергии электрона, вращающегося вокруг ядра с зарядом $+Ze$,

$$W = -\frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (4.32)$$

Полная энергия электрона зависит от квантового числа n , которое приобретает значения 1, 2, 3, 4 Воспользуемся теперь вторым постулатом Бора (4.26) и для энергии кванта света запишем

$$h\nu = W_k - W_i = \frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right), \quad (4.33)$$

где n_i и n_k — квантовые числа, соответствующие верхнему W_k и нижнему W_i уровням энергии. Формула (4.33) с точностью до обозначений совпадает

с формулой (4.24), которая получена из анализа спектров атома водорода. Из сравнения (4.33) и (4.24) получим формулу для постоянной Ридберга

$$R = \frac{Z^2 \cdot e^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 c}, \quad (4.34)$$

в которой необходимо положить $Z = 1$. Постоянная Ридберга была вычислена из спектроскопических данных $R = 109678 \text{ см}^{-1}$. Теперь появилась возможность вычислить постоянную Ридберга по формуле (4.34), используя значения физических величин, входящих в правую часть формулы (4.34). Вычисленное значение совпало со значением R , определенным спектроскопическим путем.

Это был большой и несомненный успех теории Бора. Теория не только давала обобщенную формулу Бальмера (4.22, 4.24, 4.33), но и позволила независимым путем определить постоянную Ридберга. Мало того, поскольку точность определения R из спектроскопических данных оказалась выше, чем точность для значений e , m , $\hbar$, то появилась возможность уточнить последние, используя спектроскопическое значение R и формулу (4.34).

Теория Бора позволила вычислить радиусы разрешенных орбит. Из формулы (4.31) получим

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2 m} \cdot n^2. \quad (4.35)$$

Для определения минимального радиуса орбиты электрона в атоме водорода положим $Z = 1$, $n = 1$ и получим $r = r_B = 0,0529 \text{ нм}$ — *боровский радиус*, т. е. размеры атома водорода, которые хорошо согласуются с данными кинетической теории газов.

4.4.2. Учет движения ядра

В предыдущем параграфе полагалось, что электрон вращается вокруг покоящегося ядра. Это было бы справедливо при бесконечно большой массе ядра. В действительности система ядро + электрон вращается вокруг общего центра масс (рис. 4.11). Обозначим массы ядра и электрона соответственно M_j и m , их расстояния от центра масс — L и l .

По определению центра масс справедливо равенство

$$M_{\text{я}}L = ml. \quad (4.36)$$

На основании (4.36) запишем

$$\frac{L}{m} = \frac{l}{M_{\text{я}}} = \frac{L+l}{M_{\text{я}}+m}. \quad (4.37)$$

Пусть имеем равенство

$$\frac{a}{A} = \frac{b}{B}.$$

Вводя некоторый коэффициент α , определяемый из условия

$$a = \alpha b, \quad A = \alpha B,$$

можем записать

$$\frac{a}{A} = \frac{\alpha b}{\alpha B} = \frac{b}{B} = \frac{(\alpha+1)b}{(\alpha+1)B} = \frac{a+b}{A+B}.$$

Это доказывает справедливость правой части равенства (4.37).

На основании (4.37) запишем

$$l = \frac{M_{\text{я}}}{M_{\text{я}}+m} (L+l), \quad L = \frac{m}{M_{\text{я}}+m} (L+l). \quad (4.38)$$

В рассматриваемой системе суммарный момент импульса M равен сумме моментов импульсов ядра и электрона, т. е.

$$M = ml^2\omega + M_{\text{я}}L^2\omega, \quad (4.39)$$

где ω — циклическая частота вращения системы вокруг центра масс, так что линейные скорости ядра и электрона равны соответственно ωL и ωl . Учтем условие квантования $M = n\hbar$ и подставив в (4.39) значения l, L из (4.38), получим

$$M = \omega\mu (L+l)^2 = n\hbar, \quad (4.40)$$

где $\mu = \frac{M_{\text{я}}m}{M_{\text{я}}+m}$ — приведенная масса системы ядро + электрон. В предыдущем случае, когда ядро считалось неподвижным, момент импульса с учетом равенства $v = \omega r$

$$M = m\omega r^2. \quad (4.41)$$

Так как $r = L+l$, то (4.40) отличается от (4.41) лишь наличием μ вместо m .

Запишем выражение для кинетической энергии и центростремительной силы через момент импульса.

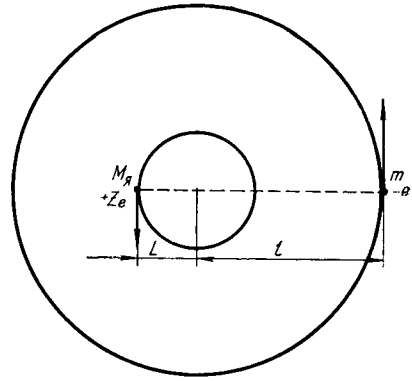


Рис. 4.11

Кинетическая энергия системы, как видно из (4.39), равна $\frac{M\omega}{2}$. Для центростремительной силы получим $\frac{mv^2}{l} = \frac{m(\omega l)^2}{l} = \frac{M\omega}{L+l}$, где учтены соотношения (4.38) и (4.40). Таким образом, вместо (4.27) и (4.28) имеем

$$W = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0(L+l)} + \frac{M\omega}{2}, \quad (4.42)$$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0(L+l)^2} = \frac{M\omega}{(L+l)}. \quad (4.43)$$

В данных выражениях M определяется из правой части равенства (4.40). Если в (4.42) и (4.43) подставить значение M из равенства (4.41), получим соотношения (4.27) и (4.28). Поскольку (4.40) отличается от (4.41) лишь заменой m на μ , то в конечной формуле (4.32), которая получена из (4.27) и (4.28), просто заменим m на μ . Иными словами, вместо (4.32) имеем

$$W = -\frac{Z^2e^4\mu}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (4.44)$$

Обозначим W_∞ и R_∞ — энергию электрона и постоянную Ридберга для случая, когда ядро считалось неподвижным. Величины W и R связаны с W_∞ и R_∞ соотношениями

$$W = W_\infty \frac{M_{\text{я}}}{M_{\text{я}}+m}, \quad R = R_\infty \frac{M_{\text{я}}}{M_{\text{я}}+m}. \quad (4.45)$$

Из этих соотношений следует, что изменение массы ядра при постоянном Z должно приводить к смещению спект-

ральных линий. Такое смещение называют *изотопическим сдвигом*. Дробь $M_{\text{я}}' / (M_{\text{я}} + m)$ тем больше, чем больше $M_{\text{я}}$. Таким образом, увеличение массы ядра должно приводить к смещению спектральных линий в коротковолновую сторону. Этот вывод подтверждает эксперимент. Спектральные линии изотопов водорода — дейтерия (D) и трития (T) — смещены в коротковолновую область относительно спектральных линий протия (H). Смещение линий сравнительно невелико. Записав приближенную формулу для протия и дейтерия $R_{\text{H}} = R_{\infty} \left(1 - \frac{m}{M_{\text{H}}}\right)$, $R_{\text{D}} = R_{\infty} \left(1 - \frac{m}{M_{\text{D}}}\right)$, можем оценить сдвиг спектральных линий для данного случая $\Delta\nu = R_{\text{D}} - R_{\text{H}} = R_{\infty} (m/M_{\text{H}} - m/M_{\text{D}})$.

Значительно больше должен быть сдвиг для таких объектов, как позитроний и мезоатом. В первом случае роль ядра выполняет позитрон, имеющий такую же массу, как и электрон. Поэтому в формуле (4.45) нужно полагать для позитрония $M_{\text{я}} = m$.

Приведенная масса позитрония в два раза меньше массы электрона. Значения энергии позитрония вдвое меньше по абсолютной величине соответствующих энергий атома водорода, а радиусы орбит — вдвое больше. Энергия ионизации позитрония вдвое меньше, чем атома водорода, и составляет 6,8 эВ.

Мезоатом представляет собой атом, у которого вместо электрона вокруг ядра вращается μ -мезон — частица, имеющая заряд электрона и массу $\sim 200 m$. Поэтому в формуле (4.45) необходимо вместо m подставить $200 m$.

4.4.3. Эллиптические орбиты

В модели Бора для атома водорода были рассмотрены круговые орбиты электрона и условие квантования для них. Обобщение модели Бора на случай эллиптических орбит и более сложные вопросы пространственного квантования были рассмотрены А. Зоммерфельдом. В связи с этим часто рассматриваемую теорию называют теорией Бора — Зоммерфельда.

Прежде чем перейти к рассмотрению эффектов, возникающих в случае эллиптических орбит, необходимо обобщить условие квантования Бора. После того как была высказана гипотеза де Бройля, стало ясно, что устойчивы лишь такие замкнутые орбиты, длины которых кратны длине волны де Бройля. Пусть L — замкнутая орбита, λ — длина волны де Бройля. Условие квантования можно записать в виде

$$L/\lambda = n, \quad (4.46)$$

где n — целое число. Если в процессе движения по траектории L изменяется длина волны де Бройля, то условие (4.46) необходимо записать в виде

$$\oint \frac{dL}{\lambda} = n. \quad (4.47)$$

В этом случае будут учтены изменения λ в процессе движения электрона по траектории L . Для случая круговой орбиты $dL = r d\varphi$, кроме того, учтем, что согласно гипотезе де Бройля $\lambda = h/p$, и в результате вместо (4.47) получим

$$\oint p dl = \int_0^{2\pi} p r d\varphi = nh. \quad (4.48)$$

Поскольку в случае круговой орбиты $p = \text{const}$, $r = \text{const}$, из (4.48) имеем $pr = n\hbar$ или, учитывая, что $M = pr$, приходим к выражению (4.25). Из приведенных рассуждений ясно, что условия квантования в виде (4.47) и (4.48) являются более общими, чем условие (4.25). Выражения (4.47) и (4.48) предпочтительны в случае движения электрона по эллиптической орбите, так как в процессе движения при постоянной полной энергии будет изменяться расстояние между ядром и электроном, а вследствие этого будут изменяться потенциальная и кинетическая энергии и длина волны де Бройля. Для анализа сложных механических задач удобно использовать обобщенные координаты и обобщенные импульсы. Вообще говоря, декартовы координаты и соответствующие импульсы можно рассматривать как частный случай обобщенных координат и импульсов. Каждой обобщенной координате q_i соответствует обобщенный импульс p_i .

Говорят, что q_i и p_i образуют пару сопряженных переменных. Хорошо известно, что в декартовой системе координат произведение импульса на координату имеет размерность момента импульса. Точно так же для обобщенной системы координат произведение $p_i q_i$ имеет размерность момента импульса. Но размерности p_i и q_i могут быть различными. Если обобщенная координата q_i безразмерная, то p_i имеет размерность момента импульса. С таким примером мы имеем дело в соотношении (4.48), где $q_i = \varphi$, а $p_i = p_r$. Соотношение (4.48), таким образом, можем представить в виде

$$\oint p_i dq_i = n_i h. \quad (4.49)$$

В такой форме условие квантования может быть применено к любой паре сопряженных переменных p_i и q_i . Целое число n_i теперь имеет индекс, так как для различных пар сопряженных переменных p_i и q_i числа n_i могут иметь различные значения.

Выбор обобщенных координат q_i диктуется содержанием физической задачи, обобщенные импульсы p_i , согласно правилам классической механики, определяются из соотношения

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}, \quad (4.50)$$

где T — кинетическая энергия системы.

Для анализа движения электрона по эллипсу выберем в качестве обобщенных координат полярные координаты электрона φ и r . Будем считать, что ядро неподвижно и находится в одном из фокусов эллипса. Для элемента орбиты ds справедливо соотношение

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2. \quad (4.51)$$

Кинетическая энергия электрона

$$T = \frac{m}{2} \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2), \quad (4.52)$$

где $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$, $\dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{dt}$. Используя (4.50) и (4.52) для обобщенных импульсов p_r и p_φ , получим выражения

$$p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \dot{\varphi}, \quad p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m \dot{r}. \quad (4.53)$$

Условие квантования (4.49) для пары сопряженных переменных p_φ и φ принимает вид

$$\oint p_\varphi d\varphi = \oint m r^2 \dot{\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} m v r d\varphi = n_\varphi h. \quad (4.54)$$

Для системы ядро + электрон справедлив закон сохранения момента импульса. Поэтому $M = m v r = \text{const}$ и вместо (4.54) получим выражение

$$M = p_\varphi = n_\varphi \hbar, \quad (4.55)$$

которое совпадает с условием квантования для круговых орбит (4.25). Для второй пары сопряженных переменных p_r и r условие квантования приобретает вид

$$\oint p_r dr = \oint m \dot{r} dr = n_r h, \quad (4.56)$$

где интегрирование необходимо провести от $r_{\min}$ до $r_{\max}$ и снова до $r_{\min}$. В выражении (4.56) удобно сначала перейти от интегрирования по r к интегрированию по φ . Затем нужно найти связь между параметрами эллиптической орбиты и квантовыми числами n_φ и n_r . С этой целью преобразуем подынтегральное выражение в (4.56) следующим образом:

$$m r = m \frac{dr}{d\varphi} \dot{\varphi} = \frac{p_\varphi}{r^2} \cdot \frac{dr}{d\varphi}, \quad (4.56a)$$

где учтено первое из равенств (4.53).

Учитывая, что $dr = \frac{dr}{d\varphi} d\varphi$, выражение (4.56) запишем в виде

$$\oint \frac{p_\varphi}{r^2} \left(\frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi = n_r h. \quad (4.57)$$

Чтобы исключить r и dr из подынтегрального выражения в (4.57), воспользуемся уравнением эллипса в полярных координатах

$$r = \frac{a(1 - \varepsilon^2)}{1 + \varepsilon \cos \varphi}, \quad (4.58)$$

где a — большая полуось эллипса, ε — его эксцентриситет. Напомним, что для эллипса $\varepsilon^2 = 1 - b^2/a^2 < 1$, где b — малая полуось эллипса. Из (4.58) находим производную $\frac{dr}{d\varphi}$, вновь используя (4.58), найдем отношение

$$\frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} = \frac{\varepsilon \sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi}. \quad (4.58a)$$

Подставив данное выражение в (4.57), получим

$$\int_0^{2\pi} \frac{p_\varphi \varepsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = n_r h =$$

$$= p_\varphi \varepsilon^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right) \frac{2\pi}{\varepsilon^2}. \quad (4.59)$$

Вычислим интеграл, входящий в левую часть равенства (4.59).

$$\int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} = - \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon \sin \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d(\varepsilon \cos \varphi) =$$

$$= -2\pi + \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi}.$$

Для вычисления последнего интеграла введем замену переменных

$$\cos \varphi = \frac{1 - x^2}{1 + x^2}, \quad d\varphi = \frac{2dx}{1 + x^2}, \quad x = \operatorname{tg} \varphi/2.$$

После замены получим

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} = \int \frac{2dx}{1 + \varepsilon + (1 - \varepsilon)x^2} =$$

$$= \frac{2\pi}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}.$$

Таким образом,

$$\int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} = 2\pi \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right).$$

Из выражения (4.59), принимая во внимание (4.55), легко можно получить соотношение

$$1 - \varepsilon^2 = n_\varphi^2 / n^2 = b^2 / a^2, \quad (4.60)$$

$$n = n_\varphi + n_r. \quad (4.61)$$

В (4.60) учтено приведенное выше равенство $\varepsilon^2 = 1 - b^2/a^2$. Таким образом, соотношение (4.60) указывает на связь параметров эллиптической орбиты с квантовыми числами n , n_φ и n_r , которые называются соответственно главным, азимутальным и радиальным.

Поскольку три квантовых числа связаны соотношением (4.61), достаточно задать два числа для того, чтобы эллиптическая орбита была задана однозначно. Обратим внимание на то, что круговой орбите соответствует одна степень

свободы электрона (угол φ), а эллиптической — две степени свободы (r и φ). В связи с этим круговая орбита характеризуется одним квантовым числом, а эллиптическая — двумя. Иными словами, появлению дополнительной степени свободы соответствует появление дополнительного квантового числа. Обычно используют квантовые числа n и n_φ . Одно из них, а именно главное квантовое число n , определяет энергию электрона и величину большой полуоси эллипса, а второе — азимутальное квантовое число — определяет эксцентриситет, т. е. степень вытянутости эллипса. Чтобы показать это, вычислим полную энергию W электрона. Для этого сначала определим значения T и V в зависимости от φ .

На основании равенств (4.52) и (4.56a) и первого равенства (4.53) можем записать

$$T = \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} \left[\left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} \right)^2 + 1 \right]. \quad (4.62)$$

Используя соотношение (4.58) и (4.58a), исключим переменную r из выражения (4.62), и получим

$$T = \frac{p_\varphi^2}{ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} \left(\frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right). \quad (4.63)$$

Для потенциальной энергии $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ с учетом (4.58) имеем

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{1}{1 - \varepsilon^2} + \frac{\varepsilon \cdot \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2} \right). \quad (4.64)$$

Полная энергия

$$W = T + V$$

и не зависит от переменной φ . В то же время выражения для T (4.63) и V (4.64) содержат по два слагаемых — одно не зависит, а второе зависит от φ . Поскольку W не должно зависеть от φ , то в сумме $T + V$ приравняем к нулю коэффициент при $\cos \varphi$, т. е.

$$\frac{p_\varphi^2}{ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a (1 - \varepsilon^2)} = 0, \quad (4.65)$$

а полную энергию W приравняем к сумме членов из (4.63) и (4.64), не зависящих от φ , т. е.

$$W = \frac{p_\varphi^2 (1 + \varepsilon^2)}{2ma^2 (1 - \varepsilon^2)^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a (1 - \varepsilon^2)}. \quad (4.66)$$

Из выражения (4.65) получим формулу, определяющую большую полуось эллипса

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2m} \cdot \frac{p_\phi^2}{1 - \epsilon^2} = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2m} \hbar^2 n^2. \quad (4.67)$$

Во второй части равенства (4.67) учтено соотношение (4.60). Используя (4.67) для W , получим выражение

$$W = - \frac{Ze^4m}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (4.68)$$

которое полностью совпадает с выражением (4.32) для круговых орбит электрона. Таким образом, как полная энергия, так и большая полуось эллипса полностью определяются заданием главного квантового числа n и не зависят от азимутального квантового числа n_ϕ . Последнее, согласно (4.60), определяет форму орбиты, ее эксцентриситет. На основании (4.60) малая полуось эллипса определяется из выражения $b/a = n_\phi/n$. Поскольку электрон в своем движении не может пронизывать ядро, то $b > 0$ и, следовательно, $n_\phi > 0$. Согласно определению n справедливо неравенство $n_\phi \leq n$. Отсюда следует, что $n_\phi = 1, 2, 3, \dots, n$. Фиксированному значению n соответствует вполне определенное значение энергии W и n орбит с различным эксцентриситетом — по числу возможных значений n_ϕ . Все указанные орбиты имеют одно и то же значение большой полуоси a и различные значения малой полуоси b . Таким образом, одному уровню энергии соответствует несколько различных физических состояний — несколько орбит. Такой энергетический уровень (или состояние) называют *вырожденным*. *Кратность вырождения* равна числу различных физических состояний (в данном случае орбит), соответствующих одной и той же энергии системы. В частном случае, когда кратность вырождения равна единице, уровень или состояние называют невырожденным. На рис. 4.12 представлены возможные орбиты для случая $n = 3$. Все орбиты имеют одно и то же значение большой полуоси a , им соответствует одна и та же полная энергия, но различные моменты импульса, так как

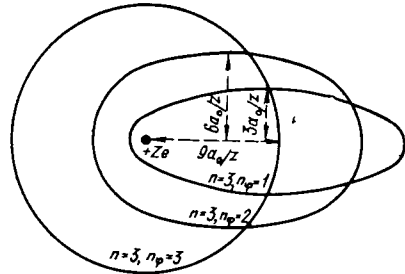


Рис. 4.12

$M = p_\phi = n_\phi \hbar$. Азимутальное число приобретает значения $n_\phi = 1, 2, 3$. Уровень энергии с $n = 3$ трехкратно вырожден.

4.4.4. Пространственное квантование

В предыдущем параграфе при рассмотрении эллиптических орбит подчеркивалось, что увеличение числа степеней свободы физической системы ведет к увеличению количества квантовых чисел. При одной степени свободы в случае круговых орбит состояние физической системы определялось одним числом n . В случае эллиптических орбит число степеней свободы возросло до двух. Чтобы однозначно задать состояние физической системы ядро + электрон, необходимы теперь два квантовых числа — n и n_ϕ . Однако как круговая, так и эллиптическая орбиты были плоскими. По аналогии можно ожидать, что в случае перехода к неплоским пространственным орбитам должно появиться третье квантовое число.

Для системы с тремя степенями свободы нужно ввести три обобщенных координаты q_i . В связи с этим появятся три пары сопряженных переменных p_i и q_i . Для них нужно записать три условия квантования в виде (4.49), что влечет за собой появление трех квантовых чисел.

Прежде чем приступить к рассмотрению понятия неплоской орбиты, покажем, что с механическим моментом M электрона, вращающегося вокруг ядра, связан магнитный момент μ . Действительно, если орбиту, по которой вращается электрон, рассматривать как замкнутый контур с током, то такой контур должен иметь определенный магнитный момент. Ток I равен заряду, протекающему

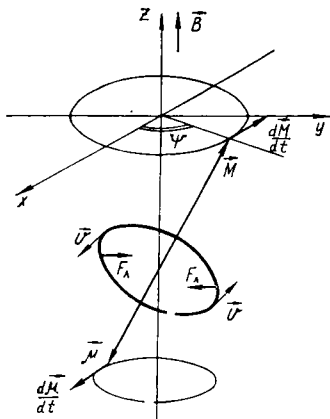


Рис. 4.13

щему по контуру за единицу времени, т. е.

$$I = -e\bar{v}/l,$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость движения электрона, l — длина орбиты. Поскольку $l/\bar{v} = T$, где T — период обращения, то $I = -e/T$. Магнитный момент найдем из соотношения

$$\mu = IS = -eS/T,$$

где S — площадь орбиты. Как для круговой, так и для эллиптической орбиты имеем

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} r^2 d\varphi = \frac{1}{2} \int_0^T r^2 \dot{\varphi} dt = \\ &= \frac{1}{2m} \int_0^T p_{\varphi} dt = T \frac{p_{\varphi}}{2m}. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Отсюда получаем

$$\mu = -\frac{e}{2m} p_{\varphi} = -\frac{e}{2m} M. \quad (4.70)$$

На основании (4.70) можно записать отношение магнитного момента μ к механическому

$$\frac{\mu}{M} = -\frac{e}{2m}, \quad (4.71)$$

которое называется *гиромагнитным отношением*. По-видимому, правильнее было бы это отношение называть «магнитогирическим», так как взято отношение магнитного момента к механическому, а не наоборот. Знак «минус» в (4.71)

появился из-за отрицательного заряда электрона, он говорит о том, что векторы $\vec{\mu}$ и $\vec{M}$ направлены в противоположные стороны

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{M}. \quad (4.72)$$

Возможные значения механического момента определяются как $M = \hbar n_{\varphi}$. Учитывая это для магнитного момента, получим

$$\mu = -\frac{e\hbar}{2m} n_{\varphi}. \quad (4.73)$$

Магнитный момент оказывается кратным величине, которая называется *магнетонном Бора*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}. \quad (4.74)$$

Наша задача заключается в том, чтобы рассмотреть возможные проекции вектора $\vec{M}$ на физически выделенное направление. Это направление может быть задано при помощи некоторого физического фактора, например, с помощью исчезающе малого магнитного поля $\vec{B}$. Рассмотрим круговую орбиту электрона в таком поле. Пусть вектор $\vec{B}$ ориентирован вдоль оси z (рис. 4.13). За счет действия сил Лоренца появится момент сил $\vec{K}$. Под действием момента сил $\vec{K}$ момент импульса $\vec{M}$ будет прецессировать вокруг оси z

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{K}. \quad (4.75)$$

За счет этого электрон будет двигаться по сложной пространственной траектории. Если потребовать, чтобы длина замкнутой траектории такого рода была кратна целому числу длин волн де Бройля, то окажется разрешенным такое движение, при котором проекция M_z вектора $\vec{M}$ на ось z кратна $\hbar$, т. е.

$$M_z = m\hbar, \quad (4.76)$$

где m — магнитное квантовое число. Поскольку максимальная и минимальная проекции соответственно равны $\pm M$

и $-M$, то квантовое число m принимает значения

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n_\Phi, \quad (4.77)$$

т. е. всего $2n_\Phi + 1$ значений.

Сложной пространственной траектории можно поставить в соответствие волну де Бройля, которая совершает, во-первых, круговое движение вокруг оси z и, во-вторых, колебательное движение вдоль оси z . Круговому движению волн де Бройля вокруг оси z должен соответствовать момент количества движения, направленный вдоль z и кратный $\hbar$. Поэтому приходим к соотношению (4.76).

С формальной точки зрения при введении трех пар сопряженных переменных два квантовых условия имеют такой же вид и такое же физическое содержание, как в предыдущем случае два квантовых условия (4.54), (4.56) для эллиптических орбит. Третье квантовое условие (при $\vec{B} = 0$) имеет вид

$$\oint M_z d\psi = mh, \quad (4.78)$$

где угол отсчитывается, как показано на рис. 4.13. Условие (4.78) приводит к выражению (4.76) для проекции углового момента на физически выделенное направление. На рис. 4.14 приведены схематические диаграммы, на которых показана возможная ориентация моментов импульса $\vec{M}$ различной величины по отношению к физически выделенному направлению.

Экспериментальное подтверждение справедливости сделанных выводов было получено в опытах Штерна и Герлаха. В этих опытах использовалось пространственно неоднородное магнитное поле. Если в пространственно неоднородном магнитном поле находится атом, обладающий магнитным моментом, то на атом будет действовать сила, которая определяется по формуле

$$\vec{F} = (\vec{\mu} \text{ grad}) \vec{B}, \quad (4.79)$$

или в развернутом виде

$$\begin{aligned} F_x &= \mu_x \frac{\partial B_x}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial x} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial x}, \\ F_y &= \mu_x \frac{\partial B_x}{\partial y} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial y}, \\ F_z &= \mu_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial z} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \end{aligned} \quad (4.80)$$

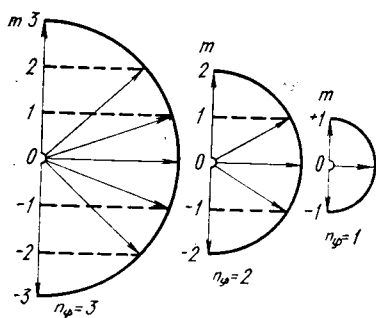


Рис. 4.14

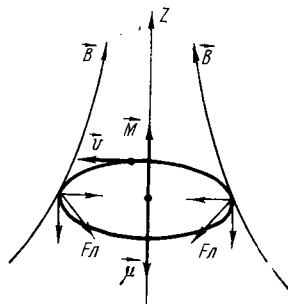


Рис. 4.15

Рассмотрим случай, когда в (4.80) все частные производные равны нулю, кроме $\frac{\partial B_z}{\partial z} \neq 0$. Тогда получим

$$F = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (4.81)$$

На рис. 4.15 показана круговая орбита электрона для атома в неоднородном магнитном поле. Силы Лоренца направлены по нормали к магнитным силовым линиям. За счет составляющих сил, параллельных оси z , будет происходить смещение всего атома вдоль оси z .

Схема опыта Штерна и Герлаха представлена на рис. 4.16. Пучок атомов, выделенный диафрагмами BB' , проходит через пространственно неоднородное магнитное поле. Неоднородность поля создается за счет специальной формы полюсов электромагнита. При выключенном магнитном поле на регистрирующей фотопластинке P появляется узкая полоска — след от узкого пучка атомов. При включенном поле на атомы, обладающие магнитным моментом, будет действовать сила. Если проекция μ_z может принимать произвольные значения за счет хаотической ориентации магнит-

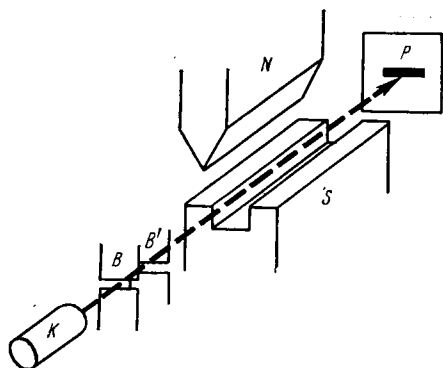


Рис. 4.16

ных моментов, то на фотопластинке вместо узкой полоски должна появиться широкая размытая полоса. Если же μ_z может принимать дискретный ряд значений, то на регистрирующей фотопластинке P узкая полоска должна расщепиться на несколько узких полосок, число которых равно возможному числу значений μ_z .

В опытах Штерна и Герлаха наблюдалось расщепление полоски на несколько полосок. Они убедительно показали, что существует *пространственное квантование* для магнитного момента μ . Поскольку магнитный момент μ однозначно связан с механическим (4.70), (4.71), то, следовательно, в опытах Штерна и Герлаха доказано существование пространственного квантования и для механического момента.

Таким образом, теорией Бора — Зоммерфельда было предсказано явление пространственного квантования. Оно получило экспериментальное подтверждение в опытах Штерна и Герлаха, что следует расценивать как успех теории. Значение рассмотренного явления особенно велико в связи с тем, что оно существенным образом изменяет представления, сложившиеся при изучении законов классической механики.

В дальнейшем еще вернемся к рассмотрению результатов опытов Штерна и Герлаха, полученных для некоторых атомов.

4.4.5. Кризис теории Бора

С момента своего возникновения теория Бора столкнулась со значительными трудностями. Постулат Бора о существо-

вании устойчивых электронных орбит противоречил законам классической электродинамики. Согласно этим законам всякая заряженная частица, у которой вектор скорости не является постоянной величиной, должна испускать электромагнитное излучение. Электрон, вращающийся по орбите вокруг ядра, должен терять энергию за счет испускания электромагнитных волн и в конце-концов упасть на ядро. Бор постулировал устойчивость некоторых орбит, но физические причины устойчивости им не были указаны.

Согласно требованиям первого постулата Бора, никакие другие орбиты, кроме разрешенных, у атома не могли существовать. С этой точки зрения процесс перехода электрона с одной орбиты на другую невозможно описать в рамках теории Бора. Из поля зрения теории Бора выпадают те процессы, которые связаны с существованием электрона между двумя орбитами в период поглощения и испускания квантов света.

Серьезные трудности возникали при попытках вычисления интенсивностей спектральных линий и их поляризации. Неудачей окончились попытки построения модели для атома гелия — одного из наиболее простых атомов.

По теории Бора из-за движения электрона по круговой орбите основному состоянию атома водорода соответствует момент импульса $M = \hbar$. В дальнейшем увидим, что этот момент, называемый орбитальным, равен нулю, что противоречит теории Бора.

Теория Бора представляет собой искусственное сочетание классических представлений об электроны с квантовыми условиями. По высказыванию одного из специалистов по истории и методологии науки, «атом Бора был абсолютно иррациональным и абсурдным с точки зрения как ньютоновской механики, так и максвелловской электродинамики... Был изобретен математический формализм, лишь «описывающий» атомные состояния и переходы, но по самой своей сути не пригодный для описания самих реальных процессов, например, процессов переходов».*

* См.: Холтон Дж. Тематический анализ науки. — М.: Прогресс, 1981, с. 174.

Несмотря на указанные недостатки, теория Бора сыграла положительную роль в развитии науки. Она способствовала ломке старых и выработке новых физических представлений. Анализ особенностей теории Бора явился первоначальным толчком для разработки и формулировки де Бройлем его знаменитой гипотезы.

В более строгой, последовательной и

абстрактной квантовой механике сохранились такие понятия, как пространственное квантование, орбитальный момент и некоторые другие, впервые появившиеся в теории Бора — Зоммерфельда. Знакомство с теорией Бора — Зоммерфельда несомненно полезно, так как помогает освоить новые понятия, встречающиеся в квантовой механике.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА О СТРОЕНИИ АТОМОВ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ

Современные представления о строении атомов основаны на результатах применения уравнения Шредингера к атомным системам. С уравнением Шредингера мы познакомились в гл. 3. Как известно, оно представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Простейшие задачи, рассмотренные в гл. 3, показали, что в случаях, когда движение электрона ограничено потенциальной ямой, получаем дискретный спектр собственных значений энергии.

Напомним, что из уравнения Шредингера и условия ортонормировки волновые функции определяются неоднозначно, а с точностью до фазового множителя. Пусть с учетом условия ортонормировки найдено решение уравнения Шредингера — ψ . Тогда $e^{-i\varphi} \psi$ — также решение уравнения Шредингера. Множитель $e^{-i\varphi}$ называется фазовым.

Применение уравнения Шредингера к такой задаче, как атом водорода, имеет особое значение. Это одна из немногих задач, для которых уравнение Шредингера может быть решено точно. Сопоставление результатов решения с экспериментом позволяет оценить степень соответствия теории реальному объекту.

§ 5.1. ТЕОРИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

Сразу же необходимо сделать оговорку. Считаем заряд ядра равным $+Ze$. В зависимости от значения Z результаты расчета могут быть применены к атому водорода или другим, водородоподобным ионам, содержащим один электрон. Для конкретности будем говорить об атоме водорода. Ядро атома считаем неподвижным и расположенным в начале координат. Потенциальная энергия электрона в поле ядра $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, и уравнение Шредингера принимает вид

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0, \quad (5.1)$$

где m_0 — масса электрона.

Успех решения дифференциального уравнения в частных производных во многом зависит от удачного выбора системы координат. В данном случае уравнение (5.1) целесообразно решать в сферической системе координат, так как рассматриваемая задача характеризуется сферической симметрией. В связи с этим используем сферическую систему координат и соответствующее представление оператора Лапласа (см. гл. 3).

Уравнение Шредингера (5.1) принимает вид

$$\left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}\right) \psi + K^2 \psi = 0, \quad (5.2)$$

где $K^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)$. K зависит только от координаты r и не зависит от θ и φ .

Решение уравнения Шредингера (5.2) будем искать в виде произведения двух функций

$$\psi = R(r) Y(\theta, \varphi), \quad (5.3)$$

где $R(r)$ называется радиальной частью волновой функции, или просто радиальной функцией, так как зависит только от координаты r и не зависит от θ и φ . Функция $Y(\theta, \varphi)$ зависит от угловых координат θ и φ и не зависит от r . Она называется сферической, а иногда шаровой функцией. Подставим значение ψ (5.3) в уравнение (5.2) и получим

$$Y(\theta, \varphi) \Delta_r R(r) + \frac{R(r)}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) + K^2 R(r) Y(\theta, \varphi) = 0. \quad (5.4)$$

В уравнении (5.4) учтено, что дифференциальный оператор Δ_r действует только на радиальную функцию, а оператор $\Delta_{\theta, \varphi}$ — на сферическую функцию. Поскольку нас интересуют решения, не равные тождественно нулю, то мы можем разделить левую и правую части уравнения (5.4) на произведение функций $R(r) Y(\theta, \varphi)$. В результате получим

$$\frac{\Delta_r R(r)}{R(r)} + \frac{1}{r^2} \frac{\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)} + K^2 = 0. \quad (5.5)$$

Данное уравнение запишем теперь в удобном для нас виде. Для этого слева от знака равенства запишем члены, зависящие только от r , а справа — только от θ и φ . Уравнение примет вид

$$r^2 \frac{\Delta_r R(r)}{R(r)} + r^2 K^2 = - \frac{\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)} = \lambda. \quad (5.6)$$

Переменная r может принимать произвольные значения $0 \leq r < \infty$, в то время как θ и φ остаются неизменными, и наоборот. Это возможно по той причине, что r , θ , φ — независимые переменные. При любых значениях перемен-

ных должен выполняться знак равенства. Это возможно лишь в том случае, если обе части уравнения, одна из которых зависит только от r , а другая — только от θ и φ , равны некоторой постоянной, которая в (5.6) обозначена через λ . На основании (5.6) можем вместо (5.5) записать два дифференциальных уравнения:

$$\Delta_r R(r) + \left(K^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right) R(r) = 0, \quad (5.7)$$

$$\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0. \quad (5.8)$$

В связи с этим постоянная λ называется *постоянной разделения*. Уравнение для радиальной части (5.7) содержит только одну переменную, а уравнение (5.8) — две переменные θ и φ . Для разделения переменных θ и φ воспользуемся тем же приемом, что и при разделении радиальной и угловых переменных. Представим функцию $Y(\theta, \varphi)$ в виде произведения

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

учтем выражение для $\Delta_{\theta, \varphi}$ (см. гл. 3), и тогда уравнение (5.8) примет вид

$$\left(\Delta_{\theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) + \lambda \Theta(\theta) \times \\ \times \Phi(\varphi) = 0. \quad (5.9)$$

Как и в предыдущем случае, нас интересуют решения, не равные тождественно нулю. Поэтому разделим уравнение на произведение $\Theta(\theta) \Phi(\varphi)$. Учитывая, что дифференциальные операторы в уравнении (5.9) действуют каждый на «свою» функцию, получим

$$\sin^2 \theta \frac{\Delta_{\theta} \Theta(\theta)}{\Theta(\theta)} + \lambda \sin^2 \theta = \\ = - \frac{1}{\Phi(\varphi)} \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = m^2, \quad (5.10)$$

где m^2 — постоянная. В уравнении (5.10) выделены 2 части, зависящие одна только от θ , а другая — только от φ . Поскольку θ и φ — независимые переменные, то указанные части равны некоторой константе, которая обозначена как m^2 . На основании (5.10) запишем два дифференциальных уравнения:

$$\Delta_{\theta} \Theta(\theta) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta}\right) \Theta(\theta) = 0, \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0, \quad (5.12)$$

каждое из которых содержит одну независимую переменную θ и φ соответственно. В данном случае m^2 также является постоянной разделением.

Таким образом, удачный выбор сферической системы координат позволил сделать существенный шаг вперед на пути к решению дифференциального уравнения (5.1). Из дифференциального уравнения второго порядка в частных производных (5.1) получены три дифференциальных уравнения второго порядка — (5.7), (5.11) и (5.12), каждое из которых содержит лишь по одной независимой переменной r , θ и φ соответственно. Решение полученных уравнений удобно начать с самого простого (5.12). Его решение имеет вид

$$\Phi(\varphi) = C e^{im\varphi}, \quad (5.13)$$

где C — постоянная. Функция $\Phi(\varphi)$, согласно требованиям, налагаемым на волновую функцию, должна быть однозначной, т. е. $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$. Отсюда получим

$$C e^{im\varphi} = C e^{im(\varphi+2\pi)} = C e^{im\varphi} e^{i2\pi m}.$$

Из требования однозначности вытекает, что $e^{i2\pi m} = 1$, или $e^{i2\pi m} = \cos m2\pi + i \sin m2\pi = 1$. Функция $\Phi(\varphi)$ будет однозначной, если константа m принимает значения

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (5.14)$$

Значение константы C может быть определено из условия нормировки $\int \Psi^* \Psi \times dV = 1$. Учитывая, что $dV = r^2 \sin \theta \times d\theta dr d\varphi$ (см. гл. 3), интеграл нормировки можем записать в виде

$$\int_0^\infty R^*(r) R(r) r^2 dr \int_0^\pi \Theta^*(\theta) \Theta(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi) \Phi(\varphi) d\varphi = 1. \quad (5.15)$$

В выражении (5.15) первый интеграл равен вероятности обнаружить электрон в интервале $0 \leq r < \infty$. Поскольку эта вероятность равна достоверности, то можем записать

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (5.16)$$

Рассуждая аналогичным образом, получим такой же результат для двух других интегралов

$$\int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = 1, \quad (5.17)$$

$$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1. \quad (5.18)$$

Подставив в выражение (5.18) значение $\Phi(\varphi)$ из (5.13), получим $2\pi |C|^2 = 1$, откуда следует $C = \sqrt{1/2\pi}$. Таким образом (5.13) принимает вид

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi). \quad (5.19)$$

Необходимо обратить внимание на физическое содержание полученного решения (5.19). Если учесть выражение $\Phi(\varphi)$ и ту часть полной волновой функции $\exp\left(-i\frac{W}{\hbar}t\right)$, которая описывает изменения волновой функции с течением времени, то получим выражение

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Wt - m\hbar\varphi)\right] = \exp[-i(\omega t - m\varphi)], \quad (5.20)$$

которое аналогично

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Wt - px)\right] = \exp[-i(\omega t - kx)]. \quad (5.21)$$

Формула (5.21), как известно, описывает распространение волны де Бройля вдоль оси x . Формула (5.20) соответствует волне де Бройля, бегущей вокруг оси z . Если $m > 0$, то волна бежит в направлении, соответствующем увеличению угла φ (рис. 3.17), если $m < 0$ — в противоположном направлении. Случай $m = 0$ соответствует стоячей волне де Бройля. Как мы видели ранее (см. гл. 3), с волной де Бройля (5.21) связан импульс $p = \hbar k$, который тем больше, чем больше волновое число k . Поскольку выражение (5.20) соответствует волне, бегущей вокруг оси z , то константа m определяет проекцию момента импульса на ось z . Как и в случае теории Бора проекция момента импульса на выделенное направление, как выяснится в дальнейшем, кратна $\hbar$.

Рассмотрим решение уравнения (5.11). Учтем значение Δ_θ , введем замену $x = \cos \theta$, $\Theta(\theta) = (1 - x^2)^{m/2} v(x)$ и тогда вместо (5.11) получим

$$(1 - x^2) v'' - 2(|m| + 1) x v' + (\lambda - |m| - m^2) v = 0, \quad (5.22)$$

где v'' и v' — производные от функции $v(x)$ по переменной x .

Введем функцию $y = (x^2 - 1)^l$, где l — целое положительное число. Логарифмируя, а затем дифференцируя y по x , получим дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет функция y

$$(1 - x^2) y' + 2lxy = 0.$$

Дифференцируя это уравнение $(k + 1)$ раз по x и вводя новую функцию $z = \frac{d^k y}{dy^k} = \frac{d^k (x^2 - 1)^l}{dx^k}$, получим уравнение

$$(1 - x^2) z'' - 2(k - l + 1) x z' + (2l - k)(k + 1) z = 0, \quad (5.23)$$

которое совпадает с уравнением (5.22) при выполнении условий

$$v = Cz, \quad |m| + 1 = k - l + 1 \\ \text{и} \quad (2l - k)(k + 1) = \lambda - |m| - m^2, \quad (5.24)$$

где C — константа. Из условий (5.24) следует

$$k = l + |m|, \quad \lambda = l(l + 1). \quad (5.25)$$

Решение для функции $v(x)$ можно представить в виде

$$v(x) = C \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l,$$

откуда следует решение

$$\Theta(\theta) = C(1 - x^2)^{|m|/2} \times \\ \times \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l, \quad x = \cos \theta. \quad (5.26)$$

Полученное решение часто записывают в виде

$$\Theta_l^m(\theta) = C_l^m P_l^m(x) = \bar{P}_l^m, \quad x = \cos \theta, \quad (5.26a)$$

где $P_l^m(x)$ — присоединенный полином Лежандра, C_l^m — нормирующий множитель, $\bar{P}_l^m$ — нормированный полином Лежандра. Нормирующий множитель

и присоединенный полином Лежандра определяются из следующих выражений:

$$C_l^m = \left[\frac{(2l + 1)(l - m)!}{2(l + m)!} \right]^{1/2}, \quad (5.27)$$

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} \left[\frac{(x^2 - 1)^l}{2^l l!} \right]. \quad (5.28)$$

Из выражения (5.28) видно, что $P_l^m(x) = 0$, если $|m| > l$. По этой причине допустимые значения числа m лежат в пределах от $-l$ до l . Следовательно, m принимает значения:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (5.29)$$

Приведем явные выражения для функций $P_l^m(x)$ при $l = 0, 1, 2$:

$$P_0^0(x) = 1, \quad P_1^0(x) = x = \cos \theta, \\ P_1^1(x) = (1 - x^2)^{1/2} = \sin \theta, \\ P_2^0(x) = (3x^2 - 1)/2 = \\ = (3 \cos 2\theta + 1)/4, \quad (5.30) \\ P_2^1(x) = 3(1 - x^2)^{1/2}x = \frac{3}{2} \sin 2\theta, \\ P_2^2(x) = 3(1 - x^2) = \\ = \frac{3}{2}(1 - \cos 2\theta).$$

Перейдем теперь к уравнению (5.7) для радиальной части волновой функции $R(r)$. Это уравнение может быть записано в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R + \\ + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l + 1)}{r^2} \right] R = 0, \quad (5.31)$$

где учтено значение Δ_r и $\lambda = l(l + 1)$. Вводя обозначения

$$A = \frac{2m_0}{\hbar^2} W, \quad B = \frac{m_0 Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \quad (5.32)$$

и выполняя дифференцирование в (5.31), приведем последнее к виду

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l + 1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (5.33)$$

Наиболее интересной является ситуация, когда $W < 0$ и, следовательно, $A < 0$. Это соответствует движению электрона

в потенциальной яме, созданной за счет электростатического поля ядра. Удобно перейти к безразмерной переменной $\rho = \frac{2r}{r_0}$, где $r_0 = (-A)^{-1/2}$. Тогда уравнение (5.33) запишется как

$$R'' + \frac{2}{\rho} R' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0, \quad (5.34)$$

где $R' = \frac{dR}{d\rho}$, $R'' = \frac{d^2R}{d\rho^2}$.

Найдем асимптотическое решение уравнения (5.34) для значений $\rho \gg 1$. При таком условии уравнение (5.34) упрощается и принимает вид $R'' - \frac{1}{4} R = 0$, решение которого может быть представлено как $R = C_1 \exp(-\rho/2) + C_2 \times \exp(\rho/2)$. Поскольку функция R должна иметь конечные значения при $\rho \rightarrow \infty$, то необходимо положить $C_2 = 0$, и решение будет иметь вид $R = C \exp(-\rho/2)$. Чтобы найти решение не только для $\rho \gg 1$, но и для произвольных значений ρ , полагаем, что $C = C(\rho)$, и решение ищем в виде

$$R = C(\rho) \exp(-\rho/2). \quad (5.35)$$

Подставим (5.35) в (5.34), получим уравнение для $C(\rho)$

$$C'' + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) C' + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1 \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] C = 0. \quad (5.36)$$

Искомое решение должно быть таким, чтобы величина C/ρ^2 имела конечные значения при $\rho \rightarrow 0$. Этому требованию могут удовлетворить полиномы вида

$$C(\rho) = \rho^l \sum_{\mu=0}^k b_{\mu} \rho^{\mu}. \quad (5.37)$$

Подставляя (5.37) в (5.36), можно определить, каким требованиям должны удовлетворять коэффициенты b_{μ} в решении (5.37). После подстановки $C(\rho)$ в (5.36) получим многочлен, содержащий члены с различными степенями ρ . Результат может быть представлен в виде

$$\sum_{\mu=0}^k \left\{ b_{\mu+1} [(l+\mu+1)(l+\mu+2) - l(l+1)] - b_{\mu} [(l+\mu+1) - \frac{B}{\sqrt{-A}}] \right\} \rho^{l+\mu+1} = 0. \quad (5.38)$$

Это выражение должно быть равно нулю при любых значениях ρ . Такое требование может быть выполнено только при условии, что множитель при $\rho^{l+\mu+1}$ будет равен нулю. Отсюда получаем формулу, которая связывает коэффициенты $b_{\mu+1}$ и b_{μ} , т. е. рекуррентную формулу

$$b_{\mu+1} = b_{\mu} \frac{(l+\mu+1) - B/\sqrt{-A}}{(l+\mu+1)(l+\mu+2) - l(l+1)}. \quad (5.39)$$

Таким образом, решение уравнения (5.36) может быть представлено в виде (5.37). Функция $C(\rho) \rightarrow \infty$ при $\rho \rightarrow \infty$, однако, решение (5.35) должно быть конечным при больших ρ и, кроме того, $R \rightarrow 0$ при $\rho \rightarrow \infty$. Это требование может быть удовлетворено, если многочлен (5.37) содержит конечное число членов. Это значит, что при некотором $\mu = k$ коэффициенты $b_{k+1}, b_{k+2}, \dots$ должны обращаться в нуль. Отсюда следует, что величина $B/\sqrt{-A}$ должна приобретать, согласно (5.39), значения, определяемые равенством $B/\sqrt{-A} = l + K + 1$. Подставляя в данное выражение величины B и A (5.32), получим значение энергии электрона

$$W = W_n = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{32 \pi^2 e_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (5.40)$$

где $n = k + l + 1$, т. е. $n \geq 1$ — целое число, называемое главным квантовым числом. Собственные значения энергии, полученные в результате решения уравнения Шредингера, совпадают со значениями, которые давала теория Бора. Собственные радиальные функции, как было показано выше, зависят от двух квантовых чисел n и l . Радиальные волновые функции $R_{nl}(r)$ могут быть представлены следующим образом:

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \quad (5.41)$$

где N_{nl} — нормирующий множитель, L_{n+l}^{2l+1} — обобщенный полином Лагерра, $\xi = \frac{2Zr}{na_0}$, $a_0 = \frac{4\pi e_0 \hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — атомная единица длины (боровский радиус). Нормирующий множитель N_{nl} и

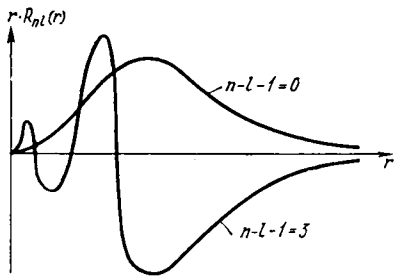


Рис. 5.1

обобщенный полином Лагерра могут быть найдены по следующим формулам:

$$N_{nl} = \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \left[\frac{(n-l-1)!}{(2n)(n+l)!^3} \right]^{1/2}, \quad (5.42)$$

$$L_{n+l}^{2l+1} = \frac{d^{2l+1}}{d\xi^{2l+1}} L_{n+l}(\xi), \quad (5.43)$$

где $L_{n+l}(\xi)$ — полином Лагерра, который определяется формулой

$$L_{n+l}(\xi) = e^{\xi} \frac{d^{n+l}}{d\xi^{n+l}} (e^{-\xi} \xi^{n+l}). \quad (5.44)$$

Приведем явные выражения для функций $R_{nl}(r)$ для $n = 1, 2, 3, Z = 1$. Аргумент r при этом измеряется в единицах a_0 , общий множитель $(Z/a_0)^{3/2}$ опускаем

$$\begin{aligned} R_{10} &= 2e^{-r}, \\ R_{20} &= 2^{-1/2}e^{-r/2}(1 - r/2), \\ R_{21} &= (2\sqrt{6})^{-1}e^{-r/2}r, \\ R_{30} &= 2(3\sqrt{3})^{-1}e^{-r/3}(1 - 2r/3 + 2r^2/27), \\ R_{31} &= 8(27\sqrt{6})^{-1}e^{-r/3}(1 - r/6)r, \\ R_{32} &= 4(81\sqrt{30})^{-1}e^{-r/3}r^2. \end{aligned} \quad (5.45)$$

При $r = 0$ $R_{nl} = 0$, если $l > 0$. Только в случае $l = 0$ при $r = 0$ функция $R_{nl} \neq 0$. Этот факт будет учтен при рассмотрении лэмбовского сдвига энергетических уровней. Общие черты в поведении радиальных функций удобно рассматривать не на функции R_{nl} , а на произведении rR_{nl} . Функция rR_{nl} обращается в нуль при $r = 0$ и $r \rightarrow \infty$ для любых значений n и l . Кроме того, функция rR_{nl} может принимать нулевые значения и при некоторых промежуточных значениях r . Точки на оси r , где $rR_{nl} = 0$, принято называть узлами функции rR_{nl} . Если исключить узлы функции rR_{nl} при $r = 0$ и $r \rightarrow \infty$, то число

узлов при промежуточных значениях равно $n - l - 1$. На рис. 5.1 показан вид волновой функции $rR_{nl}(r)$ для двух значений $n - l - 1 = 0$ и $n - l - 1 = 3$. Таким образом, решение уравнения Шредингера для атома водорода (5.2) зависит от трех квантовых чисел n, l, m и может быть представлено в виде

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi). \quad (5.46)$$

Квантовое число n называется *главным*, l — *орбитальным*, m — *магнитным квантовым числом*. Эти числа могут принимать следующие значения:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n-1, \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Энергия электрона в атоме водорода, согласно выражению (5.40) зависит только от главного квантового числа n и не зависит от l и m . При фиксированном значении n квантовое число l может принимать n различных значений. В то же время каждому значению l соответствует $2l + 1$ различных значений квантового числа m . Отсюда следует, что одному энергетическому уровню с некоторым фиксированным значением квантового числа n соответствует несколько наборов квантовых чисел l и m . Количество таких наборов g найдем из выражения

$$g = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (5.48)$$

Заданному n соответствует определенный уровень энергии, а заданному уровню энергии соответствует n^2 наборов n, l, m , т. е. функций ψ_{nlm} или различных состояний электрона. Таким образом, состояние с заданным n имеет кратность вырождения $g = n^2$ (без учета спина электрона).

§ 5.2. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ n, l, m

Решения уравнения Шредингера, имеющие физический смысл и удовлетворяющие всем требованиям, налагаемым на ψ -функцию, получают при выполнении определенных ограничений, налагаемых на возможные значения квантовых чи-

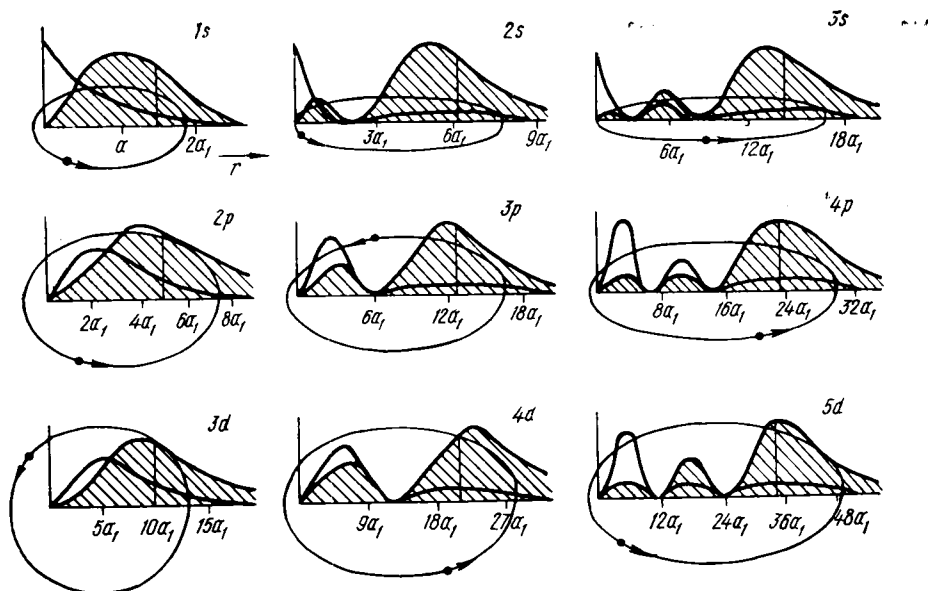


Рис. 5.2

сел n , l и m (5.47), которые определяют поведение функций R_{nl} , Θ_l^m и Φ_m . Помимо этого, значениями квантовых чисел n , l , m определяются некоторые физические параметры рассматриваемой системы, т. е. атома водорода. Частично физический смысл, т. е. связь n , l , и m с физическими параметрами системы, был раскрыт ранее. Главное квантовое число n однозначно определяет энергию атома водорода, которая является одним из наиболее важных физических параметров. Кроме того, от значения числа n , а также l зависит распределение плотности электронного облака вдоль радиуса. Функция $rR_{nl}^2 dr$ равна вероятности обнаружения электрона в области $r \div r + dr$, а $|rR_{nl}|^2$ — плотность вероятности. Вместо того, чтобы всякий раз говорить о плотности вероятности, принято говорить о плотности электронного облака. Электрону, который принадлежит атому водорода, ставится в соответствие электронное облако. Распределение плотности электронного облака вокруг ядра атома водорода полностью определяется величиной ψ_{nlm}^2 . Распределение плотности электронного облака вдоль радиуса задается функцией $|rR_{nl}|^2$ (рис. 5.2).

Далеко не всегда электронное облако является сферически симметричным. Ве-

роятность обнаружения электрона в телесном угле $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ равна $|\Theta_l^m(\theta) \times \Phi_m(\varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi$. Распределение плотности электронного облака в зависимости от полярного угла θ и азимутального угла φ дает функция $|\Theta_l^m(\theta) \times$

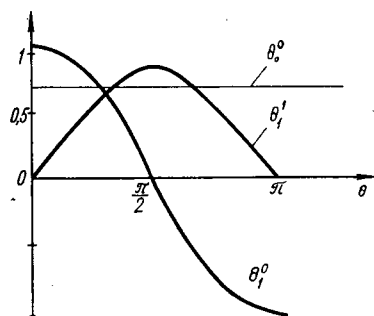


Рис. 5.3

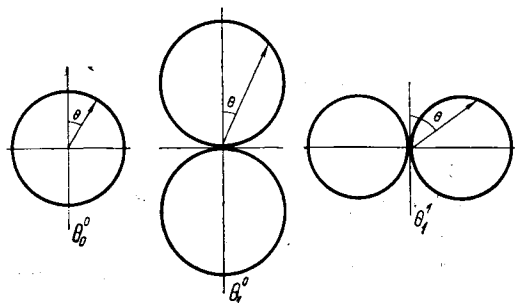
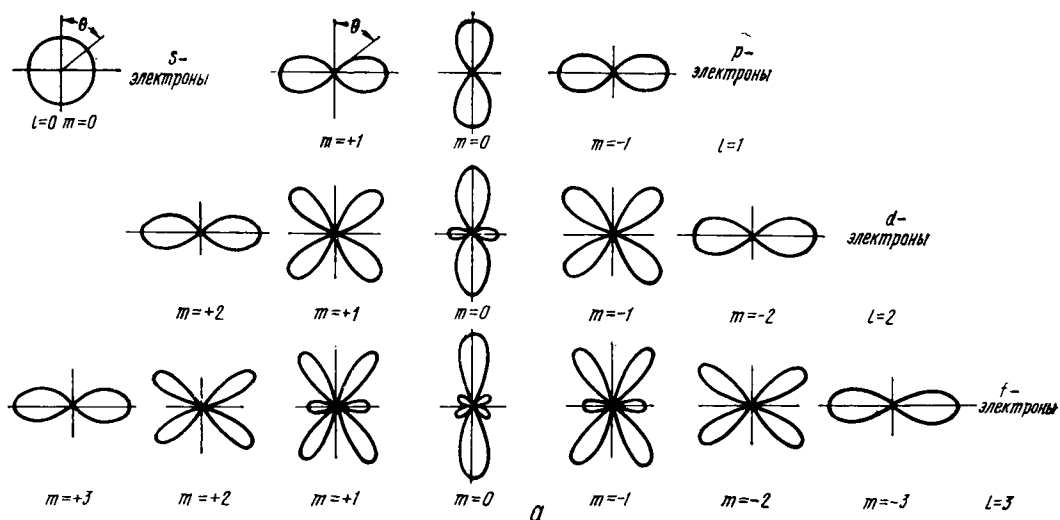


Рис. 5.4



а

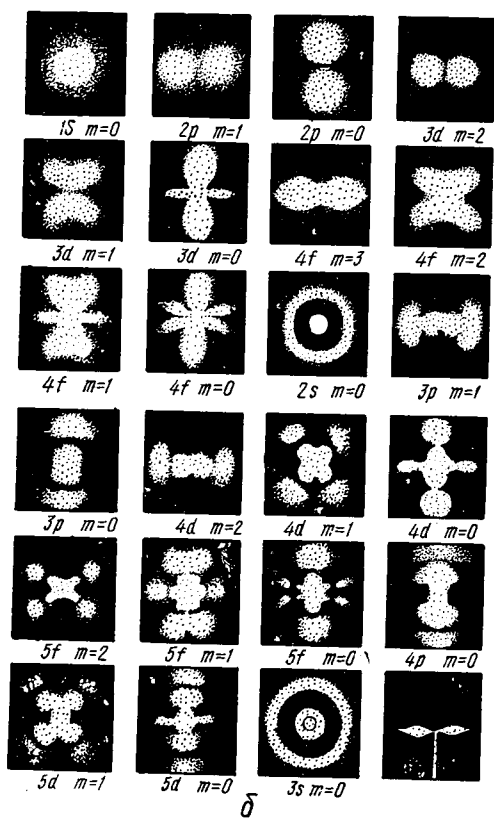


Рис. 5.5

$\times \Phi_m(\varphi)^2$. Аналитические выражения для некоторых $\Theta_l^m(\theta)$ приведены в формулах (5.26а), (5.30). На рис. 5.3 изображены графики функций Θ_0^0 , Θ_1^0 и Θ_1^1 (5.30). Более употребительными являются гра-

фики этих функций в полярной системе координат (рис. 54), где длина радиус-вектора, направленного под углом θ к оси z , равна значению функции Θ_l^m . Поскольку Θ_l^m не зависит от φ , то на рис. 5.4 кривые представлены симметричными относительно оси z .

Из выражения (5.19) следует, что $|\Phi_m(\psi)|^2$ не зависит от φ . Поэтому распределение плотности электрического облака также не должно зависеть от φ , т. е. электронное облако должно иметь «форму» тела вращения, осью симметрии которого является ось z .

На рис. 5.5 представлено распределение плотности электронного облака в зависимости от угла θ . Там же указаны обозначения, широко распространенные в спектроскопии. Каждому значению l соответствует буква латинского алфавита

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \quad i \quad k \quad l$$

В соответствии с принятыми обозначениями говорят, что у атома имеется s -электрон, если $l = 0$, p -электрон ($l = 1$), d -электрон ($l = 2$) и т. д. Состояния с квантовыми числами, например, $n = 1, l = 0$; $n = 2, l = 1$; $n = 3, l = 2$ и т. д. обозначаются соответственно $1s, 2p, 3d, \dots$

Уже говорилось о том, что $\Phi_m(\varphi)$ представляет собой волну де Бройля, бегущую вокруг оси z . Согласно нашему за-

ключению, квантовое число m должно определять проекцию M_z орбитального момента на ось z . Докажем равенство

$$M_z = m\hbar. \quad (5.49)$$

Оно определяет возможные проекции момента импульса на ось z . Легко видеть, что в теории Шредингера проекции момента импульса на ось z принимают точно такие же значения, как и в теории Бора. В этом отношении явление пространственного квантования проявляется так же, как и в теории Бора. В дальнейшем укажем на некоторые особенности пространственного квантования в теории Шредингера по сравнению с теорией Бора.

Чтобы доказать справедливость равенства (5.49), вычислим проекцию μ_z магнитного момента на ось z , а затем найдем связанную с ней проекцию момента импульса M_z .

Считаем, что атом водорода находится в стационарном состоянии

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi).$$

Плотность электрического тока, согласно (3.62) $\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2m_0} (\psi \text{grad} \psi^* - \psi^* \text{grad} \psi)$.

Чтобы найти составляющие вектора $\vec{j}$ — j_r, j_θ и j_φ в полярных координатах r, θ, φ , необходимо учесть, что в этой системе координат оператор grad имеет компоненты $\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Для трех проекций вектора $\vec{j}$ получим

$$j_r = \frac{ie\hbar}{2m_0} \left(\psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial r} \psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_{nlm} \right) = 0, \quad (5.50)$$

$$j_\theta = \frac{ie\hbar}{2m_0} \left(\psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_{nlm} \right) = 0, \quad (5.51)$$

$$j_\varphi = \frac{ie\hbar}{2m_0 r \sin \theta} \left(\psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm}^* - \psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{nlm} \right) = \frac{e\hbar m}{m_0 r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2. \quad (5.52)$$

В выражении (5.50) оператор $\frac{\partial}{\partial r}$ действует только на функцию $R_{nl}(r)$, которая является действительной. Поэтому $R_{nl} = R_{nl}^*$ и выражение в скобках (5.50)

обращается в нуль. В (5.51) оператор $\frac{\partial}{\partial \theta}$ также действует на действительную функцию $\Theta_l^m(\theta)$, поэтому $j_\theta = 0$. Оператор $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ действует на функцию $\Phi_m = \frac{\pi}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, $\Phi_m \neq \Phi_m^*$ и $j_\varphi \neq 0$.

Можно представить следующую наглядную картину, отражающую физическое содержание компонент j_r, j_θ, j_φ . Пусть имеем сферу, на которой, как на глобусе, нанесена сетка меридианов и параллелей. Тогда j_r соответствует току, текущему вдоль радиусов сферы, j_θ — вдоль меридианов, а j_φ — току, текущему вдоль параллелей. Именно благодаря последнему току возникает магнитный момент, точнее, его компонента, направленная вдоль оси z .

Обозначим $d\sigma$ элементарную площадку, лежащую в меридиональном сечении сферы, через которую течет ток dI

$$dI = j_\varphi d\sigma. \quad (5.53)$$

Этот ток, обтекающий площадь S , создаст магнитный момент, параллельный оси z , т. е.

$$d\mu_z = j_\varphi S d\sigma, \quad (5.54)$$

где $S = \pi r^2 \sin^2 \theta$. Учитывая (5.52), запишем

$$d\mu_z = \frac{e\hbar m \pi r^2 \sin^2 \theta |\psi_{nlm}|^2}{m_0 r \sin \theta} d\sigma = \frac{e\hbar m |\psi|^2}{2m_0} 2\pi r \sin \theta d\sigma. \quad (5.55)$$

Полный момент получим из выражения

$$\mu_z = \frac{e\hbar m}{2m_0} \int |\psi|^2 2\pi r \sin \theta d\sigma = \frac{e}{2m_0} m\hbar. \quad (5.56)$$

Интеграл в выражении (5.56) представляет, по существу, интеграл нормировки: множитель при $|\psi|^2$ — произведение длины трубки на ее сечение, т. е. элемент объема. Поскольку ψ нормирована, то интеграл в (5.56) равен единице.

Отношение проекции магнитного момента к проекции механического удовлетворяет соотношению

$$\frac{\mu_z}{M_z} = \frac{e}{2m_0}. \quad (5.57)$$

Тогда из зависимостей (5.57) и (5.56) получим

$$M_z = m\hbar,$$

что доказывает справедливость равенства (5.49). Таким образом, магнитное квантовое число m определяет величину проекции момента импульса на ось z в единицах $\hbar$.

Чтобы выяснить физический смысл квантового числа l , рассмотрим вспомогательную задачу. Она заключается в составлении и последующем решении уравнения Шредингера для жесткого ротатора. Под жестким ротатором понимаем движение частицы по сферической поверхности, имеющей некоторый фиксированный радиус r_0 . Потенциальную энергию частицы считаем равной нулю. В такой формулировке задача о ротаторе выглядит абстрактной. Однако такая общая формулировка позволяет рассматривать вращательное движение молекул как частный случай задачи о движении ротатора.

При составлении уравнения Шредингера для ротатора нужно, практически, повторить весь тот путь, который был проделан при составлении уравнения Шредингера для атома водорода, с той только разницей, что в случае ротатора считаем $V = 0$. По этой причине уравнение Шредингера для ротатора может быть получено из уравнения Шредингера для атома водорода. Необходимо лишь в нем положить $V = 0$. Таким образом, уравнение Шредингера для радиальной части волновой функции ротатора можем получить из (5.31), в котором, чтобы $V = 0$, полагаем $Z = 0$ и получаем уравнение типа (5.33)

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2} W - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (5.58)$$

Поскольку рассматриваем жесткий ротатор, то $R(r) = \text{const}$, и в результате из (5.58) получим $\frac{2m_0}{\hbar^2} W = \frac{l(l+1)}{r_0^2}$, так как $\frac{dR}{dr} = \frac{d^2 R}{dr^2} = 0$, $r = r_0$. Формула для собственных значений энергии приобретает вид

$$W = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r_0^2}. \quad (5.59)$$

Величина $m_0 r_0^2$, входящая в выражение (5.59), есть момент инерции ротатора I , т. е.

$$I = m_0 r_0^2.$$

Рассматриваемый жесткий ротатор обладает энергией только за счет вращательного движения. В классической механике энергия такого ротатора

$$W = \frac{M^2}{2I}, \quad (5.60)$$

где M — момент импульса. Сопоставляя формулы (5.59) и (5.60), получим выражение для квадрата момента импульса

$$M^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (5.61)$$

или

$$M = |\vec{M}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (5.62)$$

Переход от задачи атома водорода к жесткому ротатору потребовался лишь для того, чтобы в чистом виде выделить зависимость энергии вращательного движения от квантового числа l . В задаче атома водорода эта зависимость маскируется за счет ненулевой потенциальной энергии. Физический смысл квантового числа l имеет один и тот же как в задаче жесткого ротатора, так и в задаче атома водорода, он отражен в соотношениях (5.61) и (5.62).

Теперь необходимо рассмотреть особенности пространственного квантования в теории Шредингера по сравнению с теорией Бора. Сопоставляя выражения (5.62), (5.49) и (5.29), видим, что максимальное из возможных значений M_z всегда меньше, чем длина вектора $\vec{M}$. В то же время в теории Бора эти величины совпадали. Такой результат теории Шредингера в целях наглядности можно истолковать как следствие того, что вектор $\vec{M}$ никогда не ориентируется строго параллельно оси z даже в том случае, когда его проекция на ось z имеет максимальное значение. Можно полагать, что вектор $\vec{M}$ всегда прецессирует вокруг оси z даже в тех случаях, когда его проекция на ось z максимальна.

Как следует из (5.29) и (5.49), число возможных проекций вектора $\vec{M}$ на ось z при заданном l равно $2l + 1$. Когда изображают графически возможные ориентации вектора $\vec{M}$ и его проекции, то обычно на диаграммах для случаев максимальной и минимальной проекций M_z изображают $\vec{M}$ параллельным и антипараллельным оси z . Создается иллюзия, что максимальное значение M_z равно $|\vec{M}|$. Однако это есть следствие общепринятого приближения в графическом изображении ориентации $\vec{M}$ и его проекций M_z . Необходимо помнить, что во всех случаях $M_z < |\vec{M}|$.

Все сказанное относительно соотношения между $\vec{M}$ и M_z можно перенести и на величины $\vec{\mu}$ и μ_z , т. е. вектор магнитного момента и его проекцию на ось z .

С учетом отрицательного заряда электрона формулу (5.57) можем переписать в виде

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_0} M_z = -\frac{e}{2m_0} m\hbar, \quad (5.63)$$

а соотношение между магнитным и механическим моментами в виде

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_0} \vec{M},$$

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{2m_0} \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (5.64)$$

В связи с тем, что всегда $M_z < |\vec{M}|$, возникает вопрос о величине проекций M_x и M_y , которые согласно представлениям классической физики должны иметь ненулевое значение, т. е. $\vec{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$. Не будем вычислять значений M_x и M_y . Этот вопрос рассматривается в курсе квантовой механики. Укажем лишь на конечный результат.

Если $|\vec{M}|$ и M_z имеют вполне определенные значения в соответствии с формулами (5.62) и (5.49), то M_x и M_y , точнее, их средние значения равны нулю. Такой результат представляется неожиданным с точки зрения классической физики. Обычно он трактуется следующим образом: вектор $\vec{M}$ быстро прецессирует вокруг оси z , так что M_z имеет вполне определенное значение, а средние значения M_x и M_y равны нулю. Такая

интерпретация не лишена некоторых недостатков. В самом деле, если на систему не действует момент сил, т. е. сколько-нибудь заметное внешнее поле отсутствует, то прецессия вектора $\vec{M}$ при нулевом моменте сил свидетельствует о нарушении закона сохранения момента импульса. В действительности кажущееся нарушение закона сохранения момента импульса связано с недостатком используемой классической модели прецессирующего вектора $\vec{M}$. Возникшее затруднение позволяет преодолеть другая классическая модель. Представим себе сферу радиуса r , по поверхности которой движутся две материальные точки с массами $m_1 = m_2$. Начало декартовой системы координат помещено в центр сферы. Каждая из точек движется по окружности большого круга сферы с постоянной скоростью v . Считаем, что обе плоскости орбит проходят через начало координат и содержат ось x , и что нормаль к плоскости первой орбиты образует с осью z угол φ , а нормаль к плоскости второй орбиты — угол $-\varphi$. Таким образом, нормали к плоскостям первой и второй орбит расположены симметрично по обе стороны от оси z в плоскости yz . Вычислим теперь кинетическую энергию такой системы, которая одновременно будет равна полной энергии системы

$$W = \frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2}, \quad (5.65)$$

где M_1 и M_2 — моменты импульса первой и второй материальных точек, I_1 и I_2 — их моменты инерции.

Допустим теперь, что детали данной модели нам не известны. Известно лишь, что вся энергия обусловлена вращательным движением. Тогда можем записать для энергии W выражение

$$W = \frac{M^2}{2I}, \quad (5.66)$$

где M — момент импульса системы, а $I = 2I_1$ — момент инерции. Сопоставляя (5.65) и (5.66) и учитывая, что $I_1 = I_2$, $M_1 = M_2$, получим

$$M = 2M_1. \quad (5.67)$$

Представим теперь, что имеется возможность независимым образом из какого-либо эксперимента определить проек-

ции момента импульса системы на оси x , y , z . Они окажутся равными

$$M_z = 2M_1 \cos \varphi, \quad M_x = M_y = 0 \quad (5.68)$$

или, с учетом (5.67),

$$M_z = M \cos \varphi. \quad (5.69)$$

Если теперь допустить, что $|\cos \varphi| < 1$, то, согласно (5.69), (5.68), имеем

$$|M_z| < M, \quad M_x = M_y = 0. \quad (5.70)$$

Таким образом, рассмотренная модель позволяет получить соотношения (5.70), которые формально напоминают ту ситуацию, с которой мы сталкиваемся при анализе соотношений (5.29), (5.49) и (5.62), полученных при решении квантово-механической задачи о строении атома водорода.

§ 5.3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ

В § 5.1 были рассмотрены уравнение Шредингера для атома водорода, его решение и физический смысл квантовых чисел n , l , m . Выражения для уровней энергии оказались одинаковыми как в теории Бора, так и в теории Шредингера. Имеются некоторые расхождения в теориях, в частности, в связи с пространственным квантованием и по вопросу излучения фотонов атомами. Сейчас нашей задачей будет анализ процесса испускания квантов света атомами водорода в соответствии с теорией Шредингера.

Прежде чем непосредственно с этой целью использовать полученные решения для волновых функций атома водорода, рассмотрим некоторые вопросы, связанные с испусканием электромагнитного излучения электрическим диполем.

5.3.1. Излучение электрического диполя

Рассмотрим испускание электромагнитного излучения электрическим диполем. В качестве основной формулы используем известную в электродинамике формулу Герца

$$W_{\text{и}} = \frac{|\ddot{\vec{P}}|^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}, \quad (5.71)$$

где $W_{\text{и}}$ — энергия, испускаемая по всем направлениям диполем (подразумеваем электрический диполь) в единицу времени, c — скорость света, $\ddot{\vec{P}}$ — вторая производная по времени от дипольного момента. Дипольный момент электрического диполя определяется из соотношения

$$\vec{P} = e\vec{r}, \quad (5.72)$$

где e — заряд, колеблющийся относительно начала координат, $\vec{r}$ — его радиус-вектор. Считаем, что $\vec{r}$ изменяется по гармоническому закону

$$\vec{r} = R \cos \omega_0 t, \quad (5.73)$$

где $\vec{R}$ — амплитуда колебаний, ω_0 — циклическая частота. Из формул (5.72) и (5.73) имеем

$$\ddot{\vec{P}} = -e\vec{R}\omega_0^2 \cos \omega_0 t. \quad (5.74)$$

Подставляя значение $\ddot{\vec{P}}$ в формулу (5.71), получим

$$W_{\text{и}} = \frac{e^2 \omega_0^4}{6\pi\epsilon_0 c^3} |\vec{R}|^2 \cos^2 \omega_0 t. \quad (5.75)$$

Из (5.75) следует, что излучаемая энергия периодически изменяется с течением времени с частотой, вдвое превышающей частоту колебаний электрического диполя. Проводя усреднение излучаемой энергии за период колебания $T = 2\pi/\omega$ и учитывая, что $\overline{\cos^2 \omega_0 t} = 1/2$, получим выражение для среднего значения $\overline{W_{\text{и}}}$ излучаемой энергии в единичный интервал времени, т. е. средняя мощность излучения

$$\overline{W_{\text{и}}} = \frac{e^2 \omega_0^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} |\vec{R}|^2. \quad (5.76)$$

В связи с тем, что электрический диполь непрерывно теряет энергию за счет испускания электромагнитного излучения, запас его энергии будет уменьшаться. Рассмотрим этот процесс подробнее.

Для этого сначала нужно оценить запас энергии электрического диполя. Пусть масса заряда, совершающего колебательное движение по закону (5.73), равна m . Кинетическая энергия определится из выражения

$$W_{\text{к}} = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \vec{R}^2 \sin^2 \omega_0 t, \quad (5.77)$$

в котором учтено равенство (5.73). Из выражения (5.77) видно, что кинетическая энергия периодически изменяется от нуля до своего максимального значения. Полная энергия W диполя при этом (если пока отвлечься от потерь за счет излучения) остается постоянной. Считаем, что в момент, когда W_k достигает максимального значения, потенциальная энергия равна нулю. Тогда $W = W_{k \max}$, т. е.

$$W = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \vec{R}^2. \quad (5.78)$$

Скорость, с которой убывает полная энергия диполя, зависит от потерь за счет излучения. Если за единичный интервал теряется энергия $\bar{W}_n$, то за интервал dt

$$dW = -\bar{W}_n dt. \quad (5.79)$$

Подставим в (5.79) значения W и $\bar{W}_n$

$$\frac{1}{2} m \omega_0^2 d(\vec{R}^2) = -\frac{e^2 \omega_0^4}{12 \pi \epsilon_0 c^3} \vec{R}^2 dt. \quad (5.80)$$

В этом выражении положили $|\vec{R}|^2 = \vec{R}^2$. Такая замена возможна, если $\vec{R}$ — действительная величина. Если же $\vec{R}$ — величина комплексная, то в выражениях (5.77), (5.78) вместо $\vec{R}^2$ должна входить величина $|\vec{R}|^2$. И в том, и в другом случае приходим к уравнению типа (5.80). Решая уравнение (5.80), получим

$$\vec{R}^2 = R_0^2 e^{-\gamma_0 t}, \quad (5.81)$$

с учетом (5.78)

$$W = W_0 e^{-\gamma_0 t}, \quad (5.81a)$$

$$\gamma_0 = \frac{e^2 \omega_0^2}{6 \pi \epsilon_0 m c^3}, \quad (5.82)$$

где $\vec{R}_0$ — начальная амплитуда колебаний диполя, W_0 — начальная энергия диполя. Согласно (5.81), амплитуда колебаний диполя убывает по закону

$$\vec{R} = \vec{R}_0 e^{-\gamma_0 t/2}. \quad (5.83)$$

Подставим теперь значение $\vec{R}$ в (5.73) и получим

$$\vec{r} = \vec{R}_0 e^{-\frac{1}{2} \gamma_0 t} \cos \omega_0 t. \quad (5.84)$$

Таким образом, учет потерь энергии диполем за счет испускания электромагнитного излучения приводит к затуханию его колебаний со временем. Поскольку амплитуда колебаний уменьшается (5.83), то будет убывать и средняя излучаемая энергия $\bar{W}_n$ (5.76) пропорционально квадрату амплитуды $|\vec{R}|^2$. С другой стороны $\bar{W}_n$, как известно, пропорционально $|\vec{E}|^2$, где $\vec{E}$ — амплитуда колебаний электрического поля электромагнитной волны. Из такого сопоставления следует, что $\vec{E}$ будет изменяться с течением времени по закону типа (5.84). Излучаемая электромагнитная волна затухает со временем, т. е. не является монохроматической. Спектральный состав испускаемого излучения можно определить по спектру, соответствующему затухающему колебанию (5.84).

Исследуем спектральный состав колебаний (5.84). С подобной процедурой, только в обратном порядке, мы уже сталкивались, когда анализировали зависимость амплитуды волны де Бройля от переменных x и t для прямоугольного волнового пакета. В выражении (5.84) $\vec{r}$ есть функция времени, т. е. $\vec{r} = \vec{r}(t)$. Чтобы упростить вычисления, используем аналогичное (5.84) скалярное выражение в комплексной форме

$$r(t) = R_0 e^{-\frac{1}{2} \gamma_0 t} e^{i \omega_0 t}, \quad (5.85)$$

где действительная часть соответствует (5.84). Представим теперь $r(t)$ как результат наложения гармоник $r(\omega)$, каждая из которых имеет частоту ω и амплитуду $r(\omega)$, независимую от времени

$$r(t) = \int_{-\infty}^{\infty} r(\omega) e^{i \omega t} d\omega. \quad (5.86)$$

Согласно теореме Фурье,

$$\begin{aligned} r(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} r(t) e^{-i \omega t} dt = \\ &= \frac{R_0}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\frac{1}{2} \gamma_0 t} dt, \end{aligned} \quad (5.87)$$

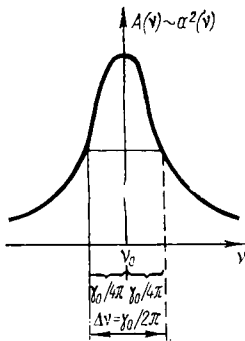


Рис. 5.6

где интегрирование ведем от $t = 0$, т. е. полагаем, что $r(t) = 0$ при $t < 0$. В результате интегрирования находим

$$r(\omega) = \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) - \gamma_0/2} \cdot \frac{R_0}{2\pi} \cdot (5.88)$$

Выполненные только что преобразования аналогичны тем, которые выполняет спектральный прибор с анализируемым излучением. Спектральный прибор выделяет из анализируемого излучения монохроматические компоненты и вырабатывает сигнал, пропорциональный мощности каждой монохроматической компоненты. Совокупность таких сигналов есть спектр исследуемого излучения.

Выражение (5.88) определяет амплитуду каждой монохроматической компоненты излучения диполя. Чтобы найти спектр излучения, нужно определить мощность каждой из компонент.

Мощность — действительная величина. Амплитуда в (5.88) получилась комплексной по той причине, что мы от действительных величин (5.84) перешли к комплексным (5.85). Чтобы выражение для мощности получилось действительным, нужно найти произведение $r(\omega)r^*(\omega) = |r(\omega)|^2$,

$$|r(\omega)|^2 = \frac{R_0^2}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_0^2/4} \cdot (5.89)$$

На основании полученного выражения запишем

$$W_n(\omega) \doteq W_n(\omega_0) \frac{\gamma_0^2/4}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_0^2/4}, \quad (5.90)$$

где $W_n(\omega)$ — представляет спектр излучения электрического диполя, $W_n(\omega_0) = W_n(\omega)$ при $\omega = \omega_0$. График спектра изображен на рис. 5.6. Полуширина спектра определяется как спектральный интервал $\Delta\omega$ между точками $W(\omega_0 \pm \Delta\omega/2) = W(\omega_0)/2$. Из (5.90) получим

$$\Delta\omega = \gamma_0. \quad (5.91)$$

Ширина (или полуширина) спектра называется тем больше, чем быстрее происходит затухание колебаний электрического диполя. На этом основании можно сделать общее заключение: чем меньше длительность светового импульса, тем шире его спектр. Здесь подразумевается, что бесконечное увеличение длительности «импульса» приводит к монохроматичному световому потоку.

Результаты, полученные в данном пункте, будут использованы в дальнейшем при анализе испускания света атомами.

5.3.2. Суперпозиционные состояния.

Излучение света атомами водорода

Решения стационарного уравнения Шредингера для атома водорода однозначно определяются заданием трех квантовых чисел n , l и m . Находясь в одном из стационарных состояний, атом не испускает света. Этот результат можно согласовать с представлениями классической электродинамики следующим образом. Распределение плотности электронного облака в каждом из стационарных состояний таково, что не только

$|\vec{P}^2| = 0$, но и $\vec{P} = 0$, т. е. как производная дипольного момента, так и сам момент равны нулю в силу того, что электронное облако симметрично относительно плоскости xy и любой плоскости, содержащей ось z . Это справедливо для каждого из состояний, которому ставится в соответствие набор трех квантовых чисел n , l и m .

Излучение кванта света сопровождается переходом из одного квантового состояния в другое. При излучении кванта света атом переходит из высокого энергетического состояния в низкое, а при поглощении — наоборот. В про-

цессе перехода из одного стационарного состояния в другое атом находится в промежуточном состоянии, которое часто называют *суперпозиционным* или *смешанным состоянием*. Такое состояние атома является нестационарным. Чтобы подробнее изучить свойства атома водорода, находящегося в нестационарном состоянии, рассмотрим конкретный пример, а именно — суперпозицию двух состояний — $1s$ и $2p$. Волновая функция такого состояния может быть представлена в виде линейной комбинации волновых функций с наборами квантовых чисел $n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0$ и $n_2 = 2, l_2 = 1, m_2 = 0$. С учетом зависящей от времени части волновой функции интересующая нас функция может быть представлена в виде

$$\Psi(\vec{r}, t) = a_1 \psi_{100} e^{-i \frac{W_1}{\hbar} t} + a_2 \psi_{210} e^{-i \frac{W_2}{\hbar} t}, \quad (5.92)$$

где W_1, W_2 — собственные значения энергии для состояний $1s$ и $2p$, a_1 и a_2 — константы, указывающие на долю каждой из функций в общей функции $\Psi(\vec{r}, t)$. Константы a_1 и a_2 , кроме того, должны иметь такие значения, чтобы выполнялось условие нормировки для волновой функции $\Psi(\vec{r}, t)$ (формула 3.43).

Волновая функция (5.92), соответствующая нестационарному состоянию атома водорода, удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера (3.55). Чтобы убедиться в этом, подставим (5.92) в (3.55) и получим

$$a_1 W_1 \psi_{100} e^{-i \frac{W_1}{\hbar} t} + a_2 W_2 \psi_{210} e^{-i \frac{W_2}{\hbar} t} = a_1 e^{-i \frac{W_1}{\hbar} t} H \psi_{100} + a_2 e^{-i \frac{W_2}{\hbar} t} H \psi_{210}. \quad (5.93)$$

Если учесть, что волновые функции стационарных состояний удовлетворяют стационарным уравнениям Шредингера

$$H \psi_{100} = W_1 \psi_{100}, \quad (5.94)$$

$$H \psi_{210} = W_2 \psi_{210}, \quad (5.95)$$

то (5.93) обращается в тождество. Таким образом, функция (5.92) является одним из решений нестационарного уравнения Шредингера (3.55).

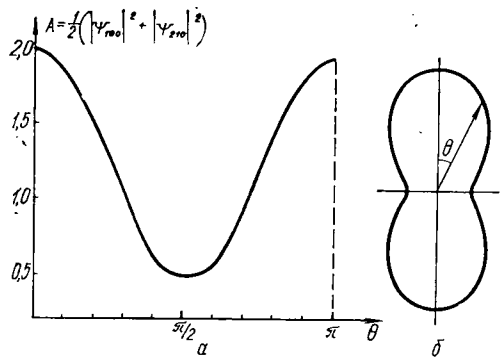


Рис. 5.7

Проанализируем физические свойства атома водорода, находящегося в состоянии (5.92). Покажем, что атом водорода в этом состоянии обладает дипольным электрическим моментом, который осциллирует с частотой $\omega = (W_2 - W_1) \hbar$. С этой целью вычислим плотность электронного облака для состояния (5.92), которая определяется из выражения

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |a_1|^2 |\psi_{100}|^2 + |a_2|^2 |\psi_{210}|^2 + a_1^* a_2 \psi_{100}^* \psi_{210} e^{-i \omega t} + a_1 a_2^* \psi_{100} \psi_{210}^* e^{i \omega t}. \quad (5.96)$$

Подставляя (5.96) в (3.43) и учитывая, что функции ψ_{nlm} удовлетворяют условию ортонормировки, получим

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1. \quad (5.97)$$

Чтобы упростить дальнейшие вычисления, будем полагать, что $a_1 = a_1^*$, $a_2 = a_2^*$, кроме того, введем обозначения

$$2A = |a_1|^2 |\psi_{100}|^2 + |a_2|^2 |\psi_{210}|^2, \quad (5.98)$$

$$B = a_1^* a_2 \psi_{100}^* \psi_{210} + a_1 a_2^* \psi_{100} \psi_{210}^*.$$

С учетом сделанных замечаний получим

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = 2A + B(e^{i \omega t} + e^{-i \omega t}) = 2(A + B \cos \omega t). \quad (5.99)$$

Рассмотрим, как зависят величины A и B от координаты θ при $a_1 = a_2$. Согласно (5.98), распределение плотности электронного облака, определяемое величиной A , будет симметрично относительно плоскости xy . Качественно характер распределения показан на рис. 5.7, а в прямоугольной и на рис. 5.7, б в полярной системах координат. Аналогич-

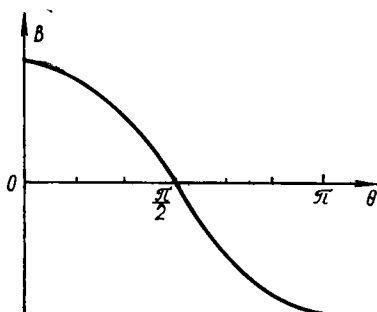


Рис. 5.8

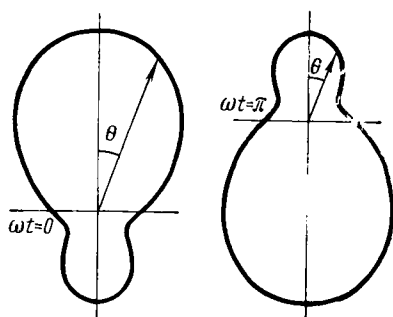


Рис. 5.9

ный график для величины B представлен на рис. 5.8. Нужно обратить внимание на то, что $B > 0$ при $\theta = 0$ и $B < 0$ при $\theta = \pi$. В результате распределение плотности электронного облака $|\psi(r, t)|^2$ в зависимости от θ будет иметь различный вид в моменты времени $t = 0$ и $t = \pi/\omega$. Это распределение показано на рис. 5.9. В момент времени $t = 0$ ($\cos \omega t = 1$) электронное облако смещено вверх по отношению к плоскости xy , а в момент времени $t = \pi/\omega$ ($\cos \omega t = -1$) — вниз. С течением времени электронное облако будет колебаться относительно плоскости xy с частотой $\omega = (W_2 - W_1)/\hbar$. Это колебание можно рассматривать как колебание отрицательного заряда вдоль оси z , т. е. мы имеем по существу колебание электрического диполя. Конечно, колебательный процесс здесь носит более сложный характер, чем колебания точечного заряда, но с качественной точки зрения такое сопоставление вполне допустимо.

Таким образом, в рассмотренном суперпозиционном состоянии распределение плотности электронного заряда таково, что дипольный электрический момент

атома водорода отличен от нуля. Дипольный момент не постоянен, он периодически изменяется с частотой ω . По этой причине рассмотренное состояние является нестационарным, и волновая функция (5.92) должна удовлетворять нестационарному уравнению Шредингера.

Обратим внимание еще на одно обстоятельство. Колебания электрического дипольного момента должны сопровождаться испусканием электромагнитного излучения, как это было в случае классического электрического диполя. Действительно, и в этом случае, если атом водорода, находящийся в состоянии (5.92), будет предоставлен сам себе, то он, подобно классическому осциллятору, будет терять энергию за счет испускания электромагнитного излучения. При этом величина коэффициента a_2 будет уменьшаться, а a_1 — увеличиваться, так что сумма их квадратов модулей (5.97) будет оставаться постоянной.

Однако ранее процесс излучения не был нами учтен, и a_1 , a_2 мы считали постоянными. Использованное допущение $a_1 = \text{const}$, $a_2 = \text{const}$ не является грубым и вполне допустимым, т. к. за время одного полного колебания a_1 и a_2 изменяются примерно на одну миллионную своего значения. Это значит, что характерное время затухания коэффициента a_2 на 6—7 порядков превышает период колебания $T = 2\pi/\omega$.

Мы рассмотрели случай, когда атом, находящийся в суперпозиционном состоянии, будучи предоставлен сам себе, теряет энергию за счет испускания электромагнитного излучения. Проанализируем ситуацию, когда тот же атом находится в переменном электромагнитном поле, частота которого также равна $\omega = (W_2 - W_1)/\hbar$. Со стороны электромагнитного поля на колеблющийся заряд действует переменная сила, которая, в зависимости от соотношения фаз колебаний поля и заряда, либо увеличивает амплитуду колебаний колеблющегося заряда, либо уменьшает. В первом случае атом совершит переход в более высокое энергетическое состояние W_2 и поглотит при этом частично энергию электромагнитного поля. Во

втором случае конечное состояние атома W_1 . Запас его энергии будет передан электромагнитному полю.

Таким образом, под действием электромагнитного излучения атом может перейти из нижнего состояния W_1 в более высокое состояние W_2 . При этом поглощается один квант света. Энергия кванта света переходит в энергию возбужденного состояния атома.

Возможен и обратный процесс: под действием электромагнитного излучения атом, находящийся первоначально в состоянии W_2 , переходит в невозбужденное состояние W_1 . Имеющийся у атома запас энергии испускается в виде одного кванта света. Такой процесс называется *вынужденным излучением*.

Переход с верхнего уровня W_2 на нижний W_1 может осуществляться и самопроизвольно, без всякого внешнего электромагнитного поля. Такой переход называется *спонтанным*. В результате спонтанного перехода также испускается квант света. Спонтанные переходы с нижнего уровня на верхний невозможны, т. к. в противном случае был бы нарушен закон сохранения энергии. О спонтанных и вынужденных переходах более подробно речь будет идти в п. 5.3.4.

5.3.3. Правила отбора

В 5.3.2 были рассмотрены свойства суперпозиционного состояния $1s + 2p$. Оказалось, что такому состоянию соответствует переменный дипольный электрический момент. Наличие переменного дипольного момента сопровождается испусканием излучения, а при наличии внешнего поля последнее может поглощаться диполем. В результате атом переходит в стационарное состояние с нулевым дипольным моментом. Таким образом, промежуточное, суперпозиционное состояние играет существенную роль в процессе взаимодействия атома со светом. Было бы, однако, неправильным считать, что всякое суперпозиционное состояние характеризуется ненулевым дипольным электрическим моментом. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Дипольный момент $\vec{P} = e\vec{r}$ не равен нулю, если хотя бы одна из его компо-

нент ex , ey или ez не равна нулю. Естественно, что в случае симметричного распределения плотности электронного облака, например, относительно плоскости xy , компонента ez будет равна нулю. В общем случае вычисление компонент дипольного момента можно провести следующим образом. Заряд, содержащийся в элементе объема dv , определится как $e|\psi|^2 dv$. Дипольный момент такого объема равен $re|\psi|^2 dv$, а дипольный момент, создаваемый всем электронным облаком,

$$\vec{P} = \int e\vec{r}|\psi|^2 dv, \quad (5.100)$$

его компоненты определяются из соотношений

$$P_x = \int ex|\psi|^2 dv, \quad P_y = \int ey|\psi|^2 dv, \\ P_z = \int ez|\psi|^2 dv. \quad (5.101)$$

Известно, что в стационарных состояниях (в отличие от суперпозиционных, их называют также чистыми) электронное облако симметрично, и дипольный момент всегда равен нулю. Иная ситуация в суперпозиционном состоянии. В этом случае для состояния (5.92) дипольный момент отличен от нуля. Если волновую функцию (5.92) подставить в выражение (5.101), то первые два выражения, как было только что сказано, дадут в результате нуль. Отличный от нуля результат может дать только интеграл типа

$$P_z = \int ez\psi_{100}^*\psi_{210} dv = \\ = \int ez\psi_{100}\psi_{210}^* dv, \quad (5.102)$$

что и наблюдается в действительности. Если, например, для некоторого суперпозиционного состояния $\psi_i + \psi_k$ дипольный момент равен нулю, то такое состояние не взаимодействует с электромагнитным излучением. Поэтому переход из состояния ψ_i в ψ_k и обратно с излучением или поглощением квантов света происходить не может. Говорят, что переход из состояния ψ_i в состояние ψ_k запрещен. Для таких состояний имеем

$$\vec{P}_{ik} \equiv \int \psi_i^* e\vec{r} \psi_k dv = 0. \quad (5.103)$$

Если же переход разрешен, то

$$\vec{P}_{ik} \equiv \int \psi_i^* e \vec{r} \psi_k dv \neq 0. \quad (5.104)$$

Таким образом, выражения (5.103) и (5.104) позволяют определить, разрешен или запрещен излучательный переход между состояниями i и k . Поскольку свойства функций, определяющих собственные состояния атома водорода, хорошо изучены, то нет необходимости всякий раз вычислять интеграл (5.104). Интеграл (5.104) не равен нулю, т. е. переход разрешен, если квантовые числа n_i, l_i, m_i и n_k, l_k, m_k удовлетворяют определенным правилам, которые называются *правилами отбора*:

$$l_i - l_k = \Delta l = \pm 1, \quad (5.105)$$

$$m_i - m_k = \Delta m = 0, \pm 1. \quad (5.106)$$

На квантовые числа n_i и n_k никакие ограничения не накладываются.

Сформулируем общее правило, которое называется *правилом Лапорта*: в приближении электрического диполя излучательный переход разрешен между состояниями различной четности. Поясним это правило. В общем случае состояние называется четным, если ψ -функция не изменяет знака при инверсии системы координат. Применительно к волновым функциям атома водорода можно сказать так: ψ -функция является *четной*, если она не изменяет знак при замене аргумента θ на $-\theta$. В противном случае функция является *нечетной*. Из конкретного вида функций следует, что ψ -функция четная, если $(-1)^l > 0$ и нечетная — если $(-1)^l < 0$. После того как дано определение понятию четности функций, рассмотрим применение правила Лапорта к конкретной ситуации. Пусть, например, ψ_i и ψ_k — четные функции, не изменяющие знака при инверсии системы координат. Напротив, $\vec{r}$ — всегда изменяет знак при инверсии системы координат. Допустим, что для $\vec{P}_{ik}$ справедливо выражение

$$\vec{P}_{ik} = \int \psi_i^* e \vec{r} \psi_k dv, \quad (5.107)$$

где $\vec{P}_{ik} = \text{const}$. Так как можем выбирать любую систему координат, произведем инверсию той системы, в которой

определено подынтегральное выражение в (5.107). В результате получим

$$\int \psi_i^* (-e \vec{r}) \psi_k dv = -\vec{P}_{ik}. \quad (5.108)$$

С другой стороны, инверсия системы координат эквивалентна просто замене переменных, и от этого не должен зависеть результат интегрирования. Поэтому выражения (5.107) и (5.108) должны давать один и тот же результат, т. е. $\vec{P}_{ik} = -\vec{P}_{ik}$ или $\vec{P}_{ik} = 0$, и приходим к выводу, что переход между четными состояниями невозможен. То же получим для двух нечетных состояний. Легко видеть, что $\vec{P}_{ik} \neq 0$, если ψ_i и ψ_k имеют различную четность. Тем самым приходим к правилу Лапорта.

Выражения «переход разрешен» или «переход запрещен» соответствуют двум возможным предельным случаям. Часто возникает необходимость определить степень разрешенности того или иного перехода. При этом используют обычно понятия вероятности перехода, а также связанное с вероятностью перехода понятие силы осциллятора. Эти понятия будут рассмотрены в следующем параграфе.

5.3.4. Вероятности переходов. Коэффициенты Эйнштейна

Понятия вероятностей переходов были введены Эйнштейном еще до возникновения квантовой механики. Тем не менее они весьма важны и широко используются в научной литературе. В анализе, который проведем позднее, не используются какие-либо детализированные представления о самом процессе перехода из одного энергетического состояния в другое. Считается, что переход того или иного типа может совершаться с некоторой вероятностью. Рассматриваются переходы трех типов: спонтанные и два типа вынужденных переходов. Более подробно эти переходы рассмотрим на примере двухуровневой системы, рис. 5.10. Пусть энергия уровней i и k равна соответственно W_i и W_k , кратность вырождения, или статистический вес — g_i и g_k , заселенность уровней N_i и N_k . Под заселенностью понимаем количество частиц с энергией W_i (и соответственно W_k) в единице

объема. В такой системе могут происходить спонтанные, самопроизвольные переходы из верхнего состояния W_i в нижнее W_k с излучением фотона $h\nu = W_i - W_k$. Число переходов в единице объема за единичный временной интервал

$$Z_{ik}^c = A_{ik} N_i. \quad (5.109)$$

Здесь $A_{ik} = Z_{ik}^c / N_i$ — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения. Он характеризует вероятность спонтанного перехода $i \rightarrow k$. Кроме спонтанных переходов в такой системе могут происходить вынужденные переходы под действием электромагнитного поля. Обозначим плотность энергии электромагнитного поля на частоте перехода $\rho(\nu)$. Под действием электромагнитного поля могут происходить переходы двух типов — с нижнего уровня на верхний с поглощением кванта света и с верхнего уровня на нижний. Вынужденный переход с верхнего уровня на нижний сопровождается, в силу закона сохранения энергии, излучением кванта света. Отметим различие между квантами света, испускаемыми в результате спонтанного перехода $i \rightarrow k$ и вынужденного перехода $i \rightarrow k$. Поляризация, частота и направление распространения кванта света, возникшего в результате спонтанного перехода, определяются только свойствами излучающих атомов. В большинстве случаев излучение деполяризовано, кванты испускаются во всех направлениях. В случае же вынужденных переходов $i \rightarrow k$ поляризация, частота и направление распространения квантов света совпадают с указанными характеристиками излучения, вызывающего вынужденные переходы. Это обстоятельство было использовано при построении лазеров (см. гл. 11).

Количество вынужденных переходов, возникающих в рассматриваемой системе, определится из выражений

$$Z_{ki}^n = B_{ki} \rho(\nu) N_k, \quad (5.110)$$

$$Z_{ik}^a = B_{ik} \rho(\nu) N_i, \quad (5.111)$$

где B_{ik} и B_{ki} — коэффициенты Эйнштейна для вынужденного излучения и поглощения соответственно, Z_{ik}^b , Z_{ik}^n —

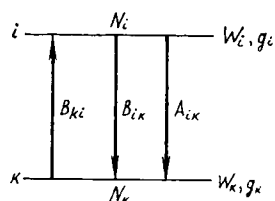


Рис. 5.10

число переходов в единичном объеме и за единичный интервал времени за счет вынужденного излучения и поглощения соответственно.

Выясним соотношения между коэффициентами Эйнштейна. Будем считать, что квантовая система (рис. 5.10) находится в равновесии с черным излучением. Понятие равновесия включает в себя следующее. Во-первых, заселенность уровней подчиняется больцмановскому распределению

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-h\nu/kT}, \quad (5.112)$$

во-вторых, число переходов вверх равно числу переходов вниз, т. е.

$$Z_{ik}^c + Z_{ik}^b = Z_{ki}^n. \quad (5.113)$$

Последнее соотношение с учетом (5.109—5.111) запишем в виде

$$\rho(\nu) = \frac{A_{ik} N_i}{B_{ki} N_k - B_{ik} N_i}. \quad (5.114)$$

Формула (5.114) с учетом (5.112) может быть представлена в виде

$$\rho(\nu) = \frac{A_{ik} g_i}{g_k B_{ki} \exp(h\nu/kT) - g_i B_{ik}}. \quad (5.115)$$

Сопоставим теперь формулу (5.115) с формулой Планка (1.24)

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (5.116)$$

Поскольку обе формулы (5.115) и (5.116) характеризуют одну и ту же величину $\rho(\nu)$, то обе формулы должны давать один результат при любых условиях, в том числе и в экстремальных. Из (5.116) видно, что $\rho(\nu) \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow \infty$. Этот же результат должен получаться и по формуле (5.115). Так как при $T \rightarrow \infty \exp(h\nu/kT) \rightarrow 1$, получим

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik}. \quad (5.117)$$

Вновь сопоставляя (5.116) и (5.115) с учетом (5.117), имеем

$$g_i A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} g_k B_{ki}, \quad (5.118)$$

$$A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ik}. \quad (5.118a)$$

В соотношении (5.118a) обратим внимание на множитель ν^3 при B_{ik} . Наличие этого множителя свидетельствует о том, что при малом энергетическом расстоянии между уровнями i, k , т. е. для низких частот ν , спонтанные переходы будут играть менее значительную роль, чем при больших ν при прочих равных условиях.

5.3.5. Сила осциллятора. Ширина спектральных линий

При рассмотрении классического электрического диполя мы убедились в том, что полуширина спектральных линий связана со скоростью уменьшения запаса энергии диполя. Аналогичные результаты могут быть получены и в случае, когда рассматриваются спонтанные переходы из верхнего состояния в нижнее. Рассмотрим следующую ситуацию.

Пусть некоторым способом, за счет электрического разряда или светового потока, атомная система переведена в возбужденное состояние i (рис. 5.10). Затем в некоторый момент времени действие возбуждения прекращается, а система за счет спонтанных переходов возвращается в основное состояние k . Считаем, что вынужденными переходами можно пренебречь. Начальный момент времени $t = 0$ соответствует моменту прекращения возбуждения. Число спонтанных переходов за интервал dt определит уменьшение числа возбужденных частиц

$$dN_i = -Z_{ik}^c dt. \quad (5.119)$$

Учитывая (5.109) из (5.119), получим уравнение

$$dN_i = -A_{ik} N_i dt, \quad (5.120)$$

решение которого имеет вид

$$N_i = N_{i0} \exp(-A_{ik} t), \quad (5.121)$$

где N_{i0} — концентрация частиц на уровне i в момент прекращения действия

возбуждающего излучения (или электрического тока). Запас энергии в единице объема будет изменяться по закону

$$h\nu N_i = h\nu N_{i0} \exp(-A_{ik} t), \quad (5.122)$$

так как каждый переход из верхнего состояния i в нижнее k сопровождается потерей кванта света $h\nu$.

Сопоставим полученное выражение (5.122) с формулой (5.81a) для классического осциллятора. Если в единице объема содержится, например, N_{i0} осцилляторов, то для них запас энергии изменяется по закону

$$N_{i0} W = N_{i0} W_0 \exp(-\gamma_0 t). \quad (5.123)$$

Формулы (5.122) и (5.123) описывают процесс потери энергии за счет излучения единицей объема для случая атома и классического электрического диполя. Если γ_0 в (5.123) определяется по формуле (5.82), куда входят, в основном, физические константы, то A_{ik} в (5.122) будет зависеть от волновых функций, соответствующих состояниям атома i и k . В некоторых частных случаях, в зависимости от правил отбора, A_{ik} может быть равно нулю. В общем случае $A_{ik} \neq \gamma_0$. В связи с этим вводится понятие *силы осциллятора*

$$f_{ik} = A_{ik}/\gamma_0. \quad (5.124)$$

Сила осциллятора f_{ik} — величина безразмерная, обычно $f_{ik} < 1$. Оценим среднее время жизни атома в возбужденном состоянии. Если с течением времени число частиц N_i в состоянии i изменяется, то среднее время $\bar{t}$ жизни частиц в данном состоянии можно определить, используя соотношение

$$\bar{t} \int_0^\infty N_i dt = \int_0^\infty t N_i dt. \quad (5.125)$$

Подставляя в (5.125) значение N_i из (5.121), получим среднее время жизни частиц в состоянии i , если их концентрация меняется по закону (5.121). После подстановки имеем

$$\begin{aligned} \bar{t} \int_0^\infty N_{i0} \exp(-A_{ik} t) dt &= \\ &= N_{i0}/A_{ik}^2 \int_0^\infty z \exp(-z) dz, \end{aligned} \quad (5.126)$$

где $z = A_{ik}t$. Учитывая, что справедливы равенства

$$\int_0^{\infty} \exp(-A_{ik}t) dt = 1/A_{ik},$$

$$\int_0^{\infty} z \exp(-z) dz = 1, \quad (5.127)$$

найдем

$$\bar{t} = 1/A_{ik} = \tau. \quad (5.128)$$

Полученный результат можно легко обобщить на случай, когда с i -го уровня осуществляются переходы не только на k -й, но и на другие уровни. В этом случае в уравнение (5.120) вместо A_{ik} подставим A_i :

$$A_i = \sum_k A_{ik}. \quad (5.129)$$

В соответствии с этим, время τ_i жизни частицы на i -м уровне определится из соотношения, подобного (5.128)

$$\tau_i = 1/A_i. \quad (5.130)$$

Когда возможны переходы с k -го уровня на другие уровни, могут быть введены величины τ_k и A_k , связанные соотношением

$$\tau_k = 1/A_k. \quad (5.130a)$$

До настоящего времени мы говорили о стационарных состояниях, для которых точно определена энергия. Стационарные состояния, по самому определению, предполагают длительное существование частиц на определенных уровнях. В соответствии с соотношением неопределенностей, ограничение времени жизни частицы в стационарном состоянии приведет к тому, что появится неопределенность ΔW в энергии стационарного состояния

$$\Delta W \Delta t \geq h.$$

Для каждого из уровней $\Delta t = \tau$, т. е. Δt — среднее время жизни частицы на данном уровне. Для уровней i, k имеем

$$\Delta W_i \approx h/\tau_i, \quad \Delta W_k \approx h/\tau_k. \quad (5.131)$$

Это приводит к тому, что спектральная линия, возникающая за счет перехода $i \rightarrow k$, имеет некоторую ширину

$$h \Delta \nu_{ik} = \Delta W_i + \Delta W_k. \quad (5.132)$$

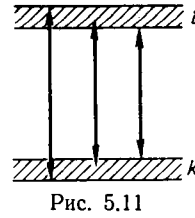


Рис. 5.11

В соответствии с (5.132) и (5.131) запишем

$$\Delta \nu_{ik} \approx 1/\tau_i + 1/\tau_k. \quad (5.133)$$

Несмотря на то, что $h\nu_{ik} = W_i - W_k$, в соотношении (5.132) взят знак плюс, так как переходы $i \rightarrow k$ могут происходить между внутренними и внешними «кромками» уширенных уровней, рис. 5.11. Уширение (5.133) называют *естественным*, или *радиационным*, уширением, так как оно связано с конечным временем жизни частиц на уровне, которое ограничено излучательными, т. е. радиационными, переходами.

В реальных условиях, когда исследуют излучение газа или плазмы, большую роль играет уширение другого типа, которое называется доплеровским. *Доплеровское уширение* возникает за счет того, что частоты излучения атомов, движущихся хаотически, смещены вследствие эффекта Доплера. Для каждого атома знак и величина смещения зависят от скорости и направления его движения. В связи с этим доплеровское уширение называют неоднородным, в отличие от уширения (5.133), которое одинаково для всех атомов данного сорта и называется поэтому однородным. Доплеровское уширение обычно на несколько порядков превышает естественное.

Теория Шредингера, в отличие от теории Бора, смогла последовательно рассмотреть процессы излучения, поляризацию спектральных линий, их интенсивность. Некоторые аспекты этих задач уже были рассмотрены. Не следует, однако, считать, что теория Шредингера является исчерпывающей. В § 5.4 рассмотрим явления, которых не предсказывает ни теория Бора, ни теория Шредингера. Речь будет идти о собственном механическом и магнитном моментах электрона.

5.3.6. Динамика спектроскопического перехода

Анализ динамики спектроскопического перехода позволяет получить соотношение, которое связывает феноменологически введенный коэффициент Эйнштейна A_{ik} с волновыми функциями ψ_i и ψ_k соответствующих состояний, рис. 5.11.

Рассмотрим динамику спонтанного перехода из состояния $n = 2$ в состояние $n = 1$ на примере атома водорода. Волновая функция суперпозиционного состояния имеет вид (5.92). Основные свойства этого состояния рассмотрены в разделе 5.3.2. Запас энергии атома, находящегося в нестационарном суперпозиционном состоянии, найдем из выражения (см. § 5.5)

$$W = \int \Psi^* H \Psi dv = a_1^2 W_1 + a_2^2 W_2.$$

Введем обозначение $x = a_1^2$ и на основании выражения для W и (5.97) запишем

$$dW = -(W_2 - W_1) dx = -\hbar\omega dx.$$

С другой стороны, обозначив $\bar{W}_n$ усредненную по периоду колебания мощность, теряемую диполем, имеем

$$dW = -\bar{W}_n dt.$$

Из последних двух выражений следует

$$\hbar\omega dx = \bar{W}_n dt.$$

Оценим $\bar{W}_n$, используя формулу Герца (5.71) и выражение для дипольного момента (5.100). Для суперпозиционного состояния (5.92) получим

$$\bar{W}_n = \alpha x (1 - x),$$

где $\alpha = \frac{\omega^4}{3\pi\epsilon_0 c^3} |\vec{P}_{12}|^2$, $\vec{P}_{12}$ определяется из соотношения (5.103). В результате получим уравнение

$$\hbar\omega dx = \alpha (1 - x) x dt,$$

решая которое, найдем

$$a_1^2 = [1 + \exp(-\alpha t/\hbar\omega)]^{-1},$$

$$a_2^2 = [1 + \exp(\alpha t/\hbar\omega)]^{-1},$$

$$\bar{W}_n = \alpha [2 + 2 \operatorname{ch}(\alpha t/\hbar\omega)]^{-1}.$$

В этих выражениях моменту $t = 0$ соответствует равенство $a_1 = a_2$.

Полная энергия, испускаемая за счет перехода $2 \rightarrow 1$,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{W}_n dt = \hbar\omega,$$

что согласуется с законом сохранения энергии. При вычислении учтено, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} (1 + \operatorname{ch} z)^{-1} dz = 2.$$

Для достаточно больших значений t справедливо выражение

$$\bar{W}_n = \alpha \exp(-\alpha t/\hbar\omega).$$

Скорость затухания излучения, испускаемого ансамблем атомов, будет зависеть от множителя при t в показателе экспоненты. Сопоставляя последнее выражение и (5.122), получаем

$$A_{12} = \alpha/\hbar\omega,$$

откуда следует

$$A_{12} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} |\vec{P}_{12}|^2$$

или, в общем виде,

$$A_{ik} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} |\vec{P}_{ik}|^2.$$

Таким образом, анализ динамики спектроскопического перехода позволяет связать феноменологический коэффициент Эйнштейна A_{ik} с матричным элементом $\vec{P}_{ik}$.

§ 5.4. СПИН ЭЛЕКТРОНА

В опытах Штерна и Герлаха было показано существование пространственного квантования. Рассмотрим результат опытов Штерна и Герлаха для простейшего атома — атома водорода и сопоставим результаты, соответствующие предсказаниям теории Бора, теории Шредингера с реальными экспериментальными результатами. На рис. 5.12 представлены для случаев нулевого $\vec{B} = 0$ и отличного от нуля неоднородного магнитного поля $\vec{B} \neq 0$ результаты, следующие из теории Бора (а), теории Шредингера (б), и экспериментальные (в). При $\vec{B} = 0$ получаем след от пучка атомов в виде одной нерасщепленной полоски во всех трех случаях. По теории Бора, для атомов водорода в основном состоянии $n = 1, n_\varphi = 1$ и, следовательно, возможные проекции M_z должны принимать значения $M_z = 0, \pm \hbar$. Пучок в неоднородном магнитном поле должен расщепиться на три,

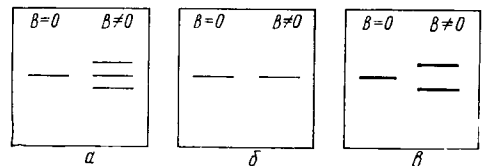


Рис. 5.12

по числу значений M_z , что и отражено на рис. 5.12, а.

По теории Шредингера, для атома водорода $n = 1$, $l = 0$, и, следовательно, $M_z = 0$, т. е. пучок атомов водорода расщепляться не должен, что и показано на рис. 5.12, б. В действительности происходит расщепление пучка на два. Результат этого эксперимента не ставит вопрос о возврате от теории Шредингера к теории Бора. Речь идет о том, что в дополнение к теории Шредингера должны быть учтены некоторые новые факторы. Отличие экспериментального результата (рис. 5.12, в) от теории (рис. 5.12, б) может быть связано с тем, что не учтено важное свойство либо электрона, либо ядра. Если результат связан с некоторым неучтенным свойством электрона, то, во-первых, результат опыта Штерна и Герлаха должен быть одинаковым для атомов водорода, дейтерия и трития, а во-вторых, новое свойство электрона должно проявляться и в других атомах, более сложных, чем водород.

Действительно, весь экспериментальный материал позволяет сделать вывод: результат опыта Штерна и Герлаха (рис. 5.12, в) обусловлен свойствами электрона, которые не были учтены в начале в теории Шредингера. Впервые на новое свойство электрона указал в 1924 г. Вольфганг Паули, назвав его двужанчностью, не поддающейся классическому описанию. В 1925 г. Гаудсмит и Уленбек высказали предположение, что та двойственность, о которой говорится в работах Паули, связана с собственным механическим моментом электрона, который называли *спином*. Для характеристики спина было введено новое квантовое число s . По правилам пространственного квантования число возможных проекций орбитального момента количества движения равно $2l + 1$. Аналогично число проекций для собственного механического момента электрона, спина — $2s + 1$. Из опыта Штерна и Герлаха, поскольку пучок атомов водорода расщепляется на два, имеем

$$2s + 1 = 2, \quad (5.134)$$

$$s = 1/2. \quad (5.135)$$

В соответствии с общим правилом (типа (5.134)), определяющим число возможных проекций момента на выделенное направление, получаем s полуцелое, так как имеем четное число возможных проекций.

Подобно квантовому числу m , связанному с l , вводится квантовое число $m_s = \pm 1/2$, которое определяет значения проекций спина на выделенное направление. Чтобы подчеркнуть различие между m_s и m , последнее часто записывают с индексом $l - m_l$.

Таким образом, помимо трех квантовых чисел n , l , m_l , характеризующих состояние электрона в атоме водорода, появляется четвертое квантовое число $m_s = \pm 1/2$, принимающее, всего два значения. Именно от значения данного числа зависит, в которой из двух компонент расщепления в опыте Штерна и Герлаха окажется тот или иной атом водорода. Квадрат спина — собственного момента количества движения электрона — определяется из соотношения, аналогичного (5.61)

$$\boxed{\vec{M}_s^2 = \vec{s}^2 = \hbar^2 s(s + 1).} \quad (5.136)$$

С механическим моментом $\vec{M}_s$ связан собственный магнитный момент электрона $\vec{\mu}_s$, который направлен в сторону, противоположную $\vec{M}_s$.

Были проведены многочисленные эксперименты по определению отношения μ_s/M_s . Выяснилось, что в отличие от орбитальных моментов — механического и магнитного, гиромагнитное отношение для спина вдвое больше, т. е.

$$\mu_s/M_s = -e \cdot m, \\ (\mu_s)_z = -\frac{e}{m} (M_s)_z = -\frac{e}{m} \hbar m_s, \quad (5.137)$$

где m — масса электрона.

Аномальное гиромагнитное отношение для спина играет большую роль при объяснении аномального эффекта Зеемана. Первоначально Гаудсмитом и Уленбеком были предприняты попытки рассматривать электрон как вращающуюся заряженную сферу. Удавалось объяснить аномальное гиромагнитное отношение, полагая, что сфера является поверхностно заряженной. Однако вы-

яснилось, что скорость вращения поверхности сферы должна во много раз превышать скорость света.

В настоящее время с понятием спина не связывают представлений об электро-не как о вращающейся сфере. Считается, что спин и собственный магнитный момент электрона — такие же характеристики, как его заряд и масса. Напомним, что собственным механическим моментом обладает не только электрон, но и фотон. Известно, что для электромагнитных волн с правой и левой круговой поляризацией моменты количества движения фотонов ориентированы в противоположные стороны. Чтобы понятие спина электрона не представлялось слишком абстрактным, можно в целях наглядности использовать представление о волнах де Бройля, поляризованных по кругу. Здесь используем аналогию между электромагнитной волной и волной де Бройля.

§ 5.5. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Задача об атоме водорода — одна из немногих, для которой уравнение Шредингера может быть решено точно. Для других, более сложных задач приходится использовать приближенные методы. Эти методы часто позволяют получать практически и теоретически важные результаты. Такую задачу — уравнение Шредингера для атома гелия — рассмотрим в § 5.6. Атом гелия состоит из трех частиц — ядра и двух электронов. Это, как видно, задача трех тел, известная своей сложностью в классической физике. Точное решение уравнения Шредингера для нее не известно. Однако приближенное решение получено методом теории возмущений и достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Название метода берет начало из небесной механики, где в первую очередь учитывается влияние Солнца на планету, а затем — возмущения за счет влияния других планет.

В теории возмущений квантовой механики вместо непосредственного решения сложной задачи вначале рассматривается более простая, решение которой известно, либо может быть получено. Затем переход к более сложной задаче

осуществляется учетом возмущений. Влияние возмущений учитывается в виде поправок к параметрам, полученным при решении исходной, упрощенной задачи.

Пусть требуется решить задачу, которую можем записать в виде уравнения Шредингера

$$H\psi = W\psi. \quad (5.138)$$

В этой задаче оператор Гамильтона представим в виде

$$H = H_0 + V, \quad (5.139)$$

где H_0 — более простой оператор, чем H , а V — оператор возмущения. Весьма важно выбрать H_0 так, чтобы известно было решение уравнения

$$H_0\psi_0 = W_0\psi_0. \quad (5.140)$$

Пусть оператор V будет малой добавкой по сравнению с H_0 . Если это требование выполнено, то можно считать, что собственные волновые функции ψ уравнения (5.138) будут не очень сильно отличаться от собственных функций ψ_0 уравнения (5.140). Это обстоятельство используем для определения собственных значений W , считая, что значения W_0 определены из уравнения (5.140). Если бы ψ -функции были известны, то собственные значения W можно было бы найти следующим образом. Домножим уравнение (5.138) слева на ψ^* и проинтегрируем по всему объему. Получим

$$W = \int \psi^* H \psi dv, \quad (5.141)$$

где учтено, что ψ -функции нормированы.

Поскольку точные ψ -функции не известны, приближенное значение W получим, подставив в (5.141) вместо ψ -функций ψ_0 , которые мало отличаются от точных ψ -функций

$$W \approx \int \psi_0^* H \psi_0 dv. \quad (5.142)$$

Учтем теперь выражение (5.139), и (5.142) примет вид

$$W \approx \int \psi_0^* H_0 \psi_0 dv + \int \psi_0^* V \psi_0 dv = W_0 + \Delta W, \quad (5.143)$$

где

$$\Delta W = \int \psi_0^* V \psi_0 dv. \quad (5.144)$$

Использованный подход позволяет получить величину ΔW , которая называется поправкой к энергии в первом порядке теории возмущений. Величина W_0 — собственная энергия системы в нулевом приближении, т. е. соответствует $V = 0$.

Отметим, что теория возмущений разработана в квантовой механике достаточно строго. Известны формулы приближений более высокого порядка. Ограничимся формулой (5.144) и используем ее при решении уравнения Шредингера для атома гелия.

§ 5.6. АТОМ ГЕЛИЯ

Уравнение Шредингера для атома гелия запишем в виде

$$(H_0 + V)\psi = W\psi, \quad (5.145)$$

где

$$H_0 = H_1 + H_2, \quad V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, \quad (5.146)$$

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}, \quad (5.147)$$

$$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}. \quad (5.148)$$

Здесь Δ_1 и Δ_2 — операторы Лапласа, которые действуют соответственно на координаты первого r_1 и второго r_2 электронов; r_{12} — расстояние между электронами. Ядро расположено в начале системы координат, массу ядра считаем настолько большой, что его движением можно пренебречь. Операторы H_1 и H_2 имеют тот же вид, что и для атома водорода. Кулоновскую энергию отталкивания двух электронов рассматриваем как оператор возмущения V . Соответствующую (5.145) невозмущенную задачу запишем так:

$$H_0\psi_0(1, 2) = W_0\psi_0(1, 2). \quad (5.149)$$

Решение уравнения (5.149) ищем в виде $\psi_0(1, 2) = \psi_1(1)\psi_2(2)$, где цифры в скобках соответствуют набору координат первого (1) и второго (2) электронов. Индексы 1 и 2 соответствуют наборам квантовых чисел, определяющих состояния первого и, соответственно, второго электронов. Учитывая значение H_0 , и подставляя ψ_0 в (5.149), получим

$$\psi_2(2)H_1\psi_1(1) + \psi_1(1)H_2\psi_2(2) = W_0\psi_1(1)\psi_2(2). \quad (5.150)$$

Здесь учтено, что операторы H_1 и H_2 действуют только на «свои» функции. Разделим обе части (5.150) на $\psi_1(1)\psi_2(2)$ и получим

$$\frac{H_1\psi_1(1)}{\psi_1(1)} + \frac{H_2\psi_2(2)}{\psi_2(2)} = W_0. \quad (5.151)$$

В уравнении (5.151) сталкиваемся с такой же ситуацией, как при решении уравнения Шредингера для атома водорода. Первое слагаемое в левой части (5.151) зависит от координат первого электрона, а второе — от координат второго, которые являются независимыми. На этом основании запишем

$$\frac{H_1\psi_1(1)}{\psi_1(1)} = W_1, \quad \frac{H_2\psi_2(2)}{\psi_2(2)} = W_2, \quad (5.152)$$

$$W_1 + W_2 = W_0. \quad (5.153)$$

Уравнения (5.152) — это, по сути, уравнения Шредингера для атома водорода, что следует из выражений для H_1 и H_2 . Их решения нам известны. Индекс 1 соответствует набору квантовых чисел n_1, l_1, m_1 , а индекс 2 — набору квантовых чисел n_2, l_2, m_2 . Известны также выражения для собственных значений W_1 и W_2 , которые определяются в зависимости от чисел n_1 и n_2 . Таким образом, казалось бы, найдено решение невозмущенной задачи, и можно использовать его для определения поправок к энергии по методу теории возмущений (5.143, 5.144). Однако прежде чем использовать теорию возмущений проанализируем, каким общим требованиям должны удовлетворять функции $\psi_0(1, 2)$ и $\psi(1, 2)$. Прежде всего необходимо учесть, что электроны, обозначенные как 1 и 2, ничем не отличаются друг от друга. В атоме гелия ничего не изменится, если электроны поменять местами. Это значит, что решение

$$\psi_0(1, 2) = \psi_1(1)\psi_2(2) \quad (5.154)$$

в такой же степени удовлетворяет уравнению (5.149), как и

$$\psi_0(2, 1) = \psi_1(2)\psi_2(1).$$

Таким образом, сталкиваемся с новым видом симметрии, а именно — с перестановочной симметрией. Анализируя ранее уравнение Шредингера для прямоугольной потенциальной ямы видели, что ψ -функции должны быть либо сим-

метричными, либо антисимметричными по отношению к пространственной операции симметрии. Аналогичное требование, только по отношению к операции перестановки, должно быть выполнено здесь. Волновая функция ψ_0 , как и всякая волновая функция, определяется из уравнения Шредингера с точностью до фазового множителя C . Применение операции перестановки P_{12} к волновой функции эквивалентно умножению ее на фазовый множитель, т. е.

$$P_{12}\psi_0 = \psi_2' = C\psi_0.$$

Повторное применение операции P_{12} даст исходную функцию

$$P_{12}\psi_0' = C\psi_0' = C^2\psi_0 = \psi_0.$$

Отсюда следует $C = \pm 1$, т. е. все возможные решения могут быть разбиты на два класса: симметричные по отношению к P_{12} и антисимметричные.

Чтобы выполнить это требование, нужно взять линейную комбинацию выражений типа (5.154), так как само выражение (5.154) не является ни симметричным, ни антисимметричным по отношению к операции P_{12} .

Правильные линейные комбинации имеют вид

$$\psi_s = 1/\sqrt{2} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)], \quad (5.155)$$

$$\psi_a = 1/\sqrt{2} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)]. \quad (5.156)$$

Легко видеть, что

$$P_{12}\psi_s = \psi_s, \quad P_{12}\psi_a = -\psi_a.$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ в выражениях (5.155) и (5.156) взят для того, чтобы выполнялись условия ортонормировки. Проверим это, подставив в интеграл

$$\int \psi_s^* \psi_s d^3x_1 d^3x_2 = 1 \quad (5.157)$$

значение ψ_s из (5.155). В выражении (5.157) d^3x_1 и d^3x_2 обозначают, что интегрирование ведется по трем координатам первого электрона и трем координатам второго. После подстановки имеем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int |\psi_1(1)|^2 d^3x_1 \int |\psi_2(2)|^2 d^3x_2 + \\ & + \frac{1}{2} \int |\psi_2(1)|^2 d^3x_1 \int |\psi_1(2)|^2 d^3x_2 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \frac{1}{2} \int \psi_1^*(1)\psi_2(1)d^3x_1 \int \psi_2^*(2) \times \\ & \times \psi_1(2)d^3x_2 + \frac{1}{2} \int \psi_1(1)\psi_2^*(1)d^3x_1 \times \\ & \times \int \psi_2(2)\psi_1^*(2)d^3x_2 = 1. \quad (5.158) \end{aligned}$$

В этом выражении два первых слагаемых дадут в сумме единицу, так как входящие в них интегралы представляют собой условие нормировки. Каждое из двух последних слагаемых равно нулю, потому что каждый из входящих в них интегралов равен нулю в силу ортогональности волновых функций, соответствующих различным наборам квантовых чисел: n_1, l_1 и m_1 соответствуют индексу 1, n_2, l_2 и m_2 — индексу 2. В целом условие нормировки (5.157) оказывается выполненным. Аналогичное выражение для ψ_a будет отличаться от (5.158) лишь знаком перед двумя последними слагаемыми.

Функции ψ_s и ψ_a используем для вычисления поправок к энергии по формуле (5.143) теории возмущений. Подставляя в (5.143) выражения ψ_s и ψ_a , получим

$$\begin{aligned} W_s &= W_1 + W_2 + K + A, \\ W_a &= W_1 + W_2 + K - A, \end{aligned} \quad (5.159)$$

где

$$K = \int |\psi_1(1)|^2 V |\psi_2(2)|^2 d^3x_1 d^3x_2, \quad (5.160)$$

$$\begin{aligned} A &= \int \psi_1^*(1)\psi_2(1)V\psi_2^*(2)\psi_1(2)d^3x_1 d^3x_2 = \\ &= \int \psi_1(1)\psi_2^*(1)V\psi_2(2)\psi_1^*(2)d^3x_1 d^3x_2. \end{aligned} \quad (5.161)$$

В подынтегральном выражении (5.160) $|\psi_1(1)|^2$ и $|\psi_2(2)|^2$ характеризуют плотность электронного облака первого и второго электронов, K соответствует энергии кулоновского взаимодействия первого облака со вторым. Поэтому K называется кулоновским интегралом. Второй интеграл (5.161) не имеет классического аналога и называется обменным интегралом. Его возникновение связано с возможностью перестановки двух электронов, т. е. с возможностью «обмена» неразличимыми электронами. Учет перестановочной симметрии привел нас к важному выводу: во-первых, все воз-

возможные состояния атома гелия можно разбить на два класса — симметричные и антисимметричные по отношению к перестановке пары электронов; во-вторых, специфическое для квантовой механики обменное взаимодействие приводит к расщеплению уровней энергии, полученных в нулевом приближении, то есть уровень энергии, полученный в нулевом приближении, смещается за счет кулоновского взаимодействия (5.160) и расщепляется за счет обменного взаимодействия (5.161), рис. 5.13.

Полученные результаты, как будет показано в дальнейшем, правильно отражают реальные закономерности. Однако до сих пор не была учтена такая важная характеристика, как спин электрона. Волновые функции ψ_s и ψ_a зависят только от пространственных координат $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$ первого и второго электронов.

Состояние каждого из электронов определяется, как уже было сказано, набором трех квантовых чисел n_1, l_1, m_{l_1} для первого электрона и n_2, l_2, m_{l_2} для второго. Эти наборы квантовых чисел ничего не говорят об ориентации спина каждого из электронов. Ориентация спина электрона может быть задана при помощи квантового числа $m_s = \pm 1/2$. Таким образом, для полной характеристики состояния каждого электрона, которая учитывает как волновую функцию, зависящую от пространственных координат, так и спин электрона, должны быть заданы четыре квантовых числа — n, l, m_l и m_s . Приходим к выводу, что пространственная волновая функция $\psi_{s,a}$ (5.155, 5.156), зависящая только от пространственных

координат $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$, не полностью характеризует состояние каждого электрона. Для полной характеристики состояния каждого электрона необходимо учесть возможность двоякой ориентации спина. Формально это можно представить как зависимость состояния электрона от спиновой координаты, принимающей всего два значения, одно из которых соответствует $m_s = +1/2$, другое — $m_s = -1/2$. Подобно тому, как пространственная функция $\psi_{s,a} = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, зависящая от $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$, была представлена в виде про-

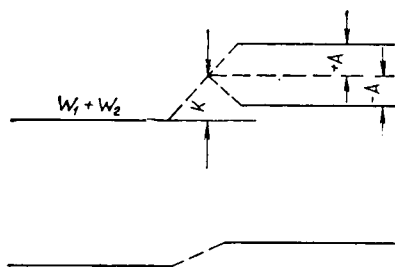


Рис. 5.13

изведения функций, зависящих только от $\vec{r}_1 = \psi(r_1)$ и от $\vec{r}_2 = \psi(r_2)$, полную функцию Ψ можно представить в виде произведения пространственной $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ и спиновой χ функций

$$\Psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi. \quad (5.162)$$

Функция χ зависит только от спиновых координат электронов и, в свою очередь, может быть представлена в виде произведения спиновых функций для первого и второго электронов. Для спиновых функций каждого из электронов введем такие обозначения:

$\alpha(1)$ — если $m_{s_1} = +1/2$,

$\beta(1)$ — если $m_{s_1} = -1/2$,

$\alpha(2)$ — если $m_{s_2} = +1/2$,

$\beta(2)$ — если $m_{s_2} = -1/2$.

Из этих функций сконструируем χ_s и χ_a , подобно тому как из пространственных функций $\psi_1(1)$ и $\psi_2(2)$ были составлены симметричные и антисимметричные линейные комбинации по отношению к перестановке электронов. Требованиям симметричности или антисимметричности по отношению к перестановке электронов отвечают следующие спиновые функции:

$$\chi_s = \alpha(1)\alpha(2),$$

$$\chi_s = \beta(1)\beta(2),$$

$$\chi_s = \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1), \quad (5.163)$$

$$\chi_a = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1).$$

Из (5.163) видно, что $P_{12}\chi_s = \chi_s$, $P_{12}\chi_a = -\chi_a$.

В связи с тем, что χ_s и χ_a зависят только от двух квантовых чисел m_{s_1} и m_{s_2} , определяющих проекции спинов каждого электрона на физически выделенное направление, появляется возможность на-

глядного толкования набора спиновых функций. Первые две функции χ_s (5.163), согласно определению функций α и β , соответствуют суммарной проекции спинов $+1$ и -1 на выделенное направление. Третья функция χ_s соответствует нулевой проекции двух спинов на выделенное направление. Этот результат можно интерпретировать следующим образом. Два спина, два вектора $\vec{s}_1$ и $\vec{s}_2$ ориентируются так, что образуют суммарный спиновый момент $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, которому соответствует квантовое число $S = s_1 + s_2 = 1$. Этот суммарный спиновый момент может, согласно правилам пространственного квантования, давать три проекции на выделенное направление, которые равны $0, \pm 1$. Этим трем проекциям и соответствуют три функции χ_s (5.163).

Если предположить, что физически выделенное направление определяется одним из спинов, например, вектором $\vec{s}_1$, то вектор $\vec{s}_2$ может двояко ориентироваться относительно $\vec{s}_1$. Первая возможность $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, когда $S = 1$, называемая параллельной ориентацией спинов, уже рассмотрена. Вторая возможность $-\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = 0$, $S = 0$ — называется антипараллельной ориентацией спинов. Этому случаю соответствует χ_a из набора спиновых функций (5.163). Таким образом, спины двух электронов атома гелия могут быть ориентированы как параллельно, так и антипараллельно. В первом случае суммарный спин дает три возможные проекции на выделенное направление, которым соответствуют три функции χ_s (5.163). В случае антипараллельной ориентации спинов получаем только одну нулевую проекцию. Ей соответствует χ_a из набора (5.163).

Использованные наглядные векторные представления являются частью векторной модели атома. Более подробно векторная модель атома будет рассмотрена в следующей главе. Теперь перейдем к рассмотрению свойств полной волновой функции, зависящей как от пространственных, так и от спиновых координат электрона.

В соответствии с (5.162) имеется, формально, возможность получить полную функцию Ψ как симметричную, так и антисимметричную по отношению к перестановке пары электронов. Действительно, произведения $\psi_s \chi_s$ и $\psi_a \chi_a$ будут симметричны по отношению к перестановке пары электронов, а произведения $\psi_s \chi_a$ и $\psi_a \chi_s$ — антисимметричны. Здесь сталкиваемся с одним из тех случаев, когда количество математически возможных решений превышает количество решений, физически реализуемых. Многочисленные эксперименты показывают, что физически реализуется только одна возможность: полная волновая функция для электронов, зависящая как от пространственных, так и от спиновых координат, всегда антисимметрична по отношению к перестановке пары электронов. Это значит, что соотношение (5.162) может быть реализовано только в виде

$$\Psi = \psi_s \chi_a, \quad \Psi = \psi_a \chi_s. \quad (5.164)$$

В тех случаях, когда рассматривается атомная система, содержащая более чем два электрона, оказывается математически возможным формирование таких полных волновых функций, характер симметрии которых должен описываться на языке теории групп и не может считаться просто симметричным либо антисимметричным по отношению к перестановке пары электронов. Тем не менее в природе всегда реализуются только те состояния, которые антисимметричны по отношению к перестановке пары электронов.

То, что полная волновая функция (5.164) всегда должна быть антисимметричной по отношению к перестановке пары электронов, приводит к весьма важному выводу, который называется *принципом Паули*. Прежде чем сформулировать принцип Паули, рассмотрим некоторые свойства функций ψ_s и ψ_a (5.155) и (5.156) с учетом выражений (5.164) и (5.163). Из выражения (5.155) для ψ_s следует, что $\psi_s \neq 0$ как в тех случаях, когда индексы l и 2 соответствуют различным наборам квантовых чисел n_1, l_1, m_{l_1} и n_2, l_2, m_{l_2} , так и в том случае, когда $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_{l_1} =$

$= m_{l_2}$. Напротив, из выражения (5.156) для ψ_a следует, что $\psi_a \neq 0$ в тех случаях, когда набор квантовых чисел n_1, l_1, m_1 отличается от набора n_2, l_2, m_2 , хотя бы одним из квантовых чисел n, l, m . В том случае, когда $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_1 = m_2$, согласно (5.156) получим $\psi_a \equiv 0$, чего не было для ψ_s . Если $\psi_a \equiv 0$, это значит, что указанные состояния не существуют, т. е. вероятность обнаружить электрон в данном состоянии равна нулю. Согласно (5.164) ψ_a реализуется только в случае, когда $\chi = \chi_s$, а это соответствует параллельной ориентации спинов, т. е. случаю, когда $m_{s_1} = m_{s_2}$. В итоге приходим к выводу: у атома не может быть двух электронов, состояния которых характеризовались бы одинаковыми наборами четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s . Это утверждение представляет собой одну из возможных формулировок принципа Паули. Принцип Паули может быть сформулирован несколько иначе, что не меняет его сути: каждому электрону атома соответствует свой набор четырех квантовых чисел. Состояние одного электрона отличается от состояния другого хотя бы за счет одного из четырех квантовых чисел. Указанный набор квантовых чисел, вообще говоря, не является единственным возможным. Иногда бывает удобно использовать другой эквивалентный набор четырех квантовых чисел. Сущность принципа Паули при этом также не меняется.

Рассмотрим самое низкое энергетическое состояние атома гелия. В нуле-

вом приближении его энергия равна $W_1 + W_2$ (см. 5.153). В первую очередь должна быть учтена эта сумма, а затем уже поправки на кулоновское и обменное взаимодействие (5.159). Минимальные значения W_1 и W_2 получим для набора квантовых чисел $n_1 = 1, l_1 = 0, m_{l_1} = 0, n_2 = 1, l_2 = 0, m_{l_2} = 0$. Все три квантовых числа, характеризующих пространственную волновую функцию каждого из электронов, оказались одинаковыми. Чтобы не был нарушен принцип Паули, необходимо положить $m_{s_1} \neq m_{s_2}$. Состояние, для которого $m_{s_1} = m_{s_2}$, не реализуется. Таким образом, для самого низкого энергетического состояния атома гелия полная волновая функция может быть представлена в виде

$$\Psi = \psi_s \chi_a,$$

т. е. спины электронов антипараллельны, как первый, так и второй электрон находятся в состоянии $1s$, что записывают в виде $1s^2$. Напомним, что s означает $l = 0$, число 1 перед s означает $n = 1$, индекс 2 говорит о том, что имеется два электрона в состоянии $1s$. Состояние типа $\Psi = \psi_a \chi_s$ для конфигурации $1s^2$ запрещено по принципу Паули (см. рис. 6.6).

Принцип Паули особенно важен, когда рассматриваются возможные состояния электронов многоэлектронных атомов. Эти вопросы подробно будут рассмотрены в следующей главе.

СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК И СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ

Порядковый номер элемента в периодической системе элементов Менделеева равен заряду ядра и, соответственно, числу электронов атома. Для большин-

ства атомов таблицы Менделеева число электронов достигает нескольких десятков. Точное решение уравнения Шредингера для такого количества взаимо-

действующих частиц невозможно. Поэтому особенно важно как можно полнее использовать результаты, полученные при решении уравнений Шредингера для атомов водорода и гелия.

Состояние каждого электрона как у атома водорода, так и у атома гелия можно определить, задав четыре квантовых числа — n , l , m_l и m_s . Такой способ определения состояния отдельных электронов с успехом может быть применен в случае многоэлектронных атомов. Анализируя возможные состояния электронов сложного атома, необходимо учитывать принцип Паули. Согласно принципу Паули любая пара электронов многоэлектронного атома должна иметь наборы из четырех квантовых чисел n , l , m_l , m_s , отличающиеся хотя бы одним квантовым числом.

Наряду с указанными двумя положениями следует руководствоваться также еще одним правилом. По мере увеличения заряда ядра и, соответственно, числа электронов будет происходить заполнение электронами наиболее низких энергетических состояний. Указанные положения представляют собой естественное обобщение полученных ранее результатов. Они будут использованы для объяснения периодичности химических свойств элементов, а также при систематике электронных состояний атомов.

§ 6.1. ЗАПОЛНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

Понятие *электронной оболочки* атома нельзя считать строго определенным. Чаще всего термин «*электронная оболочка*» используется в трех значениях: 1) как совокупность всех электронов атома; 2) как совокупность таких электронов атома, состояния которых характеризуются одинаковым значением квантового числа n . Остальные квантовые числа — l , m_l , m_s — могут иметь различные значения. Иногда n -оболочку называют n -слоем; 3) как совокупность таких электронов атома, у которых состояния характеризуются одинаковыми значениями двух квантовых чисел — n , l , а остальные — m_l и m_s могут иметь

произвольные значения. Необходимо отметить, что электроны, для которых n и l одинаковы, называются *эквивалентными*. В противном случае электроны называют *неэквивалентными*.

Выясним, каково максимальное число электронов, которые могут содержаться в электронной оболочке с фиксированным значением квантового числа l при заданном n . В соответствии с обозначением s , p , d , f и т. д. для значений $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ говорят о s -, d -, p -, f -оболочках и s -, p -, d -, f -электронах.

Для фиксированного значения l квантовые числа m_l и m_s принимают значения

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \\ m_s = \pm 1/2.$$

Отсюда следует, что максимальное число электронов в l -оболочке равно $2(2l + 1)$. Конечно, каждая l -оболочка может содержать и меньшее число электронов, что зависит от конкретных условий. Если l -оболочка содержит максимальное число электронов, то она называется *заполненной*. Оболочки s , p , d , f могут содержать не более чем 2, 6, 10, 14 электронов соответственно. *Заполненные электронные оболочки* обозначают обычно ns^2 , np^6 , nd^{10} , nf^{14} , ..., где n — главное квантовое число.

Рассмотрим, какое максимальное число электронов может содержать n -оболочка. Для фиксированного n квантовое число l принимает значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$. Поскольку каждому l соответствует $2(2l + 1)$ состояний, то максимальное число электронов в n -оболочке определится из выражения

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

т. е. оболочки $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ могут содержать по 2, 8, 18, 32... электронов. Подобно l -оболочкам n -оболочки также имеют буквенные обозначения. Квантовым числам $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ соответствуют буквенные обозначения $K, L, M, N, \dots$. Эти обозначения обычно используются при систематике рентгеновских спектров. Подробнее об этом речь будет идти в гл. 8.

Поскольку каждая электронная оболочка может содержать ограниченное

число электронов, то по мере увеличения числа электронов в атоме будут заполняться новые электронные оболочки. Количество заполненных электронных оболочек будет расти вместе с числом электронов в атоме. В первую очередь должно происходить заполнение оболочек с минимальной энергией. В связи с этим необходимо располагать сведениями об энергии, соответствующей различным оболочкам. Как было показано при анализе уравнения Шредингера для атома водорода, энергия его электрона зависит только от главного числа n и не зависит от l . Этот факт специфичен только для атома водорода. Оказалось, что если бы потенциальная энергия электрона в поле ядра соответствовала

не кулоновскому закону $V \sim \frac{1}{r}$, а например, закону $V \sim \frac{1}{r+\delta}$, где $\delta \neq 0$, то

энергия электрона уже зависела бы как от n , так и от l . В частности, в случае атома гелия можно задачу рассматривать следующим образом. Пусть один электрон находится в состоянии $1s$. Электронное облако $1s$ имеет сферическую симметрию, плотность его быстро убывает по мере увеличения r . Поэтому для второго электрона потенциальная энергия будет изменяться по закону $V' =$

$= -\frac{(Z-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, если r велико. Множитель $Z-1$ есть эффективный заряд системы ядро + $1s$ -электрон. Напротив, на очень малых расстояниях от ядра наличием электронного облака $1s$ можно пренебречь, и потенциальная энергия второго электрона в поле ядра будет изменяться по закону $V'' = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Для средних состояний зависимость потенциальной энергии не будет соответствовать ни V' , ни V'' . Она может быть представлена в виде

$V = -\frac{(Z-\sigma)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, где σ — величина, зависящая от r , характеризует степень экранирования ядра $1s$ -электроном. Таким образом, в целом потенциал оказывается не кулоновским. Это приводит к тому, что потенциальная энергия второго электрона зависима не только от n , но и от l . Все сказанное распространяется, в свою очередь, и на первый электрон. Тот факт, что для атома водорода энергия не зависит от l , называется иногда *случайным вырождением*. Случайное вырождение не наблюдается для многоэлектронных атомов. Для них энергия электронов зависит от квантовых чисел n и l , она возрастает как при увеличении n , так и при увеличении l .

В соответствии с этим Маделунгом было сформулировано правило заполнения электронных оболочек атомов. Заполнение идет в порядке возрастания суммы $n+l$. Для каждого значения суммы $n+l$ заполнение идет в порядке возрастания n . Порядок заполнения оболочек атомов указан в табл. 6.1. Там же указаны периоды таблицы Менделеева. Каждый период из таблицы Менделеева начинается с заполнения s -оболочки и заканчивается (за исключением первого и последнего) заполнением p -оболочки.

В табл. 6.2 показано заполнение электронных состояний с ростом порядкового номера элемента. Для каждого периода заполнение p -оболочек, соответствующих главным квантовым числам от 2 до 6, происходит регулярно, то есть при увеличении порядкового номера элемента на единицу в p -оболочку добавляется один электрон, пока она не заполнится полностью. Для 4-го, 5-го и 6-го периодов заполнение d -оболочек нейтральных атомов нерегулярно. Здесь отчетливо видна конкуренция между

Таблица 6.1

$n + l$	1	2	3	4	5	6	7	8					
Электронные состояния	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d4p	5s	4d5p	6s	4f5d6p	7s	5f
Периоды	1	2	3	4	5	6	7						

Таблица 6.2

Периоды	Оболочка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	1s	H	He																												
2	2s 2p	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																						
3	3s 3p	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar																						
4	4s 3d 4p	K	Ca																												
5	5s 4d 5p	Rb	Sr																												
6	6s 4f 5d 6p	Cs	Ba																												
7	7s 5f 6d	Fr	Ra																												

Таблица 6.3

Номер	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Ион Оболочка	Sc ²⁺ 3d	Ti ²⁺ 3d ²	V ²⁺ 3d ³	Cr ²⁺ 3d ⁴	Mn ²⁺ 3d ⁵	Fe ²⁺ 3d ⁶	Co ²⁺ 3d ⁷	Ni ²⁺ 3d ⁸	Cu ²⁺ 3d ⁹	Zn ²⁺ 3d ¹⁰
Номер	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Ион Оболочка	Y ²⁺ 4d	Zr ²⁺ 4d ²	Nb ²⁺ 4d ³	Mo ²⁺ 4d ⁴	Tc ²⁺ 4d ⁵	Ru ²⁺ 4d ⁶	Rh ²⁺ 4d ⁷	Pd ²⁺ 4d ⁸	Ag ²⁺ 4d ⁹	Cd ²⁺ 4d ¹⁰
Номер	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Ион Оболочка	Lu ²⁺ 6s	Hf ²⁺ 5d ²	Ta ²⁺ 5d ³	W ²⁺ 5d ⁴	Re ²⁺ 5d ⁵	Os ²⁺ 5d ⁶	Ir ²⁺ 5d ⁷	Pt ²⁺ 5d ⁸	Au ²⁺ 5d ⁹	Hg ²⁺ 5d ¹⁰

d- и *s*-электронами. Регулярность заполнения *d*-оболочек для указанных элементов наблюдается не для нейтральных атомов, а для двукратно заряжен-

ных ионов. В табл. 6.3 приведены электронные конфигурации для двукратно заряженных ионов *d*-элементов 4-го, 5-го и 6-го периодов таблицы Менделеева.

Из табл. 6.3 видно, что для ионов металлов Me^{2+} d -оболочка заполняется регулярно, за исключением одного элемента Lu^{2+} . У него энергия $6s$ -электрона оказывается меньше, чем энергия $5d$ -электрона. Указанные отклонения от правила Маделунга позволяют говорить о том, что оно выполняется лишь в общих чертах.

Еще более значительные отклонения от правила Маделунга наблюдаются для элементов с заполняющейся f -оболочкой. В этом случае с f -электронами конкурируют s - и d -электроны. Эти элементы относятся к группам редкоземельных элементов — лантаноидам — 57—70 и актиноидам — 89—102. Регулярное заполнение оболочки с ростом порядкового номера элемента наблюдается для трехкратно заряженных ионов (табл. 6.4).

ных групп определены по-разному. Одни к группе лантаноидов относят 14 элементов — с 57-го по 70-й, а другие — с 58-го по 71-й. Иными словами, относительно элементов от Ce (58) по Yb (70) включительно нет разногласий. Расхождение касается двух элементов — La (57) и Lu (71). Один из них должен быть включен в группу лантаноидов так, чтобы их полное число составляло 14 — по числу электронов в заполненной f -оболочке. В табл. 6.2 элемент, La (57) отнесен к группе f -элементов. Согласно правилу Маделунга этот элемент должен был бы содержать один f -электрон, но вместо f -электрона имеется d -электрон. Несмотря на такое отклонение от правила Маделунга, La в табл. 6.2 отнесен к группе f -элементов лантаноидов, что не нарушает общих закономерностей в таблице.

Таблица 6.4

Номер	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Ион Оболочка	Ce ³⁺ 4f	Pr ³⁺ 4f ²	Nd ³⁺ 4f ³	Pm ³⁺ 4f ⁴	Sm ³⁺ 4f ⁵	Eu ³⁺ 4f ⁶	Gd ³⁺ 4f ⁷	Tb ³⁺ 4f ⁸	Dy ³⁺ 4f ⁹	Ho ³⁺ 4f ¹⁰	Er ³⁺ 4f ¹¹	Tm ³⁺ 4f ¹²	Yb ³⁺ 4f ¹³
Номер	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Ион Оболочка	Th ³⁺ 5f	Pa ³⁺ 5f ²	U ³⁺ 5f ³	Np ³⁺ 5f ⁴	Pu ³⁺ 5f ⁵	Am ³⁺ 5f ⁶	Cm ³⁺ 5f ⁷	Bk ³⁺ 5f ⁸	Cf ³⁺ 5f ⁹	Es ³⁺ 5f ¹⁰	Fm ³⁺ 5f ¹¹	Md ³⁺ 5f ¹²	No ³⁺ 5f ¹³

Элементы периодической системы принято делить на четыре семейства в зависимости от заполняющейся электронной оболочки. Семейства s -, p -, d -, f -элементов образуют атомы, у которых происходит заполнение соответственно s -, p -, d -, f -оболочек. К s -элементам относятся, например, Na и Mg, к p -элементам — Zn, Sn, к d -элементам — Fe, Co, к f -элементам Nd, Eu и т. д. Однако в таком делении элементов имеется некоторая неоднозначность. Она связана, в частности, с элементами La (57) и Lu (71) и с определением групп f -элементов. Две группы элементов, у которых происходит заполнение f -оболочек, называются соответственно лантаноидами и актиноидами. В различных литературных источниках границы указан-

С другой стороны, фактически элемент La не содержит f -электронов. На этом основании вместо La в группу лантаноидов включают элемент Lu, у которого $4f$ -оболочка полностью заполнена. Элемент Ac (89) с внешней электронной оболочкой $6d7s^2$ по отношению к актиноидам находится в таком же положении, как La — к лантаноидам.

Анализ химических свойств элементов также не позволяет отдать предпочтение той или иной классификации. Лантаноиды совместно с элементами Sc и Y на основании общности химических свойств относятся к группе редкоземельных элементов (РЗЭ). Физические и химические свойства лантана и лютеция не зависят, естественно, от того, к какому семейству элементов они будут отнесены.

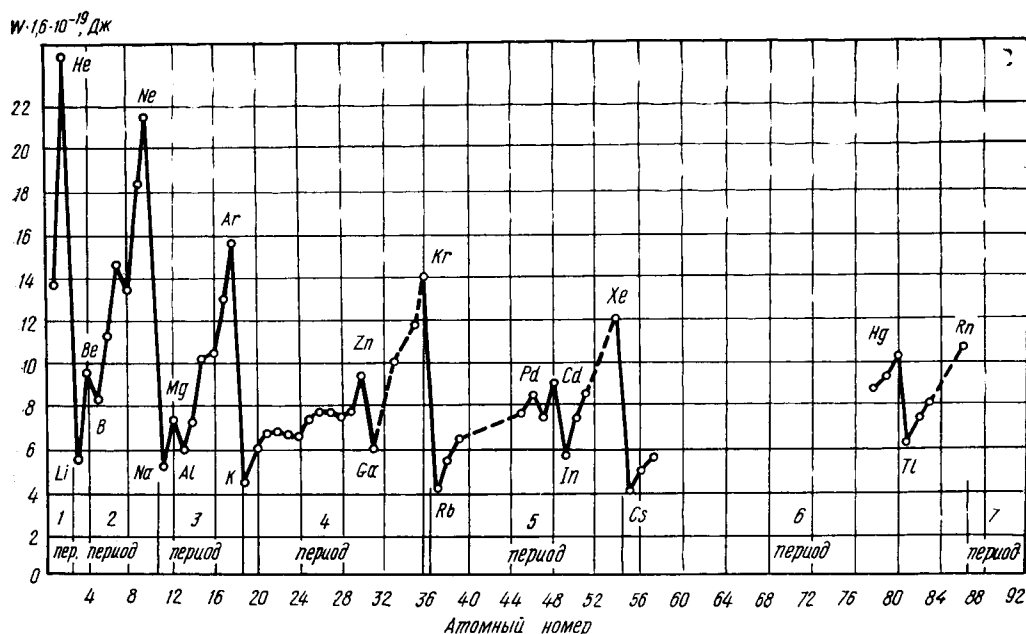


Рис. 6.1

Химические свойства элементов, как известно, связаны со строением внешней электронной оболочки атома. Одинаковое строение внешней электронной оболочки приводит к одинаковой химической активности элементов. Наименее активны химически инертные газы, у которых внешняя электронная оболочка полностью заполнена. Внутренние электронные оболочки оказывают незначительное влияние на химические свойства элементов. Это обусловлено тем, что внутренние электроны весьма прочно связаны с ядром и по этой причине в химических связях не участвуют. Немаловажную роль играет также то обстоятельство, что суммарный орбитальный момент и суммарный спиновый момент электронов, образующих замкнутую оболочку, равны нулю. В качестве примера рассмотрим заполненную p^6 -оболочку. Для электронов такой оболочки числа n и l одинаковы. Принцип Паули выполняется за счет различных значений чисел m_l и m_s . Для оболочки p^6 эти числа принимают значения

$$m_{l_i} = 1, \quad 1, \quad 0, \quad 0, \quad -1, \quad -1;$$

$$m_{s_i} = 1/2, \quad -1/2, \quad 1/2, \quad -1/2, \quad 1/2, \quad -1/2,$$

что дает 6 наборов для фиксированных n и l . Для оболочки p^6 , когда все возможные состояния заняты электронами, имеем

$$\sum_i m_{l_i} = 0, \quad \sum_i m_{s_i} = 0,$$

то есть суммарный орбитальный момент и суммарный спиновый момент равны нулю.

Аналогичным образом можно показать, что этот вывод справедлив для заполненных s -, d - и f -оболочек.

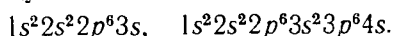
Заполненные оболочки оказываются наиболее прочными. Этим объясняется химическая инертность благородных газов и высокий потенциал ионизации — энергия, необходимая для отрыва электрона от атома. Значения потенциала ионизации представлены на рис. 6.1. Электрон, присоединяющийся к атому сверх заполненной электронной оболочки инертного газа, связан с атомом сравнительно слабо. Об этом говорят низкие потенциалы ионизации для атомов щелочных металлов и их высокая химическая активность. По мере увеличения числа электронов у атома происходит последовательное заполнение электронных l -оболочек. Каждый период

начинается с заполнения s -оболочки и заканчивается (за редким исключением) заполнением p -оболочки. Это приводит к периодическому повторению структуры внешней электронной оболочки и, следовательно, к периодическому повторению химических свойств элементов. Наблюдается также периодичность в физических свойствах, в частности, в значениях ионизационного потенциала (рис. 6.1).

Таким образом, использование принципа Паули позволяет объяснить периодичность в химических и физических свойствах атомов периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

§ 6.2. СИСТЕМАТИКА АТОМНЫХ СОСТОЯНИЙ

Заполнение электронных состояний у многоэлектронных атомов происходит в соответствии с принципом Паули и правилом Маделунга. Для каждого атома можно указать состояния всех его электронов, т. е. электронную конфигурацию. Например, электронные конфигурации Na (11 электронов) и K (19 электронов) могут быть записаны в следующем виде:



Такая полная запись употребляется редко. Как уже было показано, заполненные электронные оболочки обладают нулевым суммарным орбитальным и спиновым моментами. В связи с этим ограничиваются обычно указанием состояний электронов, имеющих сверх заполненных электронных оболочек. Сокращенная запись имеет следующий вид: для Na — $3s$, для K — $4s$, а для ртути, например, — $6s^2$, для свинца — $6p^2$ и т. д.

Указание электронной конфигурации для внешних электронов атома представляет значительную, но все же неполную информацию об электронном состоянии атома. Неполнота информации не связана с наличием внутренних электронов. Она связана с тем, что указание состояний отдельных электронов, в частности, их орбитальных моментов, не позволяет зачастую сделать однозначный вывод об орбитальном и спиновом моментах всего атома. Например,

у атома свинца ($6p^2$) суммарный орбитальный момент атома будет зависеть от относительной ориентации орбитальных моментов p электронов, т. е. от их векторной суммы. То же самое можно сказать и о спинах этих электронов — суммарный спин атома определяется векторной суммой спинов отдельных электронов. Кроме того, в результате различной относительной ориентации спинового момента атома и его орбитального момента полный момент атома также может быть различным. Полный момент представляет собой векторную сумму орбитального и спинового моментов атома.

Рассмотренное только что определение полного момента количества движения атома не является единственно возможным. Существуют и другие способы. Наиболее распространенными являются два способа классификации атомных состояний: 1) *связь Рессела—Саундерса*, 2) *jj-связь*.

6.2.1. Связь Рессела — Саундерса

Этот тип связи называют также *систематикой Рессела — Саундерса*, *нормальной связью*, или *LS-связью*. Для рассмотрения связи Рессела — Саундерса будем использовать *векторную модель атома*. Это значит, что каждому моменту количества движения ставится в соответствие вектор. Затем определяется векторная сумма отдельных векторов с учетом правил пространственного квантования. Указанные общие положения будут выяснены более детально в процессе описания связи Рессела — Саундерса.

Будем считать, что сверх заполненных электронных оболочек у атома имеется еще несколько электронов, которые не образуют заполненной электронной оболочки. Квантовым числам l_i этих электронов соответствуют векторы $\vec{l}_i$, а спиновым числам s_i — векторы $\vec{s}_i$. Электроны внутренних оболочек не рассматриваются, так как моменты их электронов полностью скомпенсированы до суммарного нулевого значения.

Связь Рессела—Саундерса соответствует такому случаю, когда в первую очередь необходимо учесть взаимодействие моментов $\vec{l}_i$ друг с другом и таким же

образом взаимодействие моментов $\vec{s}_i$.
 Полный орбитальный $\vec{L}$ и полный спи-
 нный $\vec{S}$ моменты атома определяются
 из выражений

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad (6.1)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i. \quad (6.2)$$

Полному орбитальному моменту $\vec{L}$ атома
 соответствует квантовое число L , кото-
 рое принимает только целочисленные
 значения. Если у атома сверх заполнен-
 ных электронных оболочек имеется два
 электрона с квантовыми числами l_1 и l_2 ,
 то значения L определяются из выраже-
 ния

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|. \quad (6.3)$$

Если у атома имеется три электрона, то
 вначале определяют L' по правилу (6.3),
 а затем число L по аналогичному пра-
 вилу

$$L = L' + l_3, L' + l_3 - 1, \dots, |L' - l_3|. \quad (6.4)$$

Такой метод может быть распространен
 и на большее число электронов.

Вектору $\vec{S}$ ставится в соответствие
 квантовое число S , которое определяется
 по правилам, аналогичным (6.3) и (6.4).
 Поскольку, в отличие от чисел l_i , все
 квантовые числа $s_i = 1/2$, то возможные
 значения S определяются лишь числом
 электронов и могут быть сведены в таб-
 лицу (табл. 6.5).

Число S принимает полуцелые значе-
 ния для нечетного и целые — для чет-
 ного числа электронов в атоме. Величина

$$x = 2S + 1 \quad (6.5)$$

определяет возможное число проекций
 вектора $\vec{S}$ на выделенное направление.
 Совокупность состояний атома с данной
 электронной конфигурацией при за-
 данном значении чисел L и S называется
термом (Второе определение термина).
 Величина x определяет *мультиплет-*
ность термина. Сопоставление названий
 с численным значением x дано в табл.
 6.6.

Таблица 6.5

Число электронов	S										
1	1/2										
2	0	1									
3	1/2	3/2									
4	0	1	2								
5	1/2	3/2	5/2								
6	0	1	2	3							
7	1/2	3/2	5/2	7/2							
8	0	1	2	3	4						
9	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2						
10	0	1	2	3	4	5					
x	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Таблица 6.6

x	Название термина	x	Название термина
1	синглет	7	септет
2	дублет	8	октет
3	триплет	9	нонет
4	квартет	10	дектет
5	квинтет	11	ундектет
6	секстет		

Состояния, относящиеся к одному тер-
 му, отличаются значениями $\vec{J}$ — пол-
 ного момента атома, который определя-
 ется как векторная сумма

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (6.6)$$

Вектору $\vec{J}$ ставится в соответствие кван-
 товое число J , которое можно найти из
 соотношений типа (6.3)

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|. \quad (6.7)$$

Для связи Рессела — Саундерса разра-
 ботана специальная система обозначе-
 ний, которая широко используется в
 спектроскопии. Числам L , как и в слу-
 чае чисел l , ставятся в соответствие бук-
 венные обозначения $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \dots$

$$S, P, D, F, G, H, I, K, \\ L, M, N, \dots$$

Состояние атома по систематике Рессе-ла — Саундерса определяется заданием чисел κ , L , J . Вместо L записывается соответствующее буквенное обозначение. Значение κ ставится в виде индекса вверху слева, а J — в виде индекса внизу справа. Запись ${}^3P_2$ означает, что $\kappa = 3$, $L = 1$, $J = 2$ для состояния ${}^2P_{3/2}$ — $\kappa = 2$, $L = 1$, $J = 3/2$ и т. д.

Важной характеристикой атомного состояния является его *четность*. Ранее было изложено правило Лапорта, согласно которому в дипольном приближении разрешены переходы между состояниями различной четности (§ 5.3). Это правило справедливо и для многоэлектронных атомов. В случае атома водорода, содержащего всего один электрон, четность состояния определялась по числу l : четным l соответствовали четные состояния, нечетным — нечетные. Для атома гелия четность одноэлектронных функций определяется так же, в зависимости от четности чисел l_1 и l_2 . Четность полной волновой функции гелия, содержащей произведение одноэлектронных волновых функций для первого и второго электронов, определяется следующим образом: если $(-1)^{l_1+l_2} = 1$, состояние четное, если $(-1)^{l_1+l_2} = -1$ — состояние нечетное.

Аналогично для многоэлектронных атомов: состояние четное, если $(-1)^{\sum l_i} = 1$, и нечетное, если $(-1)^{\sum l_i} = -1$. Другими словами, четной сумме $\sum l_i$

соответствует четное состояние атома и наоборот. Иногда нечетные состояния отмечаются специальным индексом справа вверху, например ${}^3P_1^o$. Этот индекс соответствует начальной букве английского слова «odd» — нечетный. Все термы, возникающие из заданной электронной конфигурации, имеют одинаковую четность. Отметим, что состояние ${}^3P_1$, приведенное в качестве примера нечетного состояния, может быть, вообще говоря, и четным, и нечетным. Это зависит от электронной конфигурации.

Важной характеристикой электронного состояния является его статистический вес, или кратность вырождения. Каждому состоянию соответствует вектор

$\vec{J}$, который может давать различные проекции на выделенное направление. Кратность вырождения g определяется числом возможных ориентаций вектора $\vec{J}$ и

$$g = 2J + 1, \quad (6.8)$$

где J — квантовое число, соответствующее вектору $\vec{J}$.

Рассмотрим теперь несколько примеров электронных конфигураций и определим состояния атомов в соответствии с систематикой Рессе-ла — Саундерса. Пусть имеем электронную конфигурацию pd . Для двух электронов, согласно табл. 6.5, имеем $S = 0$ и 1 , $\kappa = 1$ и 3 . В соответствии с (6.3) для L получим значения $L = 3, 2, 1$. Отсюда ясно, что электронной конфигурации pd соответствуют следующие состояния:

$${}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_3, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3, {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4.$$

Иными словами, получим три синглетных термина ${}^1PDF$ и три триплетных термина ${}^3PDF$. Каждый триплетный терм содержит по три уровня, которые отличаются значениями квантового числа J .

Определим теперь состояния атома с электронной конфигурацией pdf . В соответствии с общим правилом вначале найдем значения L', S' . Они, фактически, определены в предыдущем примере: $L' = 3, 2, 1$, $S' = 0, 1$. Теперь используем соотношения (6.4) и получим при $L' = 3$, $l_3 = 3$ $L = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$, т. е. термы

$$I, H, G, F, D, P, S; \quad (6.9)$$

при $L' = 2$, $l_3 = 3$ $L = 5, 4, 3, 2, 1$, т. е. термы

$$H, G, F, D, P; \quad (6.9a)$$

при $L' = 1$, $l_3 = 3$ $L = 4, 3, 2$, т. е. термы

$$G, F, D. \quad (6.9b)$$

Значения квантового числа S найдем аналогичным образом:

$$\text{при } S' = 1 \text{ и } s_3 = 1/2 \quad S = 3/2, 1/2;$$

$$\text{при } S' = 0 \text{ и } s_3 = 1/2 \quad S = 1/2. \quad (6.10)$$

Так как значение $S = 1/2$ получаем дважды, то дублетных термов ($S = 1/2$)

будет вдвое больше, чем квартетных ($S = 3/2$). Следовательно, из каждого терма, определенного выше (6.9, а, б), получим один квартетный и два дублетных терма. В (6.9, а, б) термы G, F, D встречаются трижды, H и P — дважды, I и S — один раз. В итоге получим набор термов

$${}^2SPDFGHI \quad {}^4SPDFGHI.$$

$$2\ 4\ 6\ 6\ 6\ 4\ 2 \qquad 2\ 3\ 3\ 3\ 2$$

Числа под термами указывают, сколько раз встречается данный терм, единица при этом опускается.

Рассмотренные термы электронных конфигураций образованы неэквивалентными электронами. В этом случае выполнение принципа Паули обеспечено за счет неэквивалентности электронов. Для электронных конфигураций, состоящих из эквивалентных электронов, положение более сложное.

В случае неэквивалентных электронов вначале находим возможные значения квантового числа L . Для каждого L квантовое число m_L , определяющее пространственное квантование вектора $\vec{L}$, принимает значения

$$m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L. \quad (6.11)$$

Возможен и другой путь. Квантовое число m_L можно найти из соотношения

$$m_L = \sum_i m_{l_i}, \quad (6.12)$$

где m_{l_i} — квантовые числа, соответствующие проекциям векторов $\vec{l}_i$ отдельных электронов. Затем нужно сгруппировать числа m_L таким образом, чтобы каждому набору чисел m_L можно было поставить в соответствие вектор $\vec{L}$.

Оба способа дают в итоге один и тот же результат. Первый способ проще, поэтому он применяется в случае неэквивалентных электронов. Для эквивалентных электронов предпочтение следует отдать второму способу, хотя он более сложен. Применение второго способа позволяет проследить за значениями чисел m_{l_i} и m_{s_i} для каждого электрона и избежать нарушений принципа Паули.

В качестве примера рассмотрим состояния для конфигурации p^2 , т. е. для

двух эквивалентных p -электронов. Возможные значения m_L (6.12) удобно свести в табл. 6.7.

Таблица 6.7

$m_{l_2} \backslash m_{l_1}$	1	0	-1
1	2	1	0
0	1	0	-1
-1	0	-1	-2
наборы	(0)	(1)	(2)

Аналогичную таблицу (табл. 6.8) составим для чисел m_S , определяющих возможные проекции вектора $\vec{S}$ на выделенное направление. Числа m_S могут быть определены по аналогии с (6.12) из выражения

$$m_S = \sum_i m_{s_i}. \quad (6.13)$$

Все девять чисел m_L (табл. 6.7) сгруппируем в три набора 2, 1, 0, -1, -2 — набор (2) (верхняя строка и правый столбец), 1, 0, -1 — набор (1), 0 — набор (0). Наборам (2), (1) и (0) можно поставить в соответствие квантовые числа $L = 2, 1, 0$. Все три набора не противоречат принципу Паули, если $m_S = 0$. Если же $m_S = \pm 1$, то диагональные значения $m_L = 2, 0, -2$ из табл. 6.7 нужно исключить, так как в этом случае они противоречат принципу Паули. Каждому из значений $m_S = \pm 1$ соответствуют только наборы (1). Наборы (1), отличающиеся перестановкой электронов, считаем за один на-

Таблица 6.8

$m_{s_2} \backslash m_{s_1}$	1/2	-1/2
1/2	1	0
-1/2	0	-1

бор. В результате получаем наборы для каждого из значений m_S , представленные в табл. 6.9. Согласно этой таблице состояние P реализуется при трех значениях проекции суммарного спина, а состояния S и D — только при нулевой проекции суммарного спина. Поэтому получим триплетный ${}^3P$ -терм и синглетные ${}^1S$ - и ${}^1D$ -термы: ${}^1S_0$, ${}^3P_{0,1,2}$, ${}^1D_2$.

Если два p -электрона неэквивалентны, т. е. принадлежат электронной конфигурации $n_1 p n_2 p$, то получим большее число термов, а именно

$${}^1S_0, {}^1P_1, {}^1D_2, \text{ и } {}^3S_1, {}^3P_{0,1,2}, {}^3D_{1,2,3}.$$

Обратим внимание на то, что в отличие от ${}^3P$ - и ${}^3D$ -термов терм ${}^3S$ содержит не три уровня, а лишь один. В общем случае число уровней меньше его мультиплетности, если $L < S$. Такие термы называются неполными.

Таблица 6.9

m_S	Наборы	Состояние
1	(1)	P
0	(2), (1), (0)	D, P, S
-1	(1)	P

Систематика Рессела — Саундерса наиболее широко применяется в спектроскопии. В некоторых случаях, в особенности для тяжелых элементов, используется jj -связь.

6.2.2. jj -связь

В этом случае в первую очередь учитывается взаимодействие между орбитальным моментом $\vec{l}_i$ и спином $\vec{s}_i$ одного и того же электрона. Вначале определяют полный момент i -го электрона

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i. \quad (6.14)$$

Вектору $\vec{j}_i$ ставится в соответствие квантовое число j_i . Полный момент атома $\vec{J}$ находим как векторную сумму моментов

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i. \quad (6.15)$$

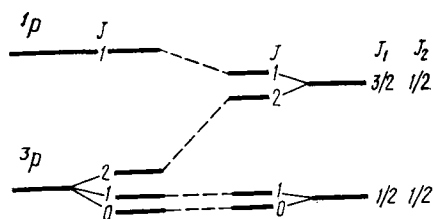


Рис. 6.2

Вектору $\vec{J}$ ставится в соответствие квантовое число J .

В качестве примера рассмотрим конфигурацию sp . Для данной конфигурации имеем $l_1 = 0$, $s_1 = 1/2$ и $l_2 = 1$, $s_2 = 1/2$. Для s -электрона квантовое число $j_1 = 1/2$, для p -электрона — $j_2 = 1/2, 3/2$. В случае jj -связи состояния обозначают как $(j_1, j_2)_J$, т. е. указывают в скобках значения j_1 и j_2 , значение J — в виде индекса. Для рассматриваемой sp -конфигурации получаем четыре состояния

$$(1/2, 1/2)_0, (1/2, 1/2)_1, (1/2, 3/2)_1, (1/2, 3/2)_2.$$

Количество возможных состояний атома для заданной электронной конфигурации не зависит от типа связи. Действительно, число состояний определяется по возможному числу значений квантового числа J . В случае связи Рессела — Саундерса возможные значения $\vec{J}$ определяются из формулы

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{l}_i + \sum_i \vec{s}_i. \quad (6.16)$$

Правая часть формулы (6.16) может быть записана в виде $\vec{J} = \sum_i (\vec{l}_i + \vec{s}_i) = \sum_i \vec{j}_i$, что совпадает с формулой (6.15).

Найдем состояния sp -конфигурации для случая связи Рессела — Саундерса и сопоставим их с найденными ранее. Получим $L = 1$, $S = 0, 1$, возможные состояния — ${}^3P_{0,1,2}$ и ${}^1P_1$. Сопоставление состояний показано на рис. 6.2.

На практике, вместо того чтобы для тяжелых элементов применять jj -связь, используют систематику Рессела — Саундерса. В частности, для атома

ртути (порядковый номер 80) первые возбужденные электронные состояния имеют *sp*-конфигурацию. Их обозначают по систематике Рессела — Саундерса, как показано на рис. 6.2.

Наряду с рассмотренными двумя типами связи существуют и другие, промежуточные. Например, для атомов инертных газов часто применяется (*j*, *l*)-связь.

Применение того или иного вида связи зависит от типа взаимодействия, которое должно быть учтено в первую очередь. Об этом уже говорилось, когда рассматривались связи *LS* и *jj*. Несмотря на то, что общее число состояний получается одинаковым, один из видов связи может оказаться более удобным, чем другой. Если для систематики состояний используются квантовые числа *L* и *S*, то правила отбора для переходов между состояниями также формулируются для чисел *L* и *S*. Найденные правила отбора будут нарушаться, если фактическая связь не соответствует *LS*-связи. В частности, для *jj*-связи квантовые числа *L* и *S* не имеют смысла, поэтому правила отбора должны формулироваться без использования чисел *L* и *S*. Более подробно эти вопросы рассмотрим в следующем параграфе.

§ 6.3. СПЕКТРЫ АТОМОВ С ОДНИМ И ДВУМЯ ВНЕШНИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В классической электродинамике рассматриваются системы, которые характеризуются сложным распределением зарядов в пространстве. Для таких систем принято вводить понятия дипольного, квадрупольного и более высоких моментов системы. Можно привести примеры, когда отличен от нуля только один из моментов системы. Если система состоит всего из двух зарядов $+e$ и $-e$, расположенных в точках $\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ и $\vec{r}_2(x_2, y_2, z_2)$, $\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$, то у такой системы отличен от нуля только дипольный момент $\vec{P}$. Все остальные моменты равны нулю. Дипольный момент определяется из соотношения $\vec{P} = e(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, направлен вектор дипольного момента, как известно, от отрицательного заряда

к положительному. Если с течением времени изменяется дипольный момент системы, то система будет испускать электромагнитное излучение. Мощность его определяется формулой Герца (5.71).

Рассмотрим другой пример. Пусть четыре заряда расположены в вершинах квадрата. Два из них с зарядом $+e$ расположены на одной диагонали, а другие два с зарядом $-e$ — на другой. У такой системы отличен от нуля только квадрупольный момент. Если с течением времени размеры квадрата периодически изменяются, то система будет испускать электромагнитное излучение, называемое квадрупольным, в отличие от предыдущего дипольного. Для видимой области спектра интенсивность дипольного излучения на 7—8 порядков превышает интенсивность квадрупольного.

Электромагнитное излучение может испускаться не только при изменении электрических моментов системы, но и при изменении ее магнитного момента. Излучение, возникающее за счет последнего процесса, примерно на 6 порядков слабее, чем электродипольное излучение.

У сложных атомных систем испускание электромагнитного излучения возможно за счет любого из рассмотренных процессов. Поскольку электродипольное излучение наиболее интенсивно, то в дальнейшем ограничимся приближением электрического диполя.

Рассмотрим один из частных случаев электрического дипольного излучения. Пусть в плоскости *xu* имеем два электрических диполя, колеблющихся с одной частотой ω . Первый диполь ориентирован вдоль оси *x*, а второй — вдоль оси *y*. Считаем, что между колебаниями диполей есть сдвиг по фазе $\pi/2$. Такая система двух диполей эквивалентна ротатору и обладает моментом количества движения. В процессе испускания такой системой электромагнитного излучения ее запас энергии и момент количества движения уменьшаются до нуля. Как энергия, так и момент количества движения уносятся электромагнитным излучением.

Электромагнитное излучение, распространяющееся в плоскости *xu*, будет линейно поляризованным, а распростра-

нящееся вдоль оси z — поляризовано по кругу. Момент количества движения ротора передается циркулярно поляризованному электромагнитному излучению.

Поскольку в реальной ситуации электромагнитному полю соответствуют кванты света, то необходимо сделать вывод: момент количества движения передается квантам света. Квантам циркулярно поляризованного света соответствует проекция момента импульса фотона $\pm \hbar$ на направление распространения. Знак проекции зависит от направления вращения вектора $\vec{E}$. Кванты линейно поляризованного света можно рассматривать как результат суперпозиции право- и левополяризованных квантов. Каждый циркулярно поляризованный квант света, возникший в результате электрического дипольного излучения, имеет момент импульса, которому соответствует квантовое число $l' = 1$. Если квант света возникает в результате квадрупольного излучения, то его моменту импульса соответствует квантовое число $l' = 2$. Для более высоких электрических моментов момент импульса фотона будет еще больше.

6.3.1. Правила отбора

Учет момента импульса фотона позволяет получить правила отбора по квантовому числу J для состояний J_1 и J_2 , между которыми возможен электрический дипольный переход. Из закона сохранения момента импульса следует, что векторная сумма моментов атома $\vec{J}_1$ и фотона $\vec{l}'$ до акта поглощения кванта должна быть равна моменту атома $\vec{J}_2$ после поглощения. То же равенство должно выполняться и в случае испускания, с той лишь разницей, что процесс идет в обратном направлении. Согласно сказанному

$$\vec{J}_2 = \vec{J}_1 + \vec{l}'. \quad (6.17)$$

На основании векторного равенства (6.17) с учетом правил пространственного квантования можем записать выражения для квантовых чисел

$$J_2 = J_1 + l', \quad J_1 + l' - 1, \dots, |J_1 - l'|. \quad (6.18)$$

Используя (6.18), определим возможный набор значений J_2 для нескольких значений J_1 при $l' = 1$.

$$\begin{aligned} J_1 = 0, & \quad J_2 = 1, \\ J_1 = 1/2, & \quad J_2 = 1/2, 3/2, \\ J_1 = 1, & \quad J_2 = 0, 1, 2, \\ J_1 = 3/2, & \quad J_2 = 1/2, 3/2, 5/2. \end{aligned}$$

На основании полученных результатов можем правило отбора по квантовому числу J записать в следующем виде:

$$\Delta J = 0, \pm 1, J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0, \quad (6.19)$$

где последнее выражение говорит о том, что электрический дипольный переход запрещен из состояния $J_1 = 0$ в состояние $J_2 = 0$.

Рассмотрим правила отбора для квантовых чисел L и S . Эти числа имеют смысл для атомов, у которых реализуется связь Рессела — Саундерса. Состояние атома зависит от состояний отдельных электронов, входящих в его состав. В наиболее общем случае допустимо предположить, что при переходе атома из одного состояния в другое может меняться состояние всех его электронов. В действительности такой процесс требует больших затрат энергии и в оптической спектроскопии не наблюдается. Весьма мала вероятность такого процесса, когда одновременно у атома два электрона переходят из верхнего возбужденного состояния в нижнее. Чаще всего в спектроскопии совершаются такие переходы, когда атом переходит из одного состояния в другое за счет того, что изменяется состояние лишь одного электрона, в то время как состояния других электронов, определяемые набором четырех квантовых чисел, остаются неизменными. Такие переходы называются *одноэлектронными*. Как правило, остальные электроны находятся в невозбужденных состояниях. Встречаются случаи, когда один из «остальных» электронов также находится в возбужденном состоянии. Термы, которые получаются в этом случае, называются *«смещенными»*. Будем рассматривать переходы, которые связаны с изменением состояния лишь одного из электронов атома. У атомов бывает несколько электронов, которые могут изменять свое состояние под действием оптических квантов различной энергии.

Их называют иногда *оптическими электронами*.

Когда оптические электроны атома взаимодействуют с электромагнитной волной, можем выделить два типа взаимодействия — электрическое и магнитное. Электрическое поле волны взаимодействует с электронным облаком. В результате такого взаимодействия может измениться характер орбитального движения одного из электронов, что приведет к изменению квантового числа l . На спиновый магнитный момент электронной оболочки атома, определяемый квантовым числом S , будет действовать магнитное поле волны. Величина магнитного взаимодействия примерно на 6 порядков меньше электрического. Важно и другое обстоятельство. Длина волны оптического излучения на 2—3 порядка превышает размеры атомов. При взаимодействии электромагнитной волны с атомом последний находится практически в однородных электрическом и магнитном полях. Магнитное поле волны действует одинаково на спиновый магнитный момент каждого электрона. Поэтому оно не может изменить ориентацию спина одного из электронов по отношению к спинам других электронов. Таким образом, полный спин электронной оболочки атома не изменяется за счет взаимодействия с электромагнитным полем. Это приводит к правилу отбора для квантового числа S

$$\Delta S = 0. \quad (6.20)$$

Из-за малой величины магнитного взаимодействия сохраняется неизменной и ориентация спина, т. е.

$$\Delta m_S = 0. \quad (6.21)$$

Поскольку вектор $\vec{S}$ практически не взаимодействует с электромагнитной волной (в используемом нами приближении дипольного электрического взаимодействия), то изменения вектора $\vec{J}$ должны происходить за счет изменения вектора $\vec{L}$. В результате правило отбора для квантового числа L имеет вид такой же, как для квантового числа J ,

$$\Delta L = 0, \pm 1. \quad (6.22)$$

Рассмотрим еще правила отбора для проекций моментов на выделенное направление. Эти правила важно учитывать при анализе эффекта Зеемана. Вначале определим правила отбора для квантового числа m в случае одноэлектронных волновых функций $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi)$. Как было показано, переход между состояниями ψ_i и ψ_k разрешен, если не равен нулю интеграл

$$\vec{P}_{ik} = \int \psi_i^* \vec{e} r \psi_k r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (6.23)$$

Удобно вычислять интеграл (6.23) не для компонент x, y, z вектора $\vec{r}$, а для линейных комбинаций

$$\begin{aligned} \xi &= x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi}, \\ \eta &= x - iy = r \sin \theta e^{-i\varphi}, \quad \zeta = z. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Интегрирование выражения (6.23) по координате r не приводит к каким-либо ограничениям на значения квантовых чисел n_i и n_k . Проинтегрировав (6.23) по θ , получим уже известное правило отбора $\Delta l = \pm 1$, а по φ — правила отбора для числа m . Используем явные выражения для $\Phi_m(\varphi)$, подставим выражения (6.24) в (6.23), и интегралы, зависящие от φ , примут вид

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} e^{-im_i\varphi} e^{i\varphi} e^{im_k\varphi} d\varphi &= 2\pi \delta_{m_i, m_k+1}, \\ \int_0^{2\pi} e^{-im_i\varphi} e^{-i\varphi} e^{im_k\varphi} d\varphi &= 2\pi \delta_{m_i, m_k-1}, \quad (6.25) \\ \int_0^{2\pi} e^{-im_i\varphi} e^{im_k\varphi} d\varphi &= 2\pi \delta_{m_i, m_k}. \end{aligned}$$

Запишем правила отбора для квантового числа m на основании (6.25):

$$\Delta m = 0, \pm 1. \quad (6.26)$$

Из выражений (6.24) и (6.25) следует, что переход $\Delta m = 0$ совершается за счет z -компоненты дипольного момента. Переходам $\Delta m = \pm 1$ соответствуют компоненты $x \pm iy$. Каждая из них отвечает паре диполей, ориентированных по осям x и y и имеющих сдвиг по фазе $\pm \pi/2$. В этих случаях вдоль оси z испускается электромагнитное излучение, циркулярно поляризованное по правому и левому кругу соответствен-

но. Так как для многоэлектронных атомов ограничиваемся одноэлектронными переходами, то правила отбора для квантовых чисел m_L и m_J имеют тот же вид, что и для квантового числа m :

$$\Delta m_L = 0, \pm 1, \quad \Delta m_J = 0, \pm 1. \quad (6.27)$$

Подытожим правила отбора для излучательных переходов в многоэлектронных атомах в приближении электрического дипольного излучения: 1) правило Лапорта: четность меняется,

- 2) $\Delta l = \pm 1$; 6) $\Delta J = 0, \pm 1$;
- 3) $\Delta m_l = 0, \pm 1$; 7) $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$;
- 4) $\Delta S = 0$; 8) $\Delta m_J = 0, \pm 1$;
- 5) $\Delta m_S = 0$; 9) $\Delta L = 0, \pm 1$;
- 10) $\Delta m_L = 0, \pm 1$.

Правило 4 выполняется только в случае связи Рессела — Саундерса. Для тяжелых атомов, например, для ртути, где систематика Рессела — Саундерса является приближенной, это правило нарушается. Если правило отбора $\Delta S = 0$ выполняется, то это доказывает, что реализуется LS -связь.

6.3.2. Спектры атомов с одним оптическим электроном

К группе атомов с одним оптическим электроном относятся атом водорода и атомы щелочных металлов, которые содержат один оптический электрон сверх заполненных оболочек.

Используем связь Рессела — Саундерса для систематики состояний атома водорода и рассмотрим переходы между состояниями в соответствии с правилами отбора. Основные закономерности в спектре атома водорода были проанализированы ранее. Для более детального анализа возьмем первую линию из серии Бальмера H_α , которая возникает при переходе из состояния $n = 3$ в состояние $n = 2$. Для оболочки, состоящей из одного электрона, согласно табл. 6.5, имеем только дублетные состояния. Квантовому числу $n = 2$ отвечают состояния с $l = 0, 1$. Для атомов с одним электроном $L = l$, т. е. получим

$$L = l = 0, \quad {}^2S_{1/2}, \\ L = l = 1, \quad {}^2P_{1/2}, \quad {}^2P_{3/2}.$$

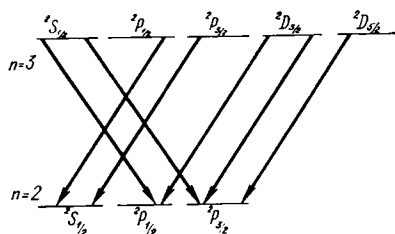


Рис. 6.3

Для квантового числа $n = 3$ имеем $l = 0, 1, 2$, откуда

$$L = l = 0, \quad {}^2S_{1/2}$$

$$L = l = 1, \quad {}^2P_{1/2}, \quad {}^2P_{3/2},$$

$$L = l = 2, \quad {}^2D_{3/2}, \quad {}^2D_{5/2}.$$

Таким образом, три состояния соответствуют значению $n = 2$ и пять — значению $n = 3$. Число возможных переходов между состояниями могло бы достигнуть 15, если бы все они были разрешены правилами отбора. Учет правил отбора сокращает число возможных переходов почти вдвое. Разрешенные правилами отбора переходы показаны на рис. 6.3. Согласно полученному результату, одной линии H_α соответствует 7 переходов. По теории Шредингера, все уровни с одинаковыми значениями n имеют одинаковую энергию. Поэтому при каждом из семи переходов возникает фотон с одной и той же энергией. Расположение уровней на рис. 6.3 учитывает вывод теории Шредингера.

Впоследствии были проведены более глубокие как теоретические, так и экспериментальные исследования структуры линии H_α . Они показали, что все семь переходов, за счет которых возникает линия H_α , характеризуются различными энергетическими интервалами. В действительности линия H_α состоит из семи очень близко расположенных компонент, которые обычными методами спектроскопии не могут быть разрешены, т. е. зафиксированы раздельно. Подробнее структура линии H_α будет рассмотрена в § 6.4.

Атомы щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs, Fr содержат один оптический электрон сверх заполненных оболочек. Оптические спектры этих элементов связаны с переходами внешнего электрона, который находится в электрическом поле

атомного остатка. В невозбужденном состоянии каждый из атомов щелочных металлов содержит один ns -электрон. Главное квантовое число принимает последовательно целочисленные значения от $n = 2$ для Li до $n = 7$ для Fr. Для спектров атомов щелочных металлов характерны общие закономерности, которые рассмотрим на примере атома Na. Отметим две особенности, которые, в отличие от атома водорода, проявляются в расположении термов для Na. Во-первых, энергия уровней Na зависит от n и l . Для атома водорода энергия уровней не зависит от квантового числа l . Этот факт, называемый часто случайным вырождением, связан с тем, что зависимость потенциальной энергии электрона у атома водорода от r имеет вид $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Для атома натрия эта зависимость более сложна. Потенциальная энергия внешнего электрона Na из-за влияния электронов атомного остатка может быть представлена в виде

$$V = -\frac{Z_{\text{эф}}e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (6.28)$$

где $Z_{\text{эф}}$ также зависит от r . На больших расстояниях $Z_{\text{эф}} = +1$, т. е. суммарному заряду ядра и остальных электронов. На малых расстояниях потенциальная энергия

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + C, \quad (6.29)$$

где Z — заряд ядра (для Na $Z = 11$), C — постоянная величина. Таким образом, потенциал атомного остатка отличается от кулоновского. Это приводит к снятию случайного вырождения, т. е. энергия уровней для Na зависит не только от n , но и от l .

Во-вторых, в спектрах атомов щелочных металлов проявляется тонкая структура. Ее появление связано с *мультиплетным расщеплением* термов. В частности, два уровня Na ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, которым соответствует электронная конфигурация $3p$, имеют различную энергию. Уровень ${}^2P_{3/2}$ расположен выше уровня ${}^2P_{1/2}$ на 17 см^{-1} . Различие в энергиях обусловлено взаимодействием орбитального магнитного момента со спиновым магнитным моментом электрона. За счет орбитального движения электрона соз-

дается магнитное поле, величина которого пропорциональна орбитальному моменту электрона, т. е. длине вектора $\vec{L}$. Энергия спинового магнитного момента в этом магнитном поле зависит от относительной ориентации векторов $\vec{L}$ и $\vec{S}$, т. е. от скалярного произведения $\vec{L}\vec{S}$.

Рассмотрим подробнее, как может быть учтено влияние квантового числа l на энергетические уровни атомов щелочных металлов.

Заполненные электронные оболочки характеризуются сферической симметрией. Поэтому внешний электрон щелочного металла находится в сферически-симметричном электрическом поле. Для него уравнение Шредингера будет, в общих чертах, такое же, как для электрона атома водорода; электрическое поле имеет сферическую симметрию, но его зависимость от r более сложная, чем в случае атома водорода. Разделение переменных может быть проведено тем же способом. Уравнения, зависящие от переменных θ и ϕ , имеют такие же решения, как в случае атома водорода. Отличие заключается в том, что уравнение для радиальных функций $R_{nl}(r)$ не может быть решено точно. В таких случаях используют обычно приближенные методы, в частности, теорию возмущений. С этой целью вместо (6.29) для потенциальной энергии запишем выражение

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[1 + C_1 \left(\frac{r_1}{r} \right) + C_2 \left(\frac{r_1}{r} \right)^2 + C_3 \left(\frac{r_1}{r} \right)^3 + \dots \right], \quad (6.30)$$

где r_1 — боровский радиус, C_i — константы, которые зависят от реального хода потенциала атомного остатка. Величину

$$\Delta V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[C_1 \frac{r_1}{r} + C_2 \left(\frac{r_1}{r} \right)^2 + C_3 \left(\frac{r_1}{r} \right)^3 + \dots \right] \quad (6.31)$$

будем рассматривать как малое возмущение по сравнению с кулоновским потенциалом. В качестве волновых функций нулевого приближения можно использовать известные функции $R_{nl}(r)$, полученные при решении уравнения Шредин-

гера для атома водорода. Поправку к энергии найдем из выражения

$$\Delta W_{nl} = \int_0^{\infty} R_{nl}^*(r) \Delta V R_{nl}(r) r^2 dr. \quad (6.32)$$

Проведем качественный анализ выражения (6.32). Величина ΔV принимает максимальное значение при $r \rightarrow 0$, а при $r \rightarrow \infty$ $\Delta V \rightarrow 0$. Из такого поведения ΔV можно заключить, что поправка $|\Delta W_{nl}|$ будет велика для тех состояний, у которых $|R_{nl}|^2$ имеет сравнительно большие значения при малых r . В области малых r большими значениями $|R_{nl}|^2$ характеризуются s -состояния. С увеличением квантовых чисел n и l значение $|R_{nl}|^2$ в области малых r уменьшается, вместе с тем уменьшается и $|\Delta W_{nl}|$.

Экспериментальные исследования и количественные расчеты позволяют получить формулу для энергии состояний с заданными n и l

$$\Delta W_{nl} = \frac{chR}{(n - \Delta_l)^2}, \quad (6.33)$$

где R — постоянная Ридберга, n — главное квантовое число, Δ_l — поправка, которая называется *квантовым дефектом*. В зависимости от значений $l = 0, 1, 2 \dots$ она обозначается $\Delta_s, \Delta_p, \Delta_d, \dots$ Экспериментальные значения квантового дефекта для состояний s, p, d, f различных щелочных элементов приведены в табл. 6.10.

Таблица 6.10

n	Z	Элемент	Δ_s	Δ_p	Δ_d	Δ_f
2	3	Li	0,412	0,041	0,002	0,000
3	11	Na	1,373	0,883	0,010	0,001
4	19	K	2,230	1,776	0,146	0,007
5	37	Rb	3,195	2,711	1,233	0,012
6	55	Cs	4,131	3,649	2,448	0,022

Хотя для каждого элемента величина квантового дефекта не зависит от n , однако его влияние на W_{nl} , что следует из формулы (6.33), будет уменьшаться с увеличением n . Из табл. 6.10 видно также, что Δ_l уменьшается с ростом l . Это, в целом, согласуется с приведенными ранее качественными соображениями.

Излучательные переходы между уровнями атомов удовлетворяют правилу отбора $\Delta l = \pm 1$. Для щелочных металлов $L = l$, поэтому излучательные переходы удовлетворяют правилу отбора $\Delta L = \pm 1$. В спектрах атомов щелочных металлов наблюдается несколько серий. Каждой спектральной серии, как и у атома водорода, соответствуют один нижний уровень и группа верхних уровней. Но, в отличие от атома водорода, где со всех верхних уровней (с заданным n) происходят переходы на избранный нижний, у щелочных металлов каждой серии соответствует своя группа верхних уровней. Известны следующие серии щелочных металлов:

1. Главная серия. Пренебрегая дублетным расщеплением, определим положение спектральных линий

$$\bar{\nu} = \frac{R}{(n - \Delta_s)^2} - \frac{R}{(n_1 - \Delta_p)^2}, \quad (6.34)$$

где, в зависимости от элемента n , Δ_s и Δ_p определяются из табл. 6.10, а $n_1 = n, n + 1, n + 2$ и т. д. Переходы совершаются из возбужденных состояний $n_1 p^2 P_{1/2, 3/2}$, а основное состояние $ns^2 S_{1/2}$.

2. Первая побочная (или диффузная) серия. Переходы совершаются из состояний $n_1 d^2 D_{3/2, 5/2}$ в состояние $np^2 P_{1/2, 3/2}$. Положение линий определяется формулой

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(n - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n_1 - \Delta_d)^2}, \quad (6.35)$$

где n , Δ_p и Δ_d даны в табл. 6.10, $n_1 = n, n + 1, n + 2, \dots$

3. Вторая побочная (резкая) серия. Нижнее состояние то же, что и в предыдущей серии — $np^2 P_{1/2, 3/2}$. Переходы происходят из расположенных выше состояний $n_1 s^2 S_{1/2}$. Серийная формула

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(n - \Delta_p)^2} - \frac{R}{(n_1 - \Delta_s)^2}, \quad (6.36)$$

где n , Δ_p и Δ_s даны в табл. 6.10, $n_1 = n + 1, n + 2, n + 3, \dots$

4. Фундаментальная серия. Нижний терм — $nd^2 D_{3/2, 5/2}$. Верхние термы $n_1 f^2 F_{5/2, 7/2}$. Серийная формула

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(n - \Delta_d)^2} - \frac{R}{(n_1 - \Delta_f)^2}, \quad (6.37)$$

где n , Δ_d , Δ_f даны в табл. 6.10, $n_1 = n + 1, n + 2, n + 3, \dots$. Переходы

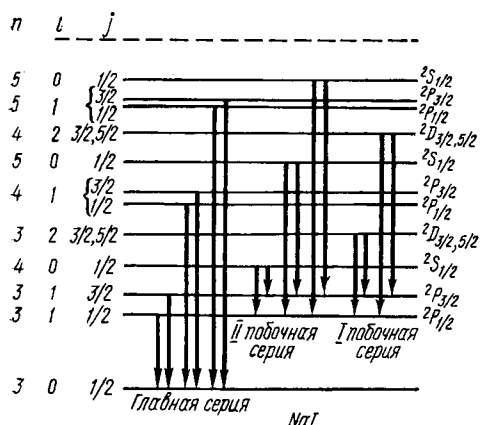


Рис. 6.4

для первых трех серий Na показаны на рис. 6.4, дублетное расщепление термов на рис. 6.4 преувеличено.

Действительные величины дублетного расщепления для уровней ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ атомов щелочных металлов приведены в табл. 6.11. Расщепление растет с увеличением заряда ядра. Для каждого элемента расщепление падает с ростом n . Увеличение квантового числа l также приводит к уменьшению расщепления. Для ${}^2D$ -состояний расщепление настолько мало, что переходы из состояний ${}^2D_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$ в состояние ${}^2P_{3/2}$ видны в виде одной линии, лишь слегка уширенной за счет дублетного расщепления ${}^2D_{3/2} - {}^2D_{5/2}$. По этой причине линии серии выглядят диффузными, что и объясняет ее название. Напротив, для термов ${}^2S_{1/2}$ расщепления быть не должно, переходы ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2, 3/2}$ дают резкие линии, поэтому серия названа резкой. Спектроскопические обозначения s, p, d, f соответствуют начальным буквам английских названий серий: principal — главная, sharp — резкая, diffuse — диф-

фузная, fundamental — фундаментальная. Иногда для описания сериальных закономерностей в спектрах атомов щелочных металлов вводится так называемое *относительное квантовое число n'* . Для атомов любого щелочного элемента оно вводится одинаковым образом. Все s -состояния внешнего электрона, начиная с самого низкого, обозначаются как $1s, 2s, 3s, 4s$ и т. д. Аналогичным образом, начиная с самого низкого, и с $n' = 2$ обозначаются p -состояния: $2p, 3p, 4p$ и т. д., для d - и f -состояний — $3d, 4d, 5d, \dots, 4f, 5f, \dots$. Использование относительного квантового числа позволяет единым способом задать положение уровней энергии. Вместо формулы (6.33) запишем

$$W_{n'l} = -\frac{R}{(n' + l)^2}, \quad (6.38)$$

вместо l ставятся соответственно значения поправок, обозначаемых $s, p, d, \dots$, которые находят из равенств

$$\begin{aligned} n' + s &= n - \Delta_s, \\ n' + p &= n - \Delta_p, \\ n' + d &= n - \Delta_d. \end{aligned} \quad (6.39)$$

Поправки имеют положительные значения в пределах 0,5—1 для всех щелочных элементов.

Одна из рассмотренных ранее серий, а именно главная серия, возникает за счет переходов между состояниями, из которых нижнее является основным. Поэтому линии главной серии принято называть *резонансными*. Название отражает тот факт, что линии главной серии можно наблюдать не только в спектре излучения атомов Na (или другого щелочного металла), но и в спектре поглощения. В спектре поглощения линии других серий не наблюдаются, так как в обычных условиях заселено только основное состояние, с которого и совершаются переходы на верхние состояния.

В общем случае всякая спектральная линия называется резонансной, если она возникает за счет перехода между состояниями, одно из которых является основным.

Наиболее интенсивными линиями в спектре атомов Na являются желтые резонансные D -линии с длинами волн 589,0 и 589,6 нм — натриевый дублет.

Таблица 6.11

n	$\Delta \text{ (см}^{-1}\text{)} = W({}^2P_{3/2}) - W({}^2P_{1/2})$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
2	0,34				
3		17,2			
4		5,49	57,9		
5		2,49	18,7	237,6	
6		1,50	8,1	77,5	554

Они возникают, соответственно, в результате переходов $3p^2P_{3/2} \rightarrow 3s^2S_{1/2}$ и $3p^2P_{1/2} \rightarrow 3s^2S_{1/2}$. Цвет излучения натриевых ламп и пламени, в которое введены соли Na, определяется, в основном, резонансными D -линиями.

Были рассмотрены спектры нейтральных атомов, имеющих один оптический электрон. Те же закономерности в спектрах наблюдаются и у ионов, содержащих один электрон сверх заполненных оболочек. Например, ион гелия He^+ содержит всего один электрон, поэтому в его спектре должны проявляться те же закономерности, что и в спектре атома водорода. Линии в спектре He^+ группируются, как и для атома водорода, в серии. Им соответствуют, в частности, формулы

$$\tilde{\nu} = 4R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6, \dots, \quad (6.40)$$

$$\tilde{\nu} = 4R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7, \dots \quad (6.41)$$

В этих формулах множитель $4 = Z^2$ соответствует заряду $Z = 2$ ядра гелия. Серия (6.40) впервые была обнаружена Фаулером в смеси водорода и гелия. Серия (6.41) была открыта Пикерингом в спектре планетарной туманности (ζ -Кормы). Значение постоянной Ридберга в данных формулах не совпадает точно со значением R для атома водорода. Это связано с различием масс ядер водорода и гелия. Учет конечной массы ядра, как уже было показано, приводит к некоторому изменению величины R по сравнению с R_∞ .

6.3.3. Спектры атомов с двумя оптическими электронами

Перейдем к рассмотрению основных закономерностей в спектрах элементов, содержащих два оптических электрона. Ограничимся двумя элементами — гелия и ртути. На примере атома гелия, имеющего электронную оболочку $1s^2$, можно рассмотреть основные закономерности, проявляющиеся в спектрах легких элементов с внешней оболочкой ns^2 .

Атом ртути относится к тяжелым элементам — $Z = 80$. На его примере можно увидеть отступления от правил отбо-

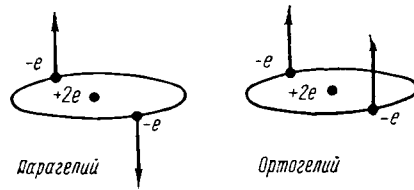


Рис. 6.5

ра, справедливых в случаях связи Рес-села — Саундерса.

Согласно табл. 6.5 состояния атома гелия делятся на синглетные — $S = 0$ и триплетные — $S = 1$. Правило отбора $\Delta S = 0$ запрещает переходы с триплетных уровней на синглетные и обратно. Таким образом, спектр атома гелия как бы разбивается на два. Поскольку переходы между термами различной мультиплетности не происходят, то у одной группы атомов гелия спины электронов все время остаются антипараллельными, а у другой — параллельными. Первоначально это обстоятельство явилось основой для заключения о существовании двух сортов атомов гелия — *парагелия* и *ортогелия*. Позднее выяснилось, что парагелию соответствует антипараллельная ориентация спинов электронов, а ортогелию — параллельная (рис. 6.5). (Мнемоническое правило: парагелий — пара сил).

Все электронные конфигурации атома гелия могут быть представлены в виде $n_1l_1 n_2l_2$. Однако одновременное возбуждение двух электронов весьма маловероятно, поэтому будем рассматривать случаи, когда один электрон находится в невозбужденном состоянии $1s$. Возбужденным состояниям отвечают электронные конфигурации $1snl$. Каждой электронной конфигурации соответствует два терма — синглетный и триплетный, за исключением конфигурации основного состояния $1s^2$. Электроны конфигурации $1s^2$ являются эквивалентными. Поскольку $l_1 = l_2 = 0$ и $m_{l1} = m_{l2} = 0$, то принцип Паули может быть выполнен при условии $m_{s1} = 1/2$, $m_{s2} = -1/2$, т. е. возможно лишь синглетное состояние $^1S_0$. Таким образом, основное состояние атома гелия является синглетным. Среди триплетных состояний самому низкому соответствует конфигурация

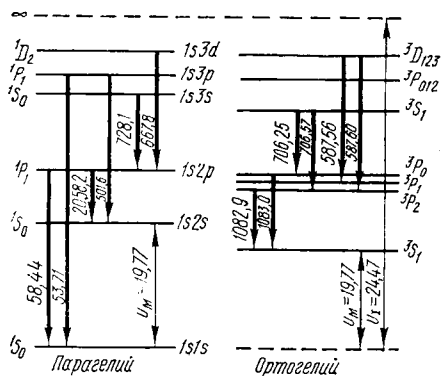


Рис. 6.6

$1s2s$ и терм $^3S_1$, т. е. второй электрон находится в возбужденном состоянии $2s$. Самый низкий триплетный терм $^3S_1$ за счет энергии возбуждения конфигурации $1s2s$ расположен выше самого низкого синглетного $^1S_0$ (конфигурация $1s^2$) на 19, 82 эВ. Поскольку электроны конфигурации $1s2s$ неэквивалентны, то для нее реализуются и синглетный и триплетный термы. Синглетный терм $1s2s\ ^1S_0$ расположен выше триплетного $1s2s\ ^3S_1$ на 0,8 эВ (6421 см^{-1}). Различие в энергиях термов $^1S_0$ и $^3S_1$ одной и той же электронной конфигурации обусловлено обменным взаимодействием. Оно проявляется и для термов P, D, F , но резко уменьшается с увеличением квантового числа L . Например, расщепление за счет обменного взаимодействия термов ^1P и ^3P конфигурации $1s2p$ составляет 2048 см^{-1} . К такому же эффекту приведет рост квантового числа n возбужденного электрона. Схема уровней гелия и переходы между ними приведены на рис. 6.6. Триплетные термы $^3S_1$ являются неполными, т. к. $S > L$, и состоят из одного энергетического уровня. Триплетные термы $^3P, ^3D$ и т. д. состоят из трех уровней $^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}$ и т. д. Каждому из уровней триплетного терма соответствует своя энергия. Различие в энергиях есть результат спин-орбитального взаимодействия, т. е. энергия каждого уровня данного терма зависит от относительной ориентации орбитального и спинового магнитных моментов. Для атома гелия величина расщепления уровней триплетного терма весьма мала. Наибольшее расщепление наблюдается

для терма $1s2p\ ^3P$, между крайними уровнями $^3P_0 - ^3P_2$ этого терма энергетическое расстояние составляет всего $1,07\text{ см}^{-1}$. Уровни триплетных термов с более высокими значениями квантовых чисел n и L практически сливаются в один.

Уровни энергии, с которых излучательный переход на уровни, расположенные ниже, запрещен, называются *метастабильными*. В качестве примера можно указать два метастабильных уровня атома гелия $1s2s\ ^1S_0$ и $1s2s\ ^3S_1$. Для обоих уровней переход в основное состояние $1s^2\ ^1S_0$ запрещен по правилу Лапорта, кроме того, для первого уровня переход запрещен по правилу $J_1 = 0 \leftrightarrow J_2 = 0$, а для второго — по правилу $\Delta S = 0$. Вследствие этого время жизни атома гелия на каждом из этих уровней весьма велико по атомным масштабам. Если излучательный переход разрешен, то время жизни атома в возбужденном состоянии составляет $10^{-8} - 10^{-7}\text{ с}$. Для метастабильных состояний это время возрастает на 6—8 порядков. Переход из метастабильного состояния в основное совершается обычно под влиянием соударений. Частота соударений зависит от давления газа. Увеличение частоты соударений приводит к уменьшению времени жизни атома в метастабильном состоянии.

Термы атома ртути, как и гелия, делятся на триплетные и синглетные. Основному состоянию соответствует электронная конфигурация $6s^2$, синглетный терм $^1S_0$. Электронные конфигурации возбужденных состояний в общем виде могут быть записаны как $bsnl$, где $n = 6, 7, 8, \dots, l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Поскольку атом ртути относится к тяжелым элементам ($Z = 80$), то связь Рессела—Саундерса нарушается. Следствием этого являются два фактора: во-первых, величина мультиплетного расщепления триплетных термов на несколько порядков больше, чем у атома гелия, во-вторых, в отличие от атома гелия, правило отбора $\Delta S = 0$ не выполняется. Наблюдаются переходы между термами различной мультиплетности, которые называются *интеркомбинационными переходами*, или просто *интеркомбинациями*. Самые низкие возбужденные

состояния атома ртути возникают из электронной конфигурации $6s6p$. Ей соответствуют два терма — синглетный $^1P_1$ и триплетный, состоящий из трех уровней — $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$. Расположение уровней для различных электронных конфигураций показано на рис. 6.7. Наиболее мощными в спектре ртути являются две резонансные линии: 184,9 нм переход $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ и 253,7 нм переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$. Последняя возникает в результате интеркомбинационного перехода. На рис. 6.7 сгруппированы линии, возникающие за счет переходов между синглетными термами, триплетными и за счет интеркомбинационных переходов.

О величине расщепления терма $6s6p^3P$ можно получить представление, сопоставив длины волн линий, возникающих за счет переходов из состояния $6s7s\ ^3S_1$ на уровни $^3P_{0,1,2}$ данного терма. Интервал между этими линиями охватывает почти всю видимую область спектра: $^3S_1 \rightarrow ^3P_0$ — $\lambda = 404,7$ нм, $^3S_1 \rightarrow ^3P_1$ — $\lambda = 435,8$ нм, $^3S_1 \rightarrow ^3P_2$ — $\lambda = 546,1$ нм.

Мультиплетное расщепление термов атомов Na и He рассматривали как причину тонкой структуры спектров. Структура спектра атома ртути, обусловленная мультиплетным расщеплением термов, может быть названа тонкой лишь весьма условно. Рассматривая мультиплетное расщепление термов у атомов щелочных металлов, пришли к выводу, что величина расщепления пропорциональна скалярному произведению $\vec{L}\vec{S}$. Используя это, можем получить правило интервалов Ланде, выполнимость которого может быть проверена на примере терма $6s6p\ ^3P_{0,1,2}$ атома ртути.

Согласно правилу Ланде, расстояние между соседними уровнями одного мультиплета пропорционально большему из чисел J . Выражение для энергии уровня запишем в виде

$$W_J = A + B\vec{L}\vec{S}, \quad (6.42)$$

где A и B — константы для заданного терма, определяемого значениями квантовых чисел L и S . В константу B включено спин-орбитальное взаимодействие, а

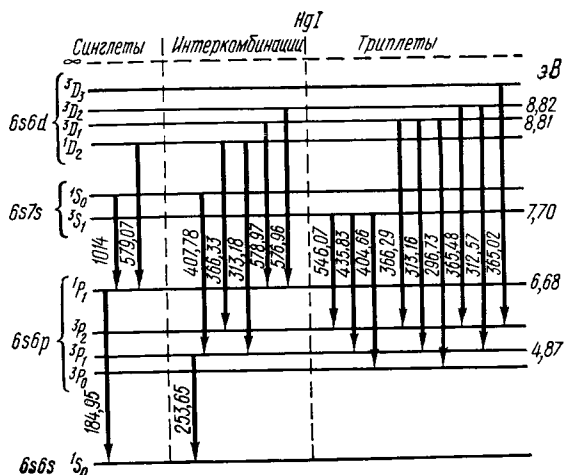


Рис. 6.7

в константу A — все прочие виды взаимодействия. Учитывая векторное равенство $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, имеем

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L}\vec{S}, \quad (6.43)$$

откуда следует

$$\vec{L}\vec{S} = 1/2(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2). \quad (6.44)$$

Учитывая выражения для $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$ и $\vec{J}^2$, последнее выражение запишем в виде

$$\vec{L}\vec{S} = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (6.45)$$

Разность энергий между уровнями W_{J+1} и W_J найдем из (6.42), подставив (6.45)

$$\Delta W_{J+1, J} = W_{J+1} - W_J = B(J+1)\hbar^2. \quad (6.46)$$

В частности, для пары уровней $^3P_2$ и $^3P_1$ получим $\Delta W_{2,1} = 2B\hbar^2$, а для пары $^3P_1$ и $^3P_0$ — $\Delta W_{1,0} = B\hbar^2$. Отсюда следует, что энергетический интервал $^3P_2 - ^3P_1$ должен быть вдвое больше интервала $^3P_1 - ^3P_0$. Реальные их значения для ртути 0,58 эВ и 0,22 эВ, что указывает на отклонение от правила интервалов Ланде. Это связано с отклонением типа связи от нормальной для атома ртути.

§ 6.4. СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ

Тонкая структура спектров связана с мультиплетным расщеплением термов.

В некоторых случаях, например для атома Hg, это расщепление настолько велико, что термин «тонкая структура» может применяться лишь условно. Исследования структуры спектральных линий показали, что наряду с мультиплетным расщеплением имеются и другие причины, которые приводят к тому, что вместо одиночной линии наблюдается две или более линий. Одна из причин — зависимость постоянной Ридберга от массы ядра — фактически была рассмотрена. В экспериментальных исследованиях спектра элемента исследуется в действительности смесь его изотопов. Если даже спектральные линии отдельных изотопов являются одиночными, то в спектре смеси изотопов эти линии за счет различия постоянных Ридберга не наложатся друг на друга. Это проявится как сверхтонкая структура линии. Именно таким образом был впервые обнаружен тяжелый изотоп водорода — дейтерий. Для более тяжелых элементов относительное различие в массах ядер невелико. Поэтому изотопическое смещение оказывается весьма малым. Такая тонкая структура спектральных линий является результатом смещения линий одних изотопов по отношению к другим, в то время как спектральная линия каждого изотопа в отдельности может оставаться одиночной.

Более интересными с физической точки зрения оказываются случаи, когда обнаруживается сверхтонкое расщепление уровней и спектральных линий для одного изотопа. Причины, приводящие к таким расщеплениям, могут быть различными.

6.4.1. Ядерный спин и сверхтонкая структура уровней

Изучение закономерностей в сверхтонкой структуре спектров привело Паули к выводу, что собственным механическим моментом обладают не только электроны, но и ядра атомов. С собственным механическим моментом ядра, *ядерным спином*, связан магнитный ядерный момент. Гиромагнитное отношение для ядра существенно меньше, чем для электрона, так как масса ядра намного

превышает массу электрона. Ядерный магнитный момент протона

$$\mu_{\text{я}} = \frac{1}{1840} \mu_{\text{Б}},$$

т. е. отношение магнетона Бора $\mu_{\text{Б}}$ к ядерному магнетону равно отношению масс протона и электрона. Спину протона, как и электрона, соответствует квантовое число $1/2$. В общем случае спин ядра определяется квантовым числом I . Оно для различных ядер может принимать как целые, так и полуцелые значения. Для ядерного спина справедливы общие правила пространственного квантования. «Длина» вектора $\vec{I}$ определяется аналогично другим векторам из соотношения $|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$. Различная относительная ориентация векторов $\vec{L}$ и $\vec{S}$ приводит к появлению тонкой структуры. Каждому уровню соответствует вектор $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Учет взаимодействия векторов $\vec{J}$ и $\vec{I}$ приводит к *сверхтонкой структуре уровней*. В результате векторного сложения $\vec{J}$ и $\vec{I}$ получаем вектор $\vec{F}$, который представляет полный момент количества движения атома с учетом ядерного спина

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}. \quad (6.47)$$

Вектору $\vec{F}$ соответствуют квантовые числа F , которые принимают значения

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|. \quad (6.48)$$

Схематически результат векторного сложения (6.47) с учетом пространственного квантования показан на рис. 6.8 и 6.9.

Правила отбора для полного момента количества движения $\vec{F}$ имеют тот же вид, что и для момента $\vec{J}$:

$$\Delta F = 0, \pm 1, \\ F_1 = 0 \nleftrightarrow F_2 = 0. \quad (6.49)$$

Из соотношения (6.48) следует, что число компонент сверхтонкого расщепления зависит не только от I , но и от J . Уровни

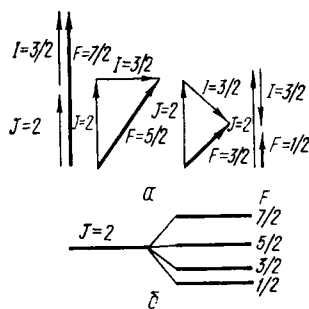


Рис. 6.8

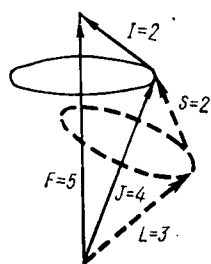


Рис. 6.9

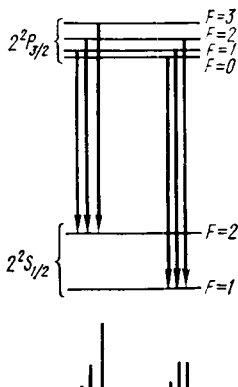


Рис. 6.10

с $J = 0$ являются одиночными. Для больших J число компонент сверхтонкого расщепления равно числу возможных проекций вектора $\vec{I}$ на выделенное направление.

В качестве примера рассмотрим сверхтонкую структуру одной из D -линий атома Na. Впервые сверхтонкая структура D -линий была измерена в 1928 г. А. Н. Терениным и Л. Н. Добрецовым. Для изотопа Na^{23} $I = 3/2$ основное состояние $^2S_{1/2}$ расщепляется на два уровня с $F = 2$ и $F = 1$. Возбужденное состояние $^2P_{3/2}$ расщепляется на 4 уровня, для которых $F = 0, 1, 2, 3$.

В результате переходов, удовлетворяющих правилу отбора $\Delta F = 0, \pm 1$, спектральная линия 589,0 нм расщепляется на 6 компонент, рис. 6.10. Расщепление нижнего уровня составляет всего $0,03 \text{ см}^{-1}$. Расщепление верхнего уровня существенно меньше. Практически верхние уровни сливаются в один.

Рассмотренный пример показывает, что по результатам исследований сверхтонкой структуры линий можно определить спин ядра.

6.4.2. Лэмбовский сдвиг уровней

В теории Шредингера не учитывается спин электрона. Уровни энергии атома водорода вырождены, поскольку энергия не зависит от квантового числа l . В добавление к сказанному отметим еще одно обстоятельство. Нестационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi. \quad (6.50)$$

В этом уравнении имеется первая производная по времени. Оператор H содержит вторые производные по координатам. С этой точки зрения пространственные координаты и время входят в уравнение Шредингера неэквивалентным образом. На основании этого можно сделать вывод, что нестационарное уравнение Шредингера является нерелятивистским, так как в него пространственные и временные координаты входят неэквивалентным образом. Следовательно, оно не может быть использовано для расчета релятивистских эффектов.

В 1928 г. П. Дирак получил релятивистское волновое уравнение, пригодное для описания движения частиц со спином $1/2$. Эта работа Дирака по праву относится к числу крупнейших физических достижений нашего века.

Волновое уравнение Дирака представляет собой систему четырех дифференциальных уравнений первого порядка для четырех функций. Явный вид уравнения Дирака, как и уравнения Шредингера, зависит от рассматриваемой физической задачи.

Для кулоновского поля, в котором потенциальная энергия электрона $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, можно записать волновое уравнение Дирака в виде системы четырех уравнений:

$$-\frac{i}{\hbar c} (W - V - mc^2) \psi_1 + \frac{\partial \psi_4}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_3}{\partial y} + \frac{\partial \psi_2}{\partial z} = 0, \quad (6.51)$$

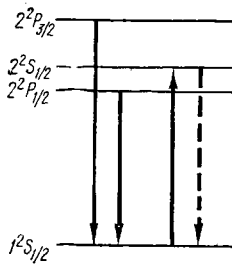


Рис. 6.11

$$\begin{aligned}
 & -\frac{i}{\hbar c}(W - V - mc^2)\psi_2 + \\
 & + \frac{\partial\psi_3}{\partial x} + i\frac{\partial\psi_3}{\partial y} - \frac{\partial\psi_4}{\partial z} = 0, \\
 & -\frac{i}{\hbar c}(W - V + mc^2)\psi_3 + \\
 & + \frac{\partial\psi_2}{\partial x} - i\frac{\partial\psi_2}{\partial y} + \frac{\partial\psi_1}{\partial z} = 0, \\
 & -\frac{i}{\hbar c}(W - V + mc^2)\psi_4 + \\
 & + \frac{\partial\psi_1}{\partial x} + i\frac{\partial\psi_1}{\partial y} - \frac{\partial\psi_2}{\partial z} = 0.
 \end{aligned}$$

Решение системы уравнений (6.51) позволяет получить выражение для уровней энергии атома водорода, которое можно записать в виде

$$W_{nJ} = W_n - \Delta W_{nJ}, \quad (6.52)$$

где

$$W_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} \quad (6.53)$$

есть значение энергии, которое дает теория Шредингера. Добавка определяется из уравнения

$$\Delta W_{nJ} = -Rhc \frac{Z^4 \alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{J+1/2} - \frac{3}{4} \right), \quad (6.54)$$

где

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar} = \frac{1}{137} \quad (6.55)$$

постоянная тонкой структуры.

Из выражения (6.54) следует, что уровни с одинаковыми квантовыми числами n и J имеют одну и ту же энергию независимо от квантового числа L . В связи с полученным результатом, в рис. 6.3 должна быть внесена поправка. Уровень энергии $n=2$ расщепляется на два: нижней компоненте расщепления соответствуют состояния $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$; а верхней — $2^2P_{3/2}$. Уровень энергии с $n=3$ расщепляется на три компоненты: нижней соответствуют состояния $3^2S_{1/2}$ и $3^2P_{1/2}$, средней —

$3^2P_{3/2}$ и $3^2D_{3/2}$, верхней — $3^2D_{5/2}$. За счет расщепления уровней $n=3$ и $n=2$ линия H_α оказывается не одиночной. Результаты экспериментальных исследований (1932 г.) подтвердили, что линия H_α состоит из нескольких компонент. В то же время, результаты эксперимента позволили высказать предположение, что уровни $2^2S_{1/2}$ ($n=2$) и $2^2P_{1/2}$ ($n=2$) не совпадают по энергии, как того требует теория Дирака. По предварительным данным, уровень $2^2S_{1/2}$ расположен выше уровня $2^2P_{1/2}$. Точное определение расположения уровней $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{1/2}$ оказалось невозможным из-за уширения линии H_α вследствие эффекта Доплера.

Непосредственное измерение сдвига уровня $2^2S_{1/2}$ относительно уровня $2^2P_{1/2}$ было выполнено У. Лэмбом и Р. Ризерфордом в 1947 г. Выяснилось, что уровень $2^2S_{1/2}$ расположен выше уровня $2^2P_{1/2}$ на $0,035 \text{ см}^{-1}$. Относительное расположение уровней для квантовых чисел $n=1$ и $n=2$ представлено на рис. 6.11, расщепление уровня $n=2$ преувеличено.

Прежде чем рассматривать эксперимент У. Лэмба и Р. Ризерфорда, проанализируем свойства возбужденного ($n=2$) состояния атома водорода. В одно из трех состояний $2^2P_{1/2}$, $2^2S_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ ($n=2$) атом водорода может быть переведен различными способами, например, за счет соударения с достаточно быстрыми электронами. Из состояний $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ разрешен излучательный переход в основное состояние $2^2S_{1/2}$ ($n=1$). Поэтому время жизни атома водорода в возбужденных состояниях $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$ составляет $\sim 10^{-8} \text{ с}$.

Иная ситуация для состояния $2^2S_{1/2}$ ($n=2$). Из этого состояния переход в основное состояние $2^2S_{1/2}$ ($n=1$) запрещен по правилу Лапорта. Казалось бы, что из состояния $2^2S_{1/2}$ ($n=2$) возможен каскадный переход: сначала спонтанный излучательный переход $2^2S_{1/2}$ ($n=2$) $\rightarrow$ $2^2P_{1/2}$ ($n=2$), а затем — $2^2P_{1/2}$ ($n=2$) $\rightarrow$ $2^2S_{1/2}$ ($n=1$). Но оказывается, что вероятность спонтанного перехода $2^2S_{1/2}$ ($n=2$) $\rightarrow$ $2^2P_{1/2}$ ($n=2$) весьма мала. Вспомним связь между коэффициентами Эйнштейна для спонтанных и вынужденных переходов

$$g_i A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} g_k B_{ki}, \quad g_i B_{ik} = g_k B_{ki}.$$

Для рассматриваемой пары уровней $g_l = g_k = 2$, поэтому запишем

$$A = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B. \quad (6.56)$$

Коэффициент B не зависит от частоты, но согласно (6.56) вероятность спонтанного перехода будет мала, если мала частота. Действительно, расстояние между уровнями ${}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ мало $\Delta\tilde{\nu} = 0,035^{-1}$ см, поэтому спонтанный переход из состояния ${}^2S_{1/2}$ ($n=2$) в состояние ${}^2P_{1/2}$ ($n=2$) весьма маловероятен. Таким образом, уровень ${}^2S_{1/2}$ ($n=2$) оказывается метастабильным, т. е. долгоживущим.

Хотя спонтанный переход ${}^2S_{1/2}$ ($n=2$) $\rightarrow$ ${}^2P_{1/2}$ ($n=2$) маловероятен, этот переход может легко осуществляться как вынужденный при воздействии внешнего электромагнитного поля резонансной частоты.

Рассмотренные особенности состояния $n=2$ были использованы в опыте У. Лэмба и Р. Ризерфорда. Схема опыта представлена на рис. 6.12. Пучок невозбужденных атомов водорода из источника 1 направляется на мишень 4. Энергии атомов недостаточно для выбивания электронов из мишени, поэтому во внешней электрической цепи 5 тока нет. Ситуация меняется, если атомы водорода переводятся в возбужденное состояние $n=2$ с помощью пучка электронов 2. За счет столкновения с электронами атомы водорода переходят в возбужденные состояния ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ ($n=2$). Те атомы, которые возбуждены в состояния ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$, практически мгновенно теряют энергию возбуждения за счет излучательных переходов. Они попадают на мишень 4 в невозбужденном состоянии и не выбивают из нее электронов. Но те атомы, которые возбуждены в метастабильное состояние ${}^2S_{1/2}$ ($n=2$), попадают на мишень 4, находясь в возбужденном состоянии. Энергия возбуждения расходуется на выбивание электронов из мишени 4, в результате во внешней цепи 5 возникает ток. По прохождению тока можно судить о том, достигают ли мишени атомы водорода в возбужденном состоянии.

Чтобы измерить энергетический интервал между уровнями ${}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ пучок атомов пропускать через область 3, в

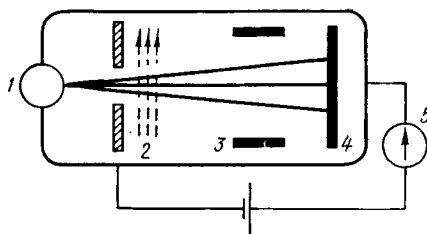


Рис. 6.12

которой создавалось радиочастотное электромагнитное поле. Когда частота этого электромагнитного поля соответствовала энергии перехода ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, совершался вынужденный переход ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, а вслед за ним, практически мгновенно, спонтанный переход ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^1S_{1/2}$, то есть атомы из состояния ${}^2S_{1/2}$ за счет каскадного перехода вынужденный + спонтанный переводились в основное состояние $n=1$. При этом на мишень попадали только невозбужденные атомы. Ток в цепи 5 прекращался. Таким образом, резонансная частота фиксировалась по минимуму тока в цепи 5. По измерениям У. Лэмба и Р. Ризерфорда, резонансная частота равна 1063 Мгц, что соответствует $0,035 \text{ см}^{-1}$.

В 1972 г. Т. Хэншу удалось методами лазерной спектроскопии разрешить структуру линии H_α . На рис. 6.13 представлены: переходы, за счет которых возникает линия H_α (а), ее контур, уширенный за счет эффекта Допплера (б), и структура линии H_α , полученная при помощи одного из методов лазерной спектроскопии (в).

Сдвиг уровня ${}^2S_{1/2}$ ($n=2$) по отношению к уровню ${}^2P_{1/2}$ ($n=2$) получил название *лэмбовского сдвига*. Физической причиной лэмбовского сдвига является взаимодействие электрона с нулевыми колебаниями радиационных осцилляторов, т. е. с электромагнитным вакуумом.

Анализируя законы излучения черного тела, мы рассматривали электромагнитное излучение в полости L^3 с линейным размером $L \gg \lambda$. Форма и размеры полости, при оговоренном условии, существенной роли не играют. Энергия электромагнитного поля с частотой ω может быть выражена как $\nu \hbar \omega$, где ν — число квантов $\hbar \omega$. Каждому числу ν соответствует свой уровень энер-

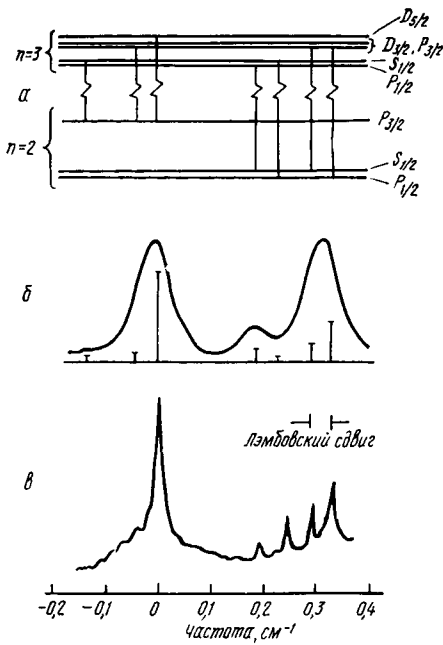


Рис. 6.13

гии электромагнитного поля. Любая пара соседних энергетических уровней разделена энергетическими интервалами $\hbar\omega$. С подобной ситуацией, когда пара соседних энергетических уровней разделена энергетическим интервалом $\hbar\omega$, мы уже встречались в случае гармонического осциллятора. По аналогии можно представить, что уровни энергии электромагнитного поля есть энергетические уровни некоторого *радиационного осциллятора*. Появление дополнительного кванта $\hbar\omega$ в полости L^3 соответствует переходу радиационного осциллятора на соседний, более высокий уровень энергии. Ранее нами была рассмотрена квантово-механическая задача о гармоническом осцилляторе. Положение энергетических уровней определяется формулой

$$W_v = \hbar\omega(v + 1/2), \quad (6.57)$$

из которой следует, что при $v = 0$ гармонический осциллятор обладает энергией нулевых колебаний $W_0 = \hbar\omega/2$. Сопоставление электромагнитному полю радиационных осцилляторов приводит к тому, что при отсутствии реальных фотонов, т. е. при $v = 0$, энергия радиационного осциллятора $W_0 \neq 0$. Это

значит, что существование нулевых колебаний радиационных осцилляторов, имеющих различные собственные частоты, может сказаться на некоторых физических явлениях. Взаимодействие электрона с нулевыми колебаниями радиационных осцилляторов приводит к лэмбовскому сдвигу уровня $^2S_{1/2}$.

Приближенная оценка величины лэмбовского сдвига может быть сделана по *методу Вельтона*. Сущность метода заключается в следующем. Взаимодействие электрона с нулевыми колебаниями радиационных осцилляторов приводит к его «дрожанию» или эффективному «размазыванию». Это обстоятельство можно учесть в виде поправки к энергии, которая получалась для «неразмазанного» электрона.

На сравнительно больших расстояниях от ядра потенциал «размазанного» и «неразмазанного» электрона будет один и тот же. Но на малых расстояниях, сравнимых с радиусом «размазывания», и меньших, чем этот радиус, потенциал для точечного электрона будет значительно больше (по модулю). Для тех состояний, у которых велика вероятность обнаружить электрон в области $r \sim 0$, указанный эффект приведет к повышению энергии. Отличную от нуля вероятность обнаружения электрона в области $r \sim 0$ имеют s -состояния. Поэтому лэмбовский сдвиг будет наблюдаться в основном для s -состояний.

Выполним количественную оценку для величины лэмбовского сдвига. Обозначим вакуумное поле $\vec{E}_{\text{вак}}$, а $\delta\vec{r}$ — смещение электрона под действием вакуумного поля. Тогда уравнение движения можно записать в виде

$$m\delta\ddot{r} = -e\vec{E}_{\text{вак}}. \quad (6.58)$$

Действием магнитной составляющей пренебрегаем. Вакуумное поле представим в виде суммы гармоник различных частот

$$\vec{E}_{\text{вак}} = \sum_k \vec{E}_k \cos \omega_k t. \quad (6.59)$$

Решая (6.58) с учетом (6.59), получим

$$\delta\vec{r} = \frac{e}{m} \sum_k \vec{E}_k \frac{\cos \omega_k t}{\omega_k^2}. \quad (6.60)$$

Среднее значение $\overline{(\delta \vec{r})} = 0$, т. к. $\overline{\cos \omega t} = 0$, а для среднего квадрата смещения имеем

$$\overline{(\delta \vec{r})^2} = \frac{e^2}{2m^2} \sum_k \vec{E}_k^2 \frac{1}{\omega_k^4}. \quad (6.61)$$

Здесь учтено, что $\overline{\cos^2 \omega t} = 1/2$, $\overline{\cos \omega_i t} \times \overline{\cos \omega_k t} = 0$, если $\omega_i \neq \omega_k$. Воспользуемся теперь выражением для плотности состояний электромагнитного поля (гл. 1) на единицу объема (в (1.17) дана спектральная плотность) $\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$ и определим энергию нулевых колебаний в объеме L^3 , приходящуюся на интервал частот $d\omega$:

$$L^3 \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (6.62)$$

С другой стороны, для частоты ω из формул классической электродинамики следует, что энергия будет равна

$$\frac{1}{2} L^3 \vec{E}^2. \quad (6.63)$$

Сравнивая выражения (6.62) и (6.63), получим

$$\vec{E}^2 = \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3}. \quad (6.64)$$

В выражение (6.61) подставим значение $\vec{E}^2$ из (6.64) и перейдем от суммирования к интегрированию

$$\overline{(\delta \vec{r})^2} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 \pi^2 c^3} \int_{\omega'}^{\omega''} \frac{d\omega}{\omega}. \quad (6.65)$$

Пределы интегрирования оценим из следующих соображений. О дрожании электрона имеет смысл говорить в том случае, если частота дрожания выше, чем частота вращения электрона по боровской орбите. Учитывая результаты теории Бора, найдем частоту вращения электрона и будем считать ее нижним пределом ω' в (6.65)

$$\omega' = \frac{Z^2 e^4 m}{16 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^3}. \quad (6.66)$$

Верхний предел может быть оценен из условия $\hbar \omega'' = mc^2$, т. е. энергия кванта $\hbar \omega''$ не должна превышать энергии покоя электрона

$$\omega'' = \frac{mc^2}{\hbar}. \quad (6.67)$$

С учетом таких пределов интегрирования запишем выражение для $\overline{(\delta \vec{r})^2}$

$$\overline{(\delta \vec{r})^2} = \frac{1}{2\pi^2} \alpha \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \ln \frac{\omega''}{\omega'}, \quad (6.68)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ — постоянная тонкой структуры. Теперь необходимо оценить отклонение δV потенциала от кулоновского, а затем поправка к энергии может быть найдена по формуле теории возмущений.

Обозначим $\varphi(\vec{r})$ потенциал, создаваемый ядром. Потенциальная энергия точечного электрона в кулоновском поле ядра

$$V = -e\varphi(\vec{r}).$$

В силу размазанности электрона необходимо учесть значения потенциала в точках $\vec{r} + \delta \vec{r}$. Потенциальная энергия определяется из выражения

$$V + \delta V = -e\varphi(\vec{r} + \delta \vec{r}) = -e \times \left[1 + (\delta \vec{r} \nabla) + \frac{1}{2} (\delta \vec{r} \nabla)^2 + \dots \right] \varphi(\vec{r}), \quad (6.69)$$

где $\varphi(\vec{r} + \delta \vec{r})$ разложили в ряд по степеням $\delta \vec{r}$. Проводя усреднение по дрожанию электрона, получим

$$V + \delta V = -e \left[1 + \frac{1}{6} \overline{(\delta \vec{r})^2 \nabla^2} \right] \varphi(\vec{r}), \quad (6.70)$$

где учтено

$$\overline{\delta \vec{r}} = 0, \quad \overline{(\delta x)^2} = \overline{(\delta y)^2} = \overline{(\delta z)^2} = \frac{1}{3} \overline{(\delta \vec{r})^2}, \\ \overline{(\delta \vec{r} \nabla)^2} = \frac{1}{3} \overline{(\delta \vec{r})^2 \nabla^2}.$$

Учитывая уравнение Пуассона для ядра

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = \Delta \varphi(\vec{r}) = -Ze\delta(\vec{r}),$$

где $\delta(\vec{r})$ — дельта-функция, получим для δV следующее выражение:

$$\delta V = \frac{1}{6} Ze^2 \overline{(\delta \vec{r})^2} \delta(\vec{r}). \quad (6.71)$$

Добавка к энергии может быть определена из формулы

$$\delta W = \int \psi^*(\vec{r}) \delta V \psi(\vec{r}) dv. \quad (6.72)$$

Подставляя (6.71) в (6.72), получим

$$\delta W = \frac{1}{6} Z e^2 \overline{(\delta \vec{r})^2} |\psi(0)|^2. \quad (6.73)$$

Так как $|\psi(0)|^2 \neq 0$ только для s -состояний, то для s -состояний $\delta W \neq 0$. Для

остальных состояний с $l > 0$ $\delta W = 0$ в использованном приближении.

Вычисления лэмбовского смещения по формуле (6.73) дают значения, близкие к экспериментальным. Более точные расчеты приводят к лучшему согласованию результатов теории и эксперимента.

Глава

7

АТОМ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

В этой главе рассмотрим влияние на атом и его спектр внешнего магнитного (эффект Зеемана) и электрического (эффект Штарка) полей.

В опытах Штерна и Герлаха магнитное поле приводит к пространственному квантованию момента количества движения атома. Вследствие неоднородности поля происходит расщепление пучка. Число компонент расщепления равно $2J + 1$. Квантовое число J соответствует моменту импульса $\vec{J}$. Они связаны соотношением

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}.$$

Для $J \neq 0$ уровень вырожден, если внешнее поле отсутствует. Вырождение уровня будет полностью снято во внешнем магнитном поле. Поскольку механическому моменту импульса соответствует магнитный момент $\vec{\mu}$, то различным проекциям механического момента импульса на магнитное поле $\vec{B}$ будут соответствовать различные добавки к энергии за счет взаимодействия внешнего магнитного поля с магнитным моментом атома. Добавка к энергии ΔW определится из выражения

$$\Delta W = -\vec{\mu} \vec{B}. \quad (7.1)$$

Чтобы найти ΔW , нужно знать, какой величины магнитный момент $\vec{\mu}$

соответствует заданному механическому моменту $\vec{J}$.

Механический и магнитный моменты связаны, но гиромагнитное отношение для орбитального момента электрона вдвое меньше, чем для спинового.

Поскольку полный момент атома представляет векторную сумму орбитальных и спиновых моментов, связь магнитного момента атома с его механическим моментом, в общем случае, неоднозначна. Величина магнитного момента атома зависит не только от J , но и от типа связи, существующей в атоме. В общем случае связь магнитного момента атома с его механическим моментом может быть представлена в виде

$$\vec{\mu}_J = -\frac{e}{2m} g \vec{J}, \quad (7.2)$$

где g — множитель Ланде (фактор Ланде, g -фактор). Множитель Ланде $g = 1$ для орбитального момента, если $\vec{J} = \vec{L}$, и $g = 2$ — для спинового момента, при $\vec{J} = \vec{S}$. В общем случае для атома определение g довольно сложно. Сравнительно просто множитель Ланде может быть определен для случая LS -связи.

§ 7.1. МНОЖИТЕЛЬ ЛАНДЕ

Пусть для атома реализуется LS -связь. Для определения множителя Ланде воспользуемся векторной моделью атома.

Механические моменты $\vec{J}$, $\vec{L}$ и $\vec{S}$ связаны соотношением

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (7.3)$$

Результат векторного сложения представлен на рис. 7.1. Векторы $\vec{L}$ и $\vec{S}$ синхронно прецессируют вокруг вектора $\vec{J}$. Моментам $\vec{L}$ и $\vec{S}$ соответствуют следующие магнитные моменты:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L}, \quad (7.4)$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m} \vec{S}. \quad (7.5)$$

Магнитные моменты $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$, вместе с моментами $\vec{L}$ и $\vec{S}$, также прецессируют вокруг вектора $\vec{J}$. На рис. 7.2 представлены векторы $\vec{L}$, $\vec{S}$ и соответствующие им магнитные моменты. Учтено то обстоятельство, что в случае равных по модулю векторов $\vec{L}$ и $\vec{S}$ вектор $\vec{\mu}_S$ будет вдвое

длиннее вектора $\vec{\mu}_L$. Это следует из соотношений (7.4) и (7.5). Если не учитывать прецессии векторов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$, то результат их векторного сложения, вектор $\vec{\mu}$, может быть найден по обычному правилу $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$. В силу того, что гироманнитные отношения для спинного и орбитального моментов отличаются вдвое, угол между векторами $\vec{J}$ и $\vec{\mu}$ не равен π . Вектор $\vec{\mu}$ может быть представлен в виде векторной суммы

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_J + \vec{\mu}_\perp, \quad (7.6)$$

где вектор $\vec{\mu}_J$ антипараллелен вектору $\vec{J}$, а вектор $\vec{\mu}_\perp$ перпендикулярен как вектору $\vec{J}$, так и $\vec{\mu}_J$, рис. 7.2. Учет прецессии векторов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ вокруг направления, заданного вектором $\vec{J}$, приводит к тому, что вектор $\vec{\mu}$ будет прецессировать вокруг вектора $\vec{J}$. Анализируя поведение компонент $\vec{\mu}_J$ и $\vec{\mu}_\perp$ (7.6), видим, что $\vec{\mu}_J$ остается неизменным, а усредненное по вре-

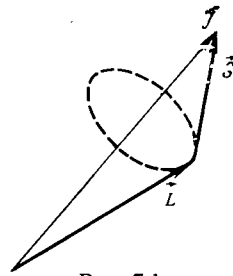


Рис. 7.1

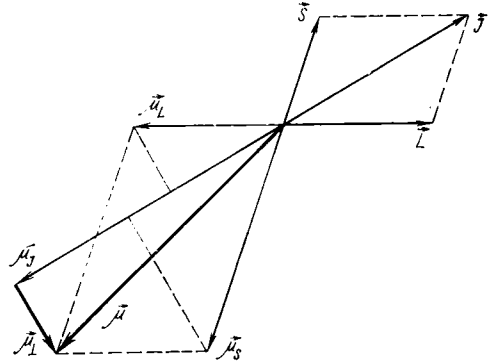


Рис. 7.2

мени значение $\vec{\mu}_\perp$ будет равно нулю за счет прецессии вокруг $\vec{J}$.

Найдем длину вектора $\vec{\mu}_J$. Из рис. 7.2 видно, что длина вектора $\vec{\mu}_J$ равна сумме проекций векторов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ на направление, заданное вектором $\vec{J}$. Исходя из этого, запишем

$$|\vec{\mu}_J| = |\vec{\mu}_L| \cos(\widehat{\vec{J}\vec{L}}) + |\vec{\mu}_S| \cos(\widehat{\vec{J}\vec{S}}). \quad (7.7)$$

На основании равенства (7.3) имеем

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \vec{J}^2 + \vec{S}^2 - 2|\vec{J}||\vec{S}| \cos(\widehat{\vec{J}\vec{S}}), \\ \vec{S}^2 &= \vec{J}^2 + \vec{L}^2 - 2|\vec{J}||\vec{L}| \cos(\widehat{\vec{J}\vec{L}}). \end{aligned} \quad (7.8)$$

Отсюда получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} \cos(\widehat{\vec{J}\vec{S}}) &= \frac{\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2}{2|\vec{J}||\vec{S}|} = \\ &= \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)S(S+1)}}, \\ \cos(\widehat{\vec{J}\vec{L}}) &= \frac{\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2|\vec{J}||\vec{L}|} = \\ &= \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)L(L+1)}}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Эти равенства однозначно определяют длину вектора $\vec{\mu}_J$ и могут быть использованы для нахождения значения множителя Ланде, входящего в выражение (7.2). Используя выражения (7.2), (7.4) и (7.5), перепишем (7.7) в таком виде:

$$g|\vec{J}| = |\vec{L}| \cos(\vec{J}\vec{L}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{J}\vec{S}). \quad (7.10)$$

Отсюда, используя формулы (7.9), найдем выражение для множителя Ланде

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (7.11)$$

или в несколько иной форме

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (7.12)$$

Для случая $L=0$ получим $g=2$, а в случае $S=0$ — $g=1$. Для некоторых уровней, например, $^4D_{1/2}$ или $^5F_1$ из формулы (7.12) следует $g=0$. Это значит, что в использованном приближении для таких уровней $\vec{\mu}_J = 0$.

§ 7.2. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

В 1896 г. голландский физик П. Зееман исследовал спектры излучения атомов, находящихся в магнитном поле. Он обнаружил расщепление спектральных линий, которое было обусловлено взаимодействием атомов с магнитным полем. Это открытие позднее было названо эффектом (или явлением) Зеемана. Различают *нормальный* и *аномальный*

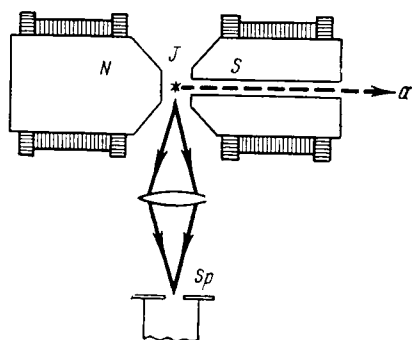
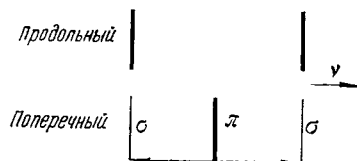


Рис. 7.3



$$\Delta\nu = \frac{e}{m} \frac{B}{4\pi}$$

Рис. 7.4

эффекты Зеемана. Если спектральная линия расщепляется на три компоненты, то это *нормальный эффект Зеемана*. Если же число компонент расщепления больше, чем три, то это *аномальный эффект Зеемана*.

Обратим внимание на некоторые экспериментальные особенности проявления *нормального эффекта Зеемана*. Если исследуется излучение, которое испускается атомами вдоль магнитного поля, то говорят о *продольном эффекте Зеемана*, если же исследуется излучение, испускаемое атомами в плоскости, перпендикулярной вектору $\vec{B}$, то говорят о *поперечном эффекте Зеемана*. Схемы экспериментального наблюдения поперечного и продольного эффектов Зеемана представлены на рис. 7.3. В случае нормального поперечного эффекта Зеемана наблюдаются три спектральные линии, которые называются π - и σ -компонентами. Центральная π -компонента занимает в спектре то же положение, которое занимала спектральная линия при $\vec{B} = 0$. Симметрично относительно π -компоненты расположены в спектре по обе стороны σ -компоненты. Все три компоненты линейно поляризованы: колебания вектора $\vec{E}$ для π -компоненты параллельны вектору $\vec{B}$ магнитного поля, а для σ -компонент — перпендикулярны.

В случае продольного нормального эффекта Зеемана π -компонента не видна, т. е. ее интенсивность равна нулю. Видны лишь σ -компоненты. В этом случае σ -компоненты имеют одна правую, а другая левую круговую поляризацию. Рассмотренные особенности продольного и поперечного эффектов Зеемана иллюстрирует рис. 7.4.

Расщепление спектральных линий в магнитном поле является следствием расщепления энергетических уровней. Чтобы определить положение компонент расщепления, воспользуемся формулой (7.1). Полагая, что $\vec{\mu} = \vec{\mu}_J$, эту формулу с учетом (7.2) запишем в виде

$$\Delta W = \frac{e}{2m} g \vec{J} \vec{B}. \quad (7.13)$$

Из (7.13) видно, что дополнительная энергия ΔW зависит от величины проекции момента $\vec{J}$ на направление, заданное вектором $\vec{B}$. Будем считать, что вектор $\vec{B}$ направлен вдоль оси z . Тогда вместо (7.13) имеем

$$\Delta W = \frac{e}{2m} g \hbar m_J B, \quad (7.14)$$

где $\hbar m_J$ — проекция вектора $\vec{J}$ на выделенное направление. Квантовое число m_J принимает значения $m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ в случае целочисленного J и $m_J = \pm 1/2, \pm 3/2, \dots, \pm J$ — в случае полуцелого. Если учесть, что $\mu_B = e\hbar/2m$, то формула (7.14) принимает вид

$$\Delta W = \mu_B g m_J B. \quad (7.15)$$

Согласно (7.15) каждый энергетический уровень атома расщепится в магнитном поле на число компонент, равных числу возможных ориентаций вектора $\vec{J}$. Таким образом, в магнитном поле вырождение энергетического уровня будет полностью снято.

Рассмотрим в качестве примера расщепление в магнитном поле уровней $^1D_2$ и $^1P_1$ и переходы между компонентами расщепления. Энергии уровней для случая $\vec{B} = 0$ обозначим W_{02} и W_{01} , квантовые числа $m_J = m_2$ и m_1 соответственно. Картина расщепления уровней представлена на рис. 7.5. В соответствии с значениями $J_2 = 2$ и $J_1 = 1$ верхний уровень расщепляется на пять, а нижний — на три компоненты. Добавочная энергия для каждой компоненты определяется из (7.15). Для полной

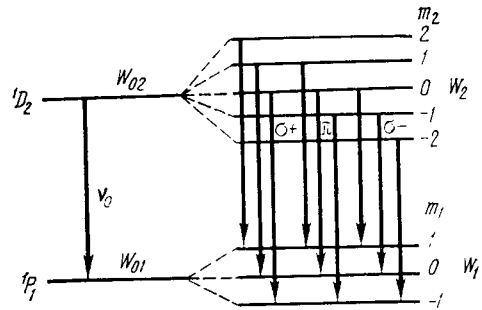


Рис. 7.5

энергии компонент запишем такие соотношения:

$$W_2 = W_{02} + m_2 \mu_B B, \quad (7.16)$$

$$W_1 = W_{01} + m_1 \mu_B B.$$

В этих соотношениях множитель g опущен, так как согласно формуле (7.11) для синглетных термов ($S = 0$) имеем $g = 1$. Энергия квантов света, которые будут испускаться при переходах между компонентами уровней, найдем из выражения $h\nu = W_2 - W_1$, или, учитывая соотношения (7.16),

$$h\nu = h\nu_0 + (m_2 - m_1) \mu_B B, \quad (7.17)$$

где $h\nu_0 = W_{02} - W_{01}$.

Соотношение (7.17) перепишем в виде

$$\nu = \nu_0 + \Delta\nu, \quad (7.18)$$

где

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} \mu_B B \Delta m, \quad (7.19)$$

$$\Delta m = m_2 - m_1. \quad (7.20)$$

Электрические дипольные переходы подчиняются правилу отбора $\Delta m = 0, \pm 1$. Случаю $\Delta m = 0$ соответствует несмещенная π -компонента: $\nu = \nu_0$, $\Delta\nu = 0$. Она возникает, как показано на рис. 7.5, за счет переходов между тремя парами уровней, причем $m_2 = m_1$ для каждой пары. Две σ -компоненты возникают при переходах $\Delta m = \pm 1$. Согласно (7.18, 7.19) они расположены симметрично относительно π -компоненты. В рассмотренном случае одна спектральная линия ν_0 при $\vec{B} = 0$ расщепилась на три: ν_0 и $\nu_0 \pm \frac{1}{h} \mu_B B$ при $\vec{B} \neq 0$. Таким образом, имеем нормальный эффект Зеемана.

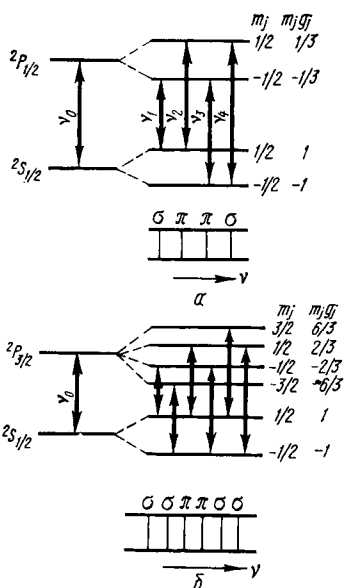


Рис. 7.6

Рассмотрим теперь аномальный эффект Зеемана. Уже из сопоставления формул (7.15)–(7.17) можно сделать вывод, что число компонент, на которое расщепится спектральная линия, будет больше трех, если множители Ланде для верхнего и нижнего уровня имеют неодинаковые значения.

Как и в предыдущем случае, обозначим W_{02} и W_{01} энергию уровней при $\vec{B} = 0$ и W_2 и W_1 — при $\vec{B} \neq 0$. Учитывая формулу (7.15), запишем

$$\begin{aligned} W_2 &= W_{02} + g_2 m_2 \mu_B B, \\ W_1 &= W_{01} + g_1 m_1 \mu_B B. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Для π -компонент, когда $\Delta m = 0$, $m_2 = m_1$, значения частот получим из выражения $h\nu = W_2 - W_1$, то есть

$$h\nu_\pi = h\nu_0 + (g_2 - g_1) \mu_B B m_2. \quad (7.22)$$

Из (7.22) видно, что число π -компонент в спектре будет равно количеству уровней с различными значениями m_2 , с которых возможен переход на уровни $m_1 = m_2$. Следовательно, число π -компонент равно числу пар уровней с одинаковыми числами m_J , т. е. $m_2 = m_1$. Для σ -компонент $\Delta m = \pm 1$, и частоты определяются из выражения

$$\begin{aligned} h\nu_\sigma &= h\nu_0 + \mu_B B [g_2 m_2 - \\ &- g_1 (m_2 \pm 1)]. \end{aligned} \quad (7.23)$$

В качестве примера рассмотрим расщепление основного $^2S_{1/2}$ и первого возбужденного $^2P_{1/2, 3/2}$ термов щелочного металла. Возможные значения квантового числа m_J , множителя Ланде g и произведения $m_J g$, которое входит в формулу для энергии (7.21), представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Уровень	m_J	g	$g m_J$
$^2S_{1/2}$	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	± 1
$^2P_{1/2}$	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\pm \frac{1}{3}$
$^2P_{3/2}$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$\pm \frac{2}{3}, \pm \frac{6}{3}$
$^2D_{3/2}$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$	$\frac{4}{5}$	$\pm \frac{2}{5}, \pm \frac{6}{5}$
$^2D_{5/2}$	$\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}$	$\frac{6}{5}$	$\pm \frac{3}{5}, \pm \frac{9}{5}, \pm \frac{15}{5}$

Компоненты расщепления энергетических уровней и спектральные линии, возникающие при переходах между ними, представлены схематически на рис. 7.6. Линия $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ расщепляется на четыре (рис. 7.6, а), а линия $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ на шесть компонент. Всего вместо двух резонансных линий щелочного металла (например, D-линий натрия) возникает в магнитном поле десять линий, четыре из них относятся к π -компонентам ($\Delta m = 0$), а остальные — к σ -компонентам ($\Delta m = \pm 1$).

Экспериментальные исследования нормального и аномального эффектов Зеемана выполняются обычно с использованием спектральных приборов высокой разрешающей способности, например, интерферометра Фабри—Перо в сочетании со спектрографом. Такие исследования позволяют правильно оп-

ределить тип уровня, значение квантового числа J , величину множителя Ланде, степень отступления от LS -связи.

В слабых и средних магнитных полях расстояния между компонентами расщепления спектральных линий меньше, чем расстояния между компонентами мультиплета, т. е. расстояние между π - и σ -компонентами, например, для D -линий натрия меньше, чем расстояние между D -линиями. Увеличение магнитного поля приводит, согласно формулам (7.21), к увеличению расстояния между компонентами расщепления. Принято считать магнитное поле для данного сорта атомов сильным, если расстояние между компонентами магнитного расщепления превышает расстояние между компонентами мультиплетного расщепления. Величина мультиплетного расщепления обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Если магнитное расщепление превышает мультиплетное, то это значит, что взаимодействие магнитных моментов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ друг с другом стало меньше, чем взаимодействие каждого из них с внешним магнитным полем $\vec{B}$. В таких случаях магнитное поле разрывает связь LS , векторы $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ начинают прецессировать вокруг вектора $\vec{B}$ независимо друг от друга.

Скорость прецессии механического момента $\vec{M}$ определяется из уравнения

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{K}, \quad (7.24)$$

где $\vec{K}$ — момент сил, действующих на момент импульса $\vec{M}$. На магнитный момент $\vec{\mu}$ в магнитном поле $\vec{B}$ действует момент сил, определяемый векторным произведением

$$\vec{K} = [\vec{\mu}, \vec{B}]. \quad (7.25)$$

Поскольку магнитный и механический моменты связаны соотношением $\vec{\mu} = \gamma \vec{M}$, где γ — гиромагнитное отношение, то из (7.24) и (7.25) получим

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma [\vec{\mu}, \vec{B}]. \quad (7.26)$$

Из (7.26) видно, что скорость прецессии векторов $\vec{\mu}_S$ и $\vec{\mu}_L$ при условии $\vec{\mu}_S = \vec{\mu}_L$ будет различной, так как для них неодинаковы гиромагнитные отношения. В достаточно сильном магнитном поле можно пренебречь взаимодействием двух моментов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ и считать, что они прецессируют вокруг $\vec{B}$ независимо друг от друга. При таком условии следует рассматривать пространственное квантование векторов $\vec{L}$ и $\vec{S}$ также независимо. Добавки к энергии, с учетом значений множителя Ланде, за счет взаимодействия с полем $\vec{B}$ векторов $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ будут равны $m_L \mu_B B$ и $2m_S \mu_B B$, а суммарная добавка

$$\Delta W = (m_L + 2m_S) \mu_B B. \quad (7.27)$$

В качестве примера рассмотрим, как и в случае аномального эффекта Зеемана, уровни $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ и $P_{3/2}$. На рис. 7.7 представлено расщепление этих уровней при $\vec{B} = 0$ в слабом и в сильном магнитном полях. Слева дано положение уровней в пренебрежении мультиплетным расщеплением. Пунктирными линиями показан «ход» компонент расщепления при постепенном увеличении магнитного поля $\vec{B}$. Справа указаны значения суммы $m_L + 2m_S$. Сопоставление квантовых чисел m_L , m_S и их сумм приведено в табл. 7.2 для уровней $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$. Для нижнего уровня $^2S_{1/2}$ $m_S = \pm 1/2$, $m_L = 0$. Энергетическое положение компонент расщепления для верхнего и нижнего термов дается выражениями

$$\begin{aligned} W_2 &= W_{02} + (m_L + 2m_S) \mu_B B, \\ W_1 &= W_{01} + 2m_S \mu_B B. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Переходы между компонентами расщепления верхнего и нижнего термов подчиняются правилам отбора

$$\Delta m_S = 0, \quad \Delta m_L = 0, \pm 1. \quad (7.29)$$

С учетом правил отбора (7.29) и значений m_L (табл. 7.2) получаем частоты π - и σ -компонент

$$h\nu_\pi = h\nu_0, \quad h\nu_\sigma = h\nu_0 \pm \mu_B B, \quad (7.30)$$

т. е. всего три спектральных линии.

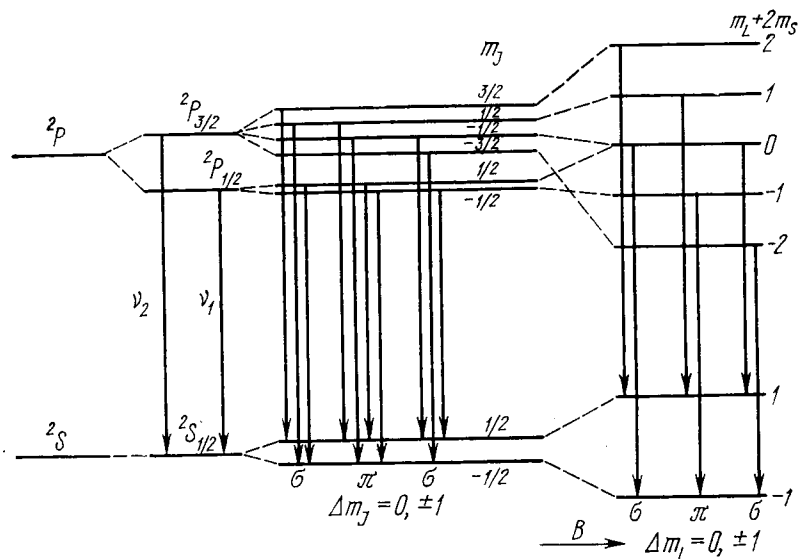


Рис. 7.7.

Таблица 7.2

m_L	m_S	$m_J = m_L + m_S$	$m_L + 2m_S$
1	1/2	3/2	2
0	1/2	1/2	1
-1	1/2	-1/2	0
1	-1/2	1/2	0
0	-1/2	-1/2	-1
-1	-1/2	-3/2	-2

Таким образом, в сильных полях аномальный эффект Зеемана переходит в нормальный. Это явление называется эффектом Пашена — Бака. Напомним, что поле считается сильным, если расстояние между компонентами магнитного расщепления превышает таковое для мультиплетного расщепления.

В промежуточных магнитных полях картина оказывается сложной. В местах пересечения пунктирных линий энергия различных компонент оказывается одинаковой (рис. 7.7). Такое совпадение

энергии различных компонент называют случайным вырождением.

Согласно табл. 7.2 два уровня $m_J = \pm 1/2$ совпадают в сильном магнитном поле, для них $m_L + 2m_S = 0$. Определить, какие из уровней с заданными значениями m_J будут совпадать в сильном магнитном поле, помогает правило непересечения Неймана — Вигнера. Согласно этому правилу «ход» компонент расщепления с увеличением магнитного поля должен быть таким, чтобы компоненты, соответствующие одинаковым значениям m_J , не пересекались.

Впервые эффект Пашена — Бака наблюдался в 1912 г. для линий атомов Li, у которых мультиплетное расщепление весьма мало. Как правило, для наблюдения эффекта Пашена — Бака требуются очень сильные магнитные поля, поэтому в чистом виде этот эффект проявляется весьма редко.

§ 7.3. ЭФФЕКТ ХАНЛЕ. КВАНТОВЫЕ БИЕНИЯ

Проанализируем нормальный эффект Зеемана с точки зрения классической теории. Реальному атому сопоставим линейный осциллятор с собственной частотой колебаний ν_0 . В декартовой системе координат магнитное поле $\vec{B}$ напра-

вим по оси z . Направление колебаний линейного осциллятора образует угол θ с осью z , рис. 7.8. Вектор, соответствующий линейному осциллятору, разложим на два: на вектор, параллельный оси z , т. е. z -компоненту, и вектор, лежащий в плоскости xy , т. е. xy -компоненту. Затем вектор, лежащий в плоскости xy , длина которого меняется по синусоидальному закону с частотой ν_0 , представим в виде векторной суммы двух векторов постоянной длины, которые вращаются в плоскости xy в противоположные стороны с циклической частотой $\omega_0 = 2\pi\nu_0$. Следовательно вектор, лежащий в плоскости xy , разложили на два ротатора — правый и левый. Таким образом, вместо осциллятора с собственной частотой ν_0 , который образует угол θ с осью z , имеем z -компоненту осциллятора и два ротатора. Первому соответствует движение заряда, например, отрицательного, вдоль оси z , а вторым — встречные круговые движения заряда в плоскости xy . В отсутствие магнитного поля все движения совер-

шаются с частотой ν_0 . Если $\vec{B} \neq 0$, то влияние магнитного поля будет сказываться по-разному. Магнитное поле не оказывает влияния на заряд, движущийся вдоль оси z , т. е. параллельно вектору $\vec{B}$. Поэтому частота колебаний заряда вдоль оси z не изменится. Излучение, испускаемое z -компонентой, будет поляризовано вдоль оси z . Оно соответствует π -компоненте. Поскольку мощность излучения всякого линейного осциллятора вдоль собственной оси равна нулю, то π -компонента не должна наблюдаться в случае продольного эффекта Зеемана, что согласуется с экспериментом.

Рассмотрим влияние магнитного поля на правый ротатор. Будем считать, что отрицательный заряд вращается в плоскости xy так, что его движению соответствует вектор $\vec{\omega}$, параллельный вектору $\vec{B}$. На этот заряд будет действовать сила Лоренца, направленная к центру окружности. Появление дополнительной силы, направленной к центру, приведет к увеличению нормального ускорения, то есть частота вращения возрастет до

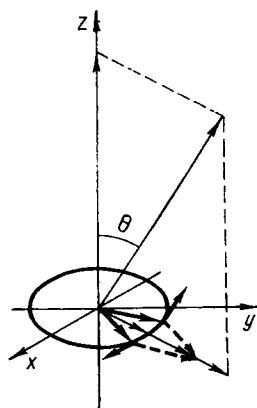


Рис. 7.8

величины $\nu_n = \nu_0 + \Delta\nu$. Излучение с данной частотой, распространяющееся вдоль оси z , будет поляризовано по кругу. В плоскости xy ротатор виден «с ребра», поэтому в плоскости xy излучение будет линейно поляризованным — вектор $\vec{E}$ колеблется в плоскости xy . Излучение, испускаемое в других направлениях, будет эллиптически поляризованным.

Для левого ротатора сила Лоренца направлена от центра окружности. Его частота в магнитном поле будет $\nu_d = \nu_0 - \Delta\nu$. Поляризация излучения будет аналогична поляризации излучения правого ротатора. Рассмотренная картина позволяет объяснить особенности продольного и поперечного нормального эффекта Зеемана и поляризацию π - и σ -компонент.

Представления классической теории, использовавшиеся для объяснения нормального эффекта Зеемана, дают наглядное толкование эффекту Ханле, открытому в 1923 г. Эффект Ханле заключается в деполяризации излучения паров, находящихся в магнитном поле.

Первый эксперимент был выполнен с парами ртути. Исследовалась поляризация излучения $\lambda = 253,7$ нм переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$. Пары ртути помещаются в магнитное поле, направленное вдоль оси z , рис. 7.9, а. Они освещаются линейно поляризованным светом ($\lambda = 253,7$ нм) от ртутной лампы. Для возбуждающего потока $E_x = E_y = 0$, $E_z \neq 0$. Такая поляризация обеспечивает возбуждение состояния с $m_J = 0$.

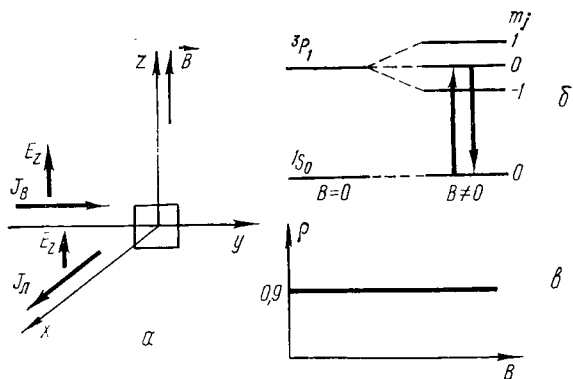


Рис. 7.9

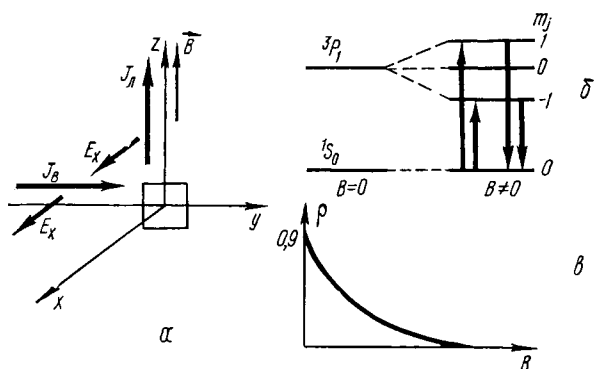


Рис. 7.10

Расщепление уровня $^3P_1$ и соответствующий переход показаны на рис. 7.9, б. В результате обратных спонтанных переходов возникает резонансная люминесценция. Исследуется степень поляризации ρ потока люминесценции, распространяющегося вдоль оси x . Степень поляризации определяется из соотношения $\rho = \frac{E_z^2 - E_y^2}{E_z^2 + E_y^2}$, где E_z^2 и E_y^2 пропорциональны интенсивностям потоков люминесценции с соответствующей поляризацией. В этом случае, согласно классической интерпретации, возбуждается линейный осциллятор, ориентированный по оси z . На него магнитное поле не действует. Поэтому степень поляризации не зависит от величины магнитного поля, как показано на графике, рис. 7.9, в. При $\vec{B} = 0$ $\rho \approx 0,9$, частичная деполаризация связана с соударением атомов ртути, находящихся в возбужденном состоянии.

Зависимость степени поляризации от магнитного поля резко изменяется, если в возбуждающем излучении $E_y = E_z = 0$, $E_x \neq 0$. Теперь исследуется люминесцентное излучение, испускаемое вдоль оси z , рис. 7.10. Степень его поляризации определяется из соотношения $\rho = \frac{E_x^2 - E_y^2}{E_x^2 + E_y^2}$. Отличие второго эксперимента от первого заключается лишь в том, что в первом случае люминесцентное излучение испускалось перпендикулярно направлению магнитного поля, а во втором — параллельно. В данном случае степень поляризации быстро уменьшается до нуля при возрастании магнитного поля. Эффект начинает проявляться уже в магнитных полях, не намного превышающих магнитное поле Земли.

Выбор поляризации ($E_x \neq 0$) возбуждающего излучения приводит к одновременному возбуждению состояний с $m_J = \pm 1$. Колебания вектора $\vec{E}$ электромагнитной волны в начале координат вдоль оси x можно представить как результат сложения двух встречных ротаторов, за счет которых и возбуждаются состояния с $m_J = \pm 1$. Небольшое различие в энергиях этих состояний существенной роли для возбуждающего излучения не имеет, так как доплеровское уширение возбуждающего излучения с $\lambda = 253,7$ нм значительно больше, чем расстояние между компонентами $m_J = \pm 1$. Итак, за счет электромагнитного поля возбуждаются одновременно два встречных атомных ротатора, имеющих частоты $\nu_0 \pm \Delta\nu$.

Известно, что линейный осциллятор с фиксированным направлением колебаний может быть представлен двумя встречными ротаторами одной частоты. Если частоты ротаторов слегка различаются, то в результате суммарный диполь не будет сохранять направление колебаний. Если $\nu_0 + \Delta\nu$ — частота правого ротатора, а $\nu_0 - \Delta\nu$ — левого, то в результате векторного суммирования вращающихся векторов получим линейный осциллятор, вращающийся в

плоскости xy вправо с частотой $\Delta\nu$. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Правому $\vec{R}_n$ и левому $\vec{R}_l$ ротаторам соответствуют равенства

$$\begin{aligned}\vec{R}_n &= \vec{i} a \cos(\omega_0 + \Delta\omega)t + \\ &\quad + \vec{j} a \sin(\omega_0 + \Delta\omega)t, \\ \vec{R}_l &= \vec{i} a \cos(\omega_0 - \Delta\omega)t - \\ &\quad - \vec{j} a \sin(\omega_0 - \Delta\omega)t,\end{aligned}\quad (7.31)$$

где $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, $\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu$. В результате суммирования этих векторов

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \vec{R}_n + \vec{R}_l = 2a \cos \omega_0 t \times \\ &\quad \times (\vec{i} \cos \Delta\omega t + \vec{j} \sin \Delta\omega t)\end{aligned}\quad (7.32)$$

получаем диполь $\vec{P}$, который вращается в плоскости xy с частотой $\Delta\omega$ и осциллирует с частотой ω_0 . Колебания диполей $\vec{P}$ возбуждаются за счет поглощения квантов света. Каждый из диполей $\vec{P}$ теряет энергию за счет излучения, амплитуда колебаний уменьшается одновременно с вращением $\vec{P}$ в плоскости xy . В случае, когда скорость вращения диполя $\vec{P}$ мала по сравнению со скоростью уменьшения амплитуды колебаний, излучение еще будет частично поляризованным (рис. 7.11, а). Излучение будет полностью деполаризовано, если скорость вращения диполя $\vec{P}$ значительно больше скорости уменьшения амплитуды колебаний диполя $\vec{P}$ (рис. 7.11, б). Рассмотренные процессы объясняют с позиций классической физики закономерности эффекта Ханле.

Используя рис. 7.11, б, можно также объяснить явление *квантовых биений*, наблюдавшееся сравнительно недавно. Диполь $\vec{P}$ испускает вдоль оси z линейно поляризованное излучение, плоскость поляризации которого вращается с той же скоростью, что и диполь $\vec{P}$. Если на пути такого излучения поместить призму Николя, или поляроид, то интенсивность прошедшего излучения будет изменяться по закону $I = I_0 \cos^2 \Delta\omega t$, т. е. с частотой

$$2\Delta\omega = \Delta W/\hbar, \quad (7.33)$$

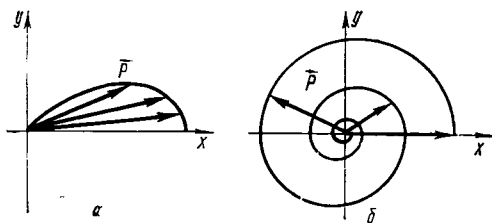


Рис. 7.11

где ΔW — энергетический интервал между уровнями $m_J = +1$ и $m_J = -1$.

Квантовые биения наблюдались в 1964 г. Е. Б. Александровым на парах кадмия и независимо от него Дж. Доддом на парах ртути. Атомы Cd и Hg имеют подобные электронные оболочки $5s^2$ и $6s^2$. Но так как энергетические уровни кадмия характеризуются меньшей радиационной шириной, чем уровни ртути, то квантовые биения проявились значительно лучше в экспериментах с парами кадмия. Это связано с техническими трудностями подобных экспериментов. Расстояние между компонентами $m_J = +1$ и $m_J = -1$ должно быть больше радиационной ширины уровней. С увеличением ΔW растет частота биений $2\Delta\omega$ и значительно возрастают технические трудности регистрации биений высокой частоты.

§ 7.4. ЭФФЕКТ ШТАРКА

Расщепление спектральных линий в сильных электрических полях было открыто И. Штарком в 1913 г. Оно возникает вследствие расщепления вырожденных энергетических уровней в электрическом поле. Явление расщепления в электрическом поле энергетических уровней и связанное с ним расщепление спектральных линий называют *эффектом Штарка*.

Расщепление уровней наблюдается как в однородных, так и в неоднородных электрических полях со сложной пространственной конфигурацией. Наличие меняющегося со временем электрического поля также приводит к расщеплению уровней энергии.

В естественных условиях и в условиях физического эксперимента часто возник-

кает расщепление энергетических уровней вследствие эффекта Штарка. Расщепление уровней атомов и ионов в плазме может быть вызвано близко пролетающей заряженной частицей. К такому же эффекту может приводить электрическое поле световой волны. Атомы и ионы, внедренные, например, в кристаллическую матрицу, находятся в сильном электрическом поле окружения. В этом случае по характеру расщепления энергетических уровней атома или иона можно судить о симметрии его ближайшего окружения.

Энергетическое расстояние между компонентами расщепления уровня в однородном электрическом поле растет с увеличением его напряженности. Различают линейный и квадратичный эффекты Штарка. В первом случае расстояние между компонентами пропорционально E , а во втором — E^2 . Квадратичный эффект наблюдается для всех атомов, а линейный — для водорода и водородоподобных ионов. Квадратичный эффект Штарка для атомов водорода при сравнительно небольших электрических полях незаметен на фоне линейного эффекта Штарка.

Классическая теория, которая сопоставляет атом с набором линейных осцилляторов, не могла объяснить явление расщепления уровней энергии в электрическом поле. Наложение на линейный осциллятор постоянного однородного электрического поля приводит к смещению равновесного положения осциллятора, но не изменяет частоты собственных колебаний.

Исчерпывающее объяснение эффекта Штарка было дано квантовой механикой. Рассмотрим лишь некоторые вопросы, связанные с физической сущностью явления.

Для определения добавочной энергии в электрическом поле используем формулу, аналогичную (7.1),

$$\Delta W = \int dW = - \int \vec{P} d\vec{E} = - \int_0^E P_z dE, \quad (7.34)$$

где P_z — проекция электрического диполя $\vec{P}$ на ось z , вектор $\vec{E}$ параллелен оси z .

Для всех атомов, имеющих нулевой дипольный момент при $E = 0$, справедливо соотношение

$$P = P_z = \varepsilon_0 \alpha E, \quad (7.35)$$

где α — поляризуемость атома. После подстановки (7.35) в (7.34) получим

$$\Delta W = - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \alpha E^2. \quad (7.36)$$

Отсюда следует, что *квадратичный эффект Штарка* может наблюдаться, если поляризуемость α различна для различных состояний атома с одной и той же энергией. Квантовомеханический расчет показывает, что для поляризуемости справедливо выражение

$$\alpha = A + B m_J^2, \quad (7.37)$$

где A и B — постоянные для уровня энергии с заданным квантовым числом J . То, что α не зависит от знака m_J , свидетельствует о двукратном вырождении компонент расщепления для всех $m_J \neq 0$. Таким образом, в случае штарковского расщепления вырождение снимается не полностью, в противоположность эффекту Зеемана, где происходило полное снятие вырождения.

Факт двукратного вырождения уровней с $m_J \neq 0$ можно пояснить, проведя аналогию с некоторыми закономерностями, установленными для атома водорода. Исходя из общих соображений, можно считать, что поляризуемость α должна зависеть от «формы» электронного облака атома. «Форма» электронного облака при заданном J одинакова для $\pm m_J$. Подобное наблюдалось в случае атома водорода: там «форма» электронного облака при заданном l была одинакова для $\pm m_l$. Знак перед m_l определяет направление бегущей вокруг оси z волны де Бройля, а от этого не зависит взаимодействие электрического поля с электронным облаком.

Из формулы (7.37) следует, что невырожденный уровень с $J = 0$ и $m_J = 0$ не расщепляется, для него наблюдается смещение, зависящее от напряженности электрического поля.

Рассмотрим некоторые закономерности *линейного Штарк-эффекта*, наблюдающегося для водорода и водородоподобных атомов.

Анализируя выражение (7.34), можно сделать вывод: ΔW будет линейно зависеть от E , если $P_z = \text{const}$. Таким образом, существование линейного Штарк-эффекта для атома водорода доказывает, что у атома водорода имеются энергетические состояния, характеризующиеся значениями $P_z \neq 0$ даже в отсутствие внешнего электрического поля. Такое заключение вовсе не означает, что ранее, когда решалось уравнение Шредингера для атома водорода, были получены не все решения. Состояния, характеризующиеся ненулевым дипольным моментом, могут быть получены в результате линейной комбинации уже известных нам функций для атома водорода. Выбор необходимых линейных комбинаций диктуется соображениями симметрии.

Хотя однородные магнитное и электрическое поля имеют осевую симметрию — симметрия эта различна. Магнитное поле имеет такую же симметрию, как кольцо с током, т. е. магнитный момент, а электрическое — как электрический диполь. Симметрия задачи накладывает ограничения на симметрию решений. При анализе эффекта Зеемана использовались такие решения, которые описывали состояния с определенными проекциями магнитного момента на ось z . Аналогичным образом при анализе эффекта Штарка используются решения, описывающие состояния с определенными проекциями электрического дипольного момента на ось z . Соответствующие решения могут быть найдены для атома водорода благодаря тому, что его энергетические уровни, согласно теории Шредингера, вырождены по квантовому числу l .

Более подробно рассмотрим состояние атома водорода с $n = 2$. Ему соответствуют четыре волновые функции: ψ_{200} , ψ_{21-1} , ψ_{210} , ψ_{211} , т. е. уровень $n = 2$ вырожден четырехкратно. Из указанных волновых функций составим четыре линейных комбинации, опуская нормировочный множитель

$$\begin{aligned} \text{а) } \psi_1 &= \psi_{200} + \psi_{210}, \\ \text{б) } \psi_2 &= \psi_{200} - \psi_{210}, \\ \text{в) } \psi_3 &= \psi_{211} + \psi_{21-1}, \\ \text{г) } \psi_4 &= \psi_{211} - \psi_{21-1}. \end{aligned} \quad (7.38)$$

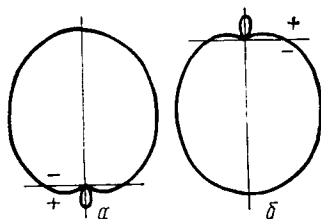


Рис. 7.12

Каждая из этих линейных комбинаций удовлетворяет уравнению Шредингера для атома водорода. Поскольку справедливости равенства $H\psi_{200} = W_2\psi_{200}$, $H\psi_{210} = W_2\psi_{210}$, то решением уравнения $H\psi = W_2\psi$ будет также линейная комбинация $\psi = \psi_1 = \psi_{200} + \psi_{210}$. Аналогичным образом можно рассмотреть и остальные линейные комбинации.

Значениям квантовых чисел $m_l \neq 0$ соответствуют волны де Бройля, бегущие вокруг оси z . С ними связаны магнитный и механический моменты импульса. При операциях симметрии волновые функции преобразуются подобно $x \pm iy$. Это согласуется с симметрией магнитного поля. С симметрией электрического поля согласуются решения, соответствующие стоячим волнам де Бройля.

В формулах (7.38, в, г) взяты линейные комбинации функций, соответствующих бегущим волнам де Бройля, чтобы получить стоячие волны де Бройля. В этом случае выражения (7.38, в, г) при допустимых в задаче пространственных операциях симметрии преобразуются подобно координатам x , y . Выражения (7.38, а, б) преобразуются подобно координате z . Линейные комбинации (7.38, в, г) соответствуют электронному облаку, которое симметрично относительно плоскости xy , поэтому в данном случае проекция дипольного момента на ось z равна нулю ($P_z = 0$). Следовательно, два состояния (7.38, в, г) не изменяют своей энергии при $E \neq 0$.

Иначе обстоит дело в случае линейных комбинаций (7.38, а, б). Если учесть, что зависящая от θ часть волновой функции ψ_{210} меняет знак в точке $\theta = \pi/2$, то получим угловое распределение электронной плотности для линейных комбинаций (7.38, а, б), которое несимметрично относительно плоскости xy , рис. 7.12.

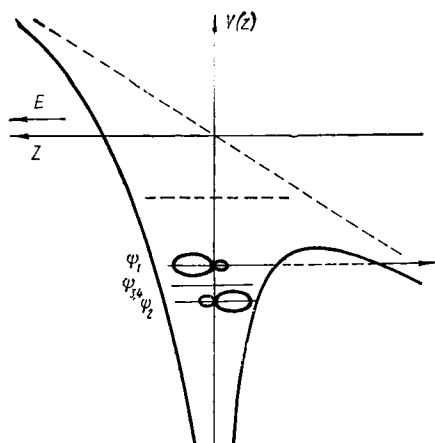


Рис. 7.13

Электронное облако (комбинация (7.38 а) смещено вверх, т. е. $P_z < 0$, а для комбинации (7.38, б) — вниз, т. е. $P_z > 0$. В электрическом поле $\vec{E}$, которое направлено вдоль оси z , для ψ_1 получим $\Delta W_1 > 0$, для ψ_2 — $\Delta W_2 < 0$, для ψ_3 и ψ_4 — $\Delta W_{3,4} = 0$. Таким образом уровень $n = 2$ расщепится вследствие линейного эффекта Штарка на три компоненты: две невырожденных — ψ_1 и ψ_2 , и одну двукратно вырожденную — ψ_3 и ψ_4 .

Положение компонент расщепления и ход потенциальной энергии электрона схематически показаны на рис. 7.13. Наличие потенциального барьера делает вероятным туннельный эффект. За счет туннельного эффекта может произойти ионизация атома — *автоионизация*. Вероятность туннельного эффекта зависит от двух факторов: от степени прозрачности барьера, которая определяется его высотой и шириной, и от плотности электронного облака на внутренней стороне потенциального барьера. Вероятность туннельного эффекта растет с увеличением прозрачности потенциального барьера и с ростом электронной плотности на внутренней стороне его. Оба фактора меняются при переходе от одной компоненты расщепления к другой. Сравним их для состояний ψ_1 и ψ_2 . Прозрачность барьера для ψ_1 выше, чем для ψ_2 , но плотность электронного облака, как видно из рис. 7.13, выше на внутренней стенке потенциального

барьера для состояния ψ_2 . Количественные оценки показывают, что вероятность туннельного эффекта для состояния ψ_2 выше, чем для состояния ψ_1 . Это значит, что рост электронной плотности на внутренней стороне барьера с избытком компенсирует уменьшение прозрачности потенциального барьера при переходе от ψ_1 к ψ_2 .

Спектральные линии в случае эффекта Штарка возникают в результате переходов, подчиняющихся таким же правилам отбора, как и при эффекте Зеемана:

$$\begin{aligned} \Delta m &= 0 \text{ п-компоненты,} \\ \Delta m &= \pm 1 \text{ σ-компоненты.} \end{aligned}$$

Исходя из качественных соображений, можно прийти к заключению, что величина расщепления должна возрастать с ростом главного квантового числа n . С увеличением n возрастает среднее расстояние электронного облака от ядра и, следовательно, будет возрастать P_z , а вместе с тем и ΔW .

Вычисления показывают, что энергетическое расстояние между соседними компонентами расщепления растет пропорционально n . Число компонент расщепления равно $2n - 1$. Таким образом, энергетическое расстояние между крайними компонентами расщепления увеличивается пропорционально n^2 .

Поскольку величина расщепления для верхнего уровня больше, чем для нижнего, то длинноволновые компоненты расщепленных электронных линий возникают за счет переходов с нижних компонент расщепления верхнего уровня.

Из рис. 7.13 видно, что с повышением напряженности электрического поля уровни энергии, начиная с больших значений W , будут попадать в зону сплошного энергетического спектра. Соответствующие спектральные линии не будут наблюдаться. Этот эффект иллюстрирует рис. 7.14, на котором представлена серия Бальмера. Напряженность поля возрастает снизу вверх и затем резко падает. Коротковолновые линии серии исчезают при меньших напряженностях электрического поля. Длинноволновые компоненты расщепления спектральных линий исчезают несколько раньше, чем коротковолновые. Этот эффект является следствием того, что, в частности, для

$n = 2$ вероятность туннельного эффекта для состояния ψ_2 больше, чем для состояния ψ_1 .

Эффект Штарка оказывает существенное влияние на энергетические уровни атомов и ионов, внедренных, например, в кристаллическую среду. В этом случае поле, действующее на атом или ион, является неоднородным. Особенно важен при этом учет симметрии поля, которое определяется симметрией ближайшего окружения. Поскольку определяющую роль играет симметрия ближайшего окружения, то состояние остальной части окружения — кристаллическое или аморфное — будет иметь второстепенное значение. Знание симметрии поля позволяет определить число компонент расщепления того или иного уровня. Задача решается без сложных вычислений с использованием методов теории групп. Рассмотрение этих методов не входит в нашу задачу. Ограничимся лишь сведениями общего характера. Если симметрия поля соответствует симметрии куба или тетраэдра, то в этом случае степень вырождения отдельных компонент, на которые расщепился исходный уровень, не превышает трех. Когда симметрия поля соответствует симметрии призмы, у которой в основании лежит правильный многоугольник — треугольник, квадрат, шестиугольник, — то максимальная степень вырождения компонент расщепления равна двум. Если же в основании призмы лежит ромб или параллелограм, то все компоненты расщепления не вырождены. Это справедливо для атомов и ионов, имеющих четное число электронов. В случае нечетного числа электронов сохраняется как минимум двукратное вырождение.

Кроме того, что вырожденные энергетические уровни могут расщепляться на несколько компонент, влияние поля заданной симметрии может приводить к изменению правил отбора. Некоторые переходы, которые были запрещены для свободного иона, становятся разрешенными за счет влияния поля определенной симметрии. Переходы, разрешенные для свободного иона, остаются разрешенными и после внедрения иона в матрицу.

Рассмотренные закономерности эффекта Штарка проявляются в стационарных

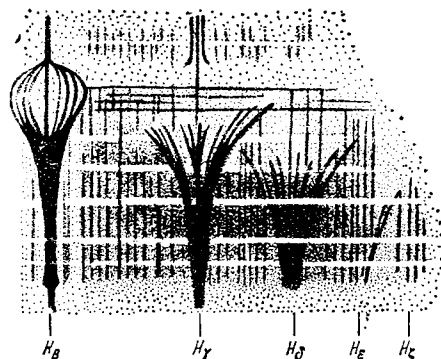


Рис. 7.14

полях, не изменяющихся со временем. Эффект Штарка проявляется и в переменных полях, в частности, в полях, изменяющихся с высокой частотой, относящейся к оптическому диапазону. Одно из характерных проявлений — штарковское смещение энергетического уровня в поле мощной электромагнитной волны, полученной при помощи лазера. Величина смещения пропорциональна плотности мощности электромагнитного излучения. Смещение возрастает по мере приближения частоты электромагнитного излучения к резонансной частоте, т. е. к частоте перехода.

§ 7.5. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализируя эффект Зеемана, мы рассматривали переходы между компонентами зеемановского расщепления, которые относились к различным электронным состояниям. Расщепление верхнего и нижнего электронных состояний проявлялось в оптическом спектре как расщепление спектральной линии на π - и σ -компоненты.

В течение ряда лет ученые нескольких стран изучали вопрос — можно ли зафиксировать в магнитном поле переходы между компонентами расщепления одного и того же электронного состояния. Предварительные оценки показывали, что реализация такого метода могла дать обширную информацию о свойствах атомов.

В магнитном поле электронный уровень расщепляется на несколько подуровней, если $J \neq 0$, и не расщепляется,

если $J = 0$. Чтобы исследовать переходы между компонентами зеемановского расщепления, удобно выбрать такие вещества, у которых основному электронному состоянию атомов соответствует $J \neq 0$, т. е. парамагнитные вещества.

Вообще говоря, исследуемое электронное состояние с $J \neq 0$ может быть возбужденным состоянием, но при этом предварительно должна быть решена сравнительно сложная задача — перевод значительного числа атомов в возбужденное состояние.

7.5.1. Электронный парамагнитный резонанс

Впервые переходы между компонентами зеемановского расщепления наблюдались в 1944 г. Е. К. Завойским в Казани. В качестве объектов исследования использовались соли элементов группы железа — с заполняющей d -оболочкой. Открытый Завойским способ наблюдения указанных переходов получил название *электронного парамагнитного резонанса*, сокращенно ЭПР. Название отражает то обстоятельство, что переходы совершаются между компонентами зеемановского расщепления электронного состояния с $J \neq 0$, т. е. парамагнитного состояния. Явление называется резонансным в связи с некоторыми экспериментальными особенностями его наблюдения. Обычно в спектроскопии оптического диапазона для наблюдения резонансных переходов изменяют частоту электромагнитного излучения, в то время как расстояние между уровнями сохраняется неизменным. Для наблюдения электронного парамагнитного резонанса поступают наоборот. Расстояние между компонентами расщепления для обычно применяемых маг-

нитных полей соответствует частотам $10^8 - 10^{11}$ Гц.

Технически сложно изменять частоту электромагнитного излучения, принадлежащего данному диапазону. Поэтому изменяют магнитное поле. За счет этого изменяется расстояние между компонентами расщепления. В момент, когда расстояние между компонентами расщепления соответствует частоте электромагнитного поля, т. е. в момент резонанса, наблюдается интенсивное поглощения электромагнитного излучения, что фиксируется радиотехническими средствами.

Основные элементы экспериментальной установки, позволяющей исследовать явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), представлены схематически на рис. 7.15. Исследуемое вещество помещается в радиочастотный резонатор 4, который находится между полюсами магнита 2, 5. Магнитное поле может изменяться в некоторых пределах за счет тока, пропускаемого через обмотки 3, от генератора магнитной развертки 8. В резонаторе 4 создаются колебания радиочастотного электромагнитного поля при помощи генератора 1. Мощность электромагнитного поля в резонаторе 4 измеряется детектором и усилителем 6. Момент резонанса, наступающий при определенной величине магнитного поля, сопровождается поглощением энергии этого поля, что фиксируется регистратором 7.

Рассмотрим некоторые особенности переходов, которые происходят между компонентами зеемановского расщепления. Компоненты расщепления имеют различную энергию в магнитном поле, так как соответствуют различным проекциям вектора $\vec{J}$, т. е. компоненты отличаются друг от друга значениями квантового числа m_J . В остальном компоненты имеют одинаковые характеристики, поскольку принадлежат одному электронному состоянию. Следовательно, все компоненты расщепления уровня с заданным J имеют одинаковую четность. По этой причине электрические дипольные переходы между компонентами происходить не могут, они запрещены правилом Лапорта.

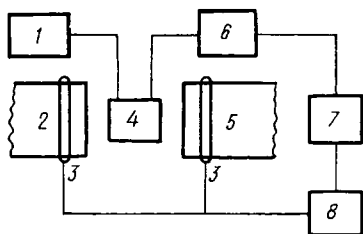


Рис. 7.15

Экспериментально наблюдаемые переходы относятся к магнитным дипольным переходам. Они совершаются за счет взаимодействия магнитной компоненты электромагнитной волны с магнитным моментом электронной оболочки атома. Магнитные дипольные переходы разрешены между состояниями одинаковой четности и запрещены между состояниями разной четности. Правило отбора для квантового числа m_J имеет вид $\Delta m_J = \pm 1$, т. е. разрешены переходы между соседними компонентами.

Поскольку в магнитном поле вырождение снимается полностью, то соотношение между коэффициентами Эйнштейна A и B можно записать в виде

$$A = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B.$$

При фиксированном значении B коэффициент A пропорционален ν^3 . Частоты, используемые в технике ЭПР, на несколько порядков меньше оптических. В связи с этим обычно $A \ll B$, и спонтанные переходы между компонентами расщепления практически не наблюдаются. Все переходы, как с нижнего уровня на верхний, так и обратно, являются вынужденными переходами.

Отмеченное обстоятельство проявляется в экспериментах по ЭПР. Радиационная ширина уровней, связанная с величиной коэффициента A , оказывается пренебрежимо малой. Повышение мощности радиочастотного поля сравнительно легко приводит к проявлению эффектов насыщения, которые обусловлены выравниванием заселенностей различных компонент расщепления. Релаксационные процессы, восстанавливающие бальцовское распределение по энергетическим уровням, характеризуются специфическими особенностями, зависящими от агрегатного состояния вещества.

Электронный парамагнитный резонанс наблюдается для веществ, находящихся в газообразном, жидком и твердом состояниях. Чувствительность метода весьма высока. Иногда достаточно бывает 10^{12} — 10^{13} атомов на 1 см^3 , чтобы можно было зарегистрировать сигнал ЭПР.

Агрегатное состояние вещества накладывает свои особенности на характер ЭПР. В частности, для ионов и атомов, находящихся в кристаллической матрице, необходимо учитывать влияние ближайшего окружения. Одно из проявлений такого влияния — расщепление уровней за счет кристаллического поля. Если влияние кристаллического поля велико, то квантовое число J теряет смысл. Конфигурация электронной оболочки определяется симметрией кристаллического поля и почти не зависит от внешнего магнитного поля. В этом случае допустимо рассматривать квантование спина атома $\vec{S}$ в магнитном поле, пренебрегая орбитальным моментом электронной оболочки.

7.5.2. Ядерный магнитный резонанс

В 1946 г. был открыт *ядерный магнитный резонанс* (ЯМР). Это открытие было сделано одновременно двумя независимыми группами ученых под руководством Ф. Блоха и Э. Парселла.

Связанный с ядерным спином магнитный ядерный момент может давать, подобно электронному моменту, квантованные проекции на направление магнитного поля. Каждой проекции в магнитном поле соответствует свое значение энергии, т. е. образуется система уровней, отличающихся ориентацией магнитного момента.

Под действием радиочастотного поля может происходить переход из одного энергетического состояния в другое, который сопровождается изменением ориентации ядерного магнитного момента.

С подобной ситуацией мы уже встречались в случае ЭПР, с той лишь разницей, что тогда происходила переориентация электронного магнитного момента.

Методы экспериментального наблюдения ЯМР качественно подобны методам, применяемым в случае ЭПР. В связи с тем, что величина ядерного магнитного момента меньше, чем электронного, часто для регистрации ЯМР используются менее высокие, чем в ЭПР, частоты порядка 10^7 — 10^8 Гц. Схема экспериментальной установки для регистрации ЯМР

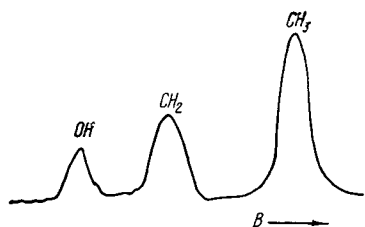


Рис. 7.16

в основном такая же, как и для ЭПР, рис. 7.15.

Как и в случае ЭПР, переходы осуществляются за счет взаимодействия магнитной компоненты электромагнитного поля с магнитным моментом, но не электронной оболочки атома, а его ядра. Спонтанные переходы в случае ЯМР также не наблюдаются.

Наличие у ядра спина и магнитного момента приводит к сверхтонкой структуре линий ЭПР. Исследование этой структуры позволяет изучать магнитные свойства ядер. Такой способ изучения ядер дает, однако, точность значительно меньшую, чем метод ЯМР. Методом ЯМР изучают не только магнитные свойства ядер, но и свойства электронных оболочек, что делает его особенно ценным для прикладных исследований.

Влияние электронной оболочки на ЯМР проявляется, в частности, следующим образом. Внешнее магнитное поле, в которое помещен исследуемый образец, действует на электронные оболочки атомов или молекул образца. В случае диамагнитного образца в электронных оболочках его атомов внешним полем B_0 индуцируются такие токи, которые создают вторичное магнитное поле B' , направленное в сторону, противоположную полю B_0 . Это вторичное поле также действует на ядро атома. Складываясь с внешним полем, оно уменьшает действие последнего на ядро. Величина B' пропорциональна B_0 , поэтому результирующее поле, действующее на ядро, может быть представлено формулой

$$B = B_0 (1 - \sigma),$$

где σ — безразмерная постоянная, называемая постоянной экранирования. Чем больше электронов содержит электронная оболочка атома, тем большее значение принимает σ . Ее значения

изменяются от 10^{-5} для легких атомов до 10^{-2} для тяжелых атомов. Таким образом, за счет постоянной экранирования поле, действующее на ядро, уменьшается. Чтобы компенсировать экранирующее действие электронной оболочки, нужно увеличивать B_0 . Экранирующее действие электронной оболочки зависит от типа химического соединения, от того, в какую часть молекулы входит один и тот же атом. По этой причине значение поля B_0 , при котором наблюдается резонанс для ядер определенного сорта, оказывается зависимым от типа химического соединения. Переход к другому химическому соединению приведет к резонансу при новом, смещенном относительно прежнего значения B_0 . Смещение резонанса по шкале B_0 , обусловленное экранирующим действием электронной оболочки, называется *химическим сдвигом*.

В качестве типичного примера рассмотрим сигнал ЯМР для этилового спирта, связанный с магнитным моментом протона. В этиловом спирте $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ содержится три группы протонов, имеющих различное химическое окружение. Это группы OH, CH_2 и CH_3 , содержащие 1, 2 и 3 протона. Протоны каждой группы оказываются в резонансе с внешним радиочастотным полем при различных значениях B_0 . Спектр протонного резонанса приведен на рис. 7.16. Площади пиков относятся как 1 : 2 : 3, т. е. соответствуют числу протонов в каждой группе.

Ядро атома водорода, протон, имеет механический момент импульса — спин, которому соответствует квантовое число $I = 1/2$. С ядерным спином протона связан магнитный момент, величина кото-

рого в ядерных магнетонах $\left(\frac{e\hbar}{2M}\right)$ равна 2,79. В магнитном поле двум проекциям спина $\pm 1/2$ соответствуют два уровня энергии. Для магнитного поля 10^4 Гс резонансная частота 42,577 мГц. Появление трех пиков в спектре ЯМР для протонов этилового спирта, как уже говорилось, связано с влиянием химического сдвига. Каждый из пиков соответствует переходу между состояниями с проекциями спина $\pm 1/2$. В отличие от электронной обо-

лочки, где положительным проекциям механического момента соответствовала большая энергия, чем отрицательным для ядер водорода наблюдается обратная картина. Уровень с проекцией ядерного спина — 1/2 расположен выше, чем уровень с проекцией 1/2. Отмеченное различие связано с тем, что механический и магнитный моменты электрона антипараллельны, а у протона — параллельны. У нейтрона, как и у электрона, магнитный и механический моменты антипараллельны. Для сложных ядер, состоящих из протонов и нейтронов, наблюдаются оба случая.

7.5.3. Классическая интерпретация магнитного резонанса

Рассмотрим поведение магнитного момента $\vec{\mu}$ в магнитном поле $\vec{B}_0$. Уравнение движения для магнитного момента (7.26) имеет вид

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma [\vec{\mu}, \vec{B}_0]. \quad (7.39)$$

Чтобы выяснить поведение вектора $\vec{\mu}$ в магнитном поле $\vec{B}_0$, удобно перейти к вращающейся системе координат. Лабораторную систему координат считаем неподвижной. Обозначим $\vec{\omega}$ угловую скорость вращения системы координат, вращающейся относительно лабораторной системы отсчета. Если в лабораторной системе отсчета имеется некоторый постоянный вектор $\vec{A}$, то, во вращающейся системе координат он уже не будет постоянным. Производная по времени от вектора $\vec{A}$ во вращающейся системе координат

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -[\vec{\omega}, \vec{A}].$$

В общем случае, когда вектор $\vec{A}$ в лабораторной системе не обязательно является постоянной величиной, производные от вектора в лабораторной и вращающейся системах координат связаны соотношением

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + [\vec{\omega}, \vec{A}]. \quad (7.40)$$

Комбинируя выражения (7.39) и (7.40), получим уравнение движения магнит-

ного момента во вращающейся системе координат

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma \left[\vec{\mu}, \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right]. \quad (7.41)$$

Выберем такую вращающуюся систему координат, чтобы выполнялось соотношение

$$\vec{\omega} = -\gamma \vec{B}_0, \quad (7.42)$$

т. е. ось вращения совпадает с направлением $\vec{B}_0$, направление вращения зависит от знака гиромангнитного отношения γ . Если выполняется (7.42), то, согласно (7.41) $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = 0$, т. е. во вращающейся системе координат $\vec{\mu} = \text{const}$.

Отсюда следует, что вектор $\vec{\mu}$ прецессирует в лабораторной системе отсчета с угловой частотой (7.42), которая называется ларморовской частотой прецессии магнитного момента в магнитном поле B_0 .

При выполнении условия (7.42) магнитный момент $\vec{\mu}$ ведет себя во вращающейся системе координат так, как будто магнитное поле B_0 отсутствует. В связи с этим при переходе к вращающейся системе отсчета используют иногда следующий прием. Полагают, что при таком переходе возникает *фиктивное магнитное поле* $\vec{B} = \frac{1}{\gamma} \vec{\omega}$. Оно складывается с полем $\vec{B}_0$, и эффективное поле $\vec{B}_{\text{эф}}$ равно их векторной сумме $\vec{B}_{\text{эф}} = \vec{B}_0 + \vec{B}$. Специальный выбор фиктивного поля (7.42) приводит к нулевому эффективному полю. Поэтому при условии (7.42) $\vec{\mu} = \text{const}$ во вращающейся системе координат. Будем считать, что поле $\vec{B}_0$ направлено вдоль оси z . Вектор $\vec{\omega}$ также направлен по оси z лабораторной системы отсчета. Ось z' вращающейся системы координат также направим вдоль оси z . Считаем, что плоскость $x'y'$ совпадает с плоскостью xy . В области, занятой образцом, имеющим магнитный момент $\vec{\mu}$, создадим колебания радиочастотного электромагнитного поля таким образом,

чтобы вектор $\vec{B}_1$ электромагнитной волны колебался, например, вдоль оси x . Пусть частота колебаний вектора $\vec{B}_1$ совпадает с частотой (7.42). Колебания вектора $\vec{B}_1$ можем представить в виде векторной суммы двух векторов, вращающихся в противоположные стороны вокруг оси z ,

$$\vec{B}_1 = \vec{B}'_1 + \vec{B}''_1.$$

При этом, один из векторов, например $\vec{B}'_1$, окажется неподвижным во вращающейся системе координат, а второй, $\vec{B}''_1$, вращается с удвоенной частотой. Усредненное действие со стороны $\vec{B}_1$ на вектор $\vec{\mu}$ будет равно нулю. Напротив, взаимодействие векторов $\vec{\mu}$ и $\vec{B}'_1$ приведет к прецессии вектора $\vec{\mu}$ вокруг $\vec{B}'_1$. Это означает, что под действием радиочастотного поля произойдет переориентация вектора $\vec{\mu}$, т. е. изменится его проекция на ось z .

Если частота колебаний вектора $\vec{B}_1$ не совпадает с частотой (7.42), то ни один из векторов $\vec{B}'_1$ и $\vec{B}''_1$ не будет неподвижным во вращающейся системе координат. Усредненное действие со стороны векторов $\vec{B}'_1$ и $\vec{B}''_1$ на вектор $\vec{\mu}$ будет равно нулю, следовательно, не будет происходить переориентация вектора $\vec{\mu}$ относительно поля $\vec{B}_0$.

Таким образом, классическая интерпретация позволяет наглядно представить процессы, происходящие при магнитном резонансе.

7.5.4. Мазеры

Этот термин составлен из первых букв английского названия — microwave amplification by stimulated emission of radiation, что означает: микроволновое усиление с помощью вынужденного излучения. Рассмотрим принцип работы мазера, используя те сведения, которые были изложены при анализе особенностей ЭПР и ЯМР.

Пусть в магнитное поле помещены атомные ядра со спином $I = 1/2$. Два энергетических уровня с проекциями

спина $\pm 1/2$ будут заселены неодинаково. Обозначим число частиц на нижнем уровне n_1 , а на верхнем n_2 . Соотношение заселенностей

$$n_2/n_1 = \exp(-\Delta W/kT), \quad (7.43)$$

где ΔW — энергетическое расстояние между уровнями 1 и 2. Величина ΔW зависит от магнитного поля $\vec{B}_0$. Если очень быстро изменить значение поля $\vec{B}_0$, то столь же быстро изменится энергетический зазор ΔW между уровнями. Число частиц на уровнях n_2 и n_1 с течением времени также изменится таким образом, чтобы выполнялось соотношение (7.43) уже для нового значения ΔW .

Но в первые моменты времени после внезапного изменения $\vec{B}_0$ соотношение (7.43) окажется нарушенным. Процесс, в результате которого восстанавливается соотношение заселенностей, удовлетворяющее выражению (7.43), называется релаксационным или *релаксацией*. Для его протекания необходимо определенное время T_1 , называемое временем релаксации. Выражение «быстро изменить значение поля B_0 » обозначает, что изменение поля совершается за интервал времени $\Delta t \ll T_1$.

Рассмотрим теперь такую ситуацию, когда за интервал времени $\Delta t \ll T_1$ произошло, как принято говорить, внезапное обращение поля, т. е. новое значение поля $\vec{B}'_0$ связано с прежним $\vec{B}_0$ соотношением

$$\vec{B}'_0 = -\vec{B}_0.$$

За счет обращения поля энергетические уровни поменяются местами. Теперь на верхнем уровне число частиц будет больше, чем на нижнем. Если по-прежнему нижний уровень обозначить 1, а верхний 2, то отношение заселенностей

$$n_2/n_1 = \exp(\Delta W/kT). \quad (7.44)$$

Такое соотношение называют инверсией, или *инверсной заселенностью*. Формально от соотношения (7.43) можно перейти к (7.44), положив, что абсолютная температура $T < 0$. Поэтому считают, что (7.44) соответствует состоянию с *отрицательной абсолютной температурой*.

Поместим среду с инверсной заселен-

ностью в резонансное электромагнитное поле. За счет вынужденных переходов будут совершаться, в основном, переходы с верхнего уровня, поскольку его заселенность выше. При этом энергия будет передаваться электромагнитному полю. Таким образом получим резонансный квантовый усилитель электромагнитного излучения. Если коэффициент усиления инвертированной среды достаточно высок, то такая система может за счет усиления спонтанного излучения превратиться в генератор излучения — мазер.

Использование такого рода усилителей, называемых также квантовыми усилителями, позволило повысить в 100

раз чувствительность приемной аппаратуры. Естественно, что такие усилители открывают широкие перспективы во всех областях, где сталкиваются с необходимостью приема и усиления радиочастотного излучения.

Мы рассмотрели только один из возможных способов получения в среде инверсной заселенности. В настоящее время существует много других способов, которые успешно применяются на практике.

Идеи, лежащие в основе работы мазеров, успешно реализуются и в оптическом диапазоне. Многие особенности работы оптических квантовых усилителей и генераторов будут изложены в гл. 11.

Глава

8

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ

Рентгеновские лучи имеют такую же физическую природу, как и видимые или ультрафиолетовые лучи. Они одновременно проявляют как волновые, так и корпускулярные свойства. Отличие состоит в том, что рентгеновское излучение характеризуется очень короткими длинами волн ($\lambda = 10 \div 10^{-2}$ нм). Такие границы для рентгеновского излучения являются условными. Реально имеет место непрерывный переход от инфракрасного, видимого, ультрафиолетового к рентгеновскому и γ -излучениям (γ -лучи характеризуются длиной волны еще более короткой, чем рентгеновские), хотя механизм возникновения каждого из них может быть различным.

§ 8.1. СПЛОШНОЙ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЙ СПЕКТРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Как известно, рентгеновское излучение возникает при бомбардировке быстрыми электронами поверхности ано-

да. Различают два типа рентгеновского излучения. Если энергия электронов, которые тормозятся в результате удара об анод, меньше чем определенная величина для данного вещества анода, то возникает только тормозное излучение. Исследования этого излучения с помощью рентгеновских спектральных приборов показали, что спектр тормозного излучения является непрерывным и имеет характерные особенности.

Зависимость интенсивности от длины волны в этом спектре характеризуется кривой с максимумом при определенной длине волны (рис. 8.1). Характерно, что падение интенсивности от максимума в сторону длинных волн происходит медленно. Такая кривая асимптотически приближается к нулю при увеличении длины волны. Наоборот, в сторону коротких волн интенсивность спектра падает быстро и спектр резко обрывается при определенной длине волны. Коротковолновую границу непрерывного спек-

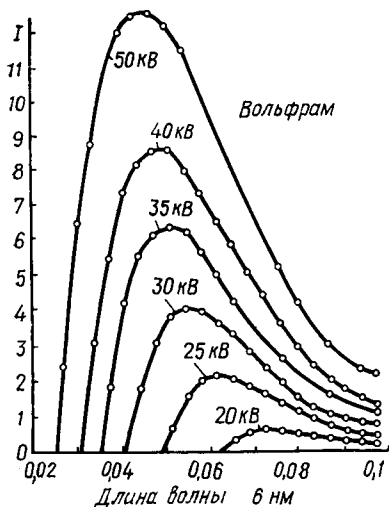


Рис. 8.1

тра называют граничной длиной волны, она зависит от ускоряющего потенциала электронов U .

Согласно законам классической электродинамики неравномерное движение электрона должно сопровождаться испусканием электромагнитных волн (5.71). Тормозное рентгеновское излучение возникает в результате торможения электрона в веществе анода. Кинетическая энергия электрона частично или полностью переходит в энергию электромагнитного излучения.

Наибольшую энергию имеют кванты рентгеновского излучения $h\nu_{\text{гр}}$, соответствующие граничной, минимальной длине волны в спектре тормозного рентгеновского излучения. Они возникают, когда кинетическая энергия электрона полностью переходит в энергию кванта электромагнитного излучения. Полагая в соотношении (2.22) $\text{const} = 0$, можем записать

$$h\nu_{\text{гр}} = \frac{mv^2}{2} = eU.$$

Если U представить в киловольтах, то граничная длина волны в нанометрах определяется формулой

$$\lambda_{\text{гр}} = 1,24/U. \quad (8.1)$$

Существенно, что характер непрерывного спектра не зависит от природы анода, а полностью определяется ускоряющим потенциалом U . Однако интег-

ральная интенсивность сплошного спектра растет при увеличении порядкового номера элемента атомов вещества, из которого изготовлен анод.

Если энергия электронов равна либо больше определенной для данного анода критической величины, то возникает излучение, называемое характеристическим, поскольку оно характеризует вещество анода. Спектр характеристического излучения — линейчатый. Интересно, что в отличие от оптических спектров газов, которые также характеризуют вещество, каждый химический элемент дает определенный характеристический рентгеновский спектр независимо от того, возбуждается ли этот атом в свободном состоянии, или он входит в состав химического соединения. Этим рентгеновские спектры существенно отличаются от оптических. Однако влияние окружающей среды может привести к некоторой деформации и сдвигу спектра без изменения его структуры.

На рис. 8.2 показано возникновение характеристического излучения для родиевого анода. При ускоряющем потенциале 23,2 кВ, спектр еще непрерывный, но при 31,8 кВ на фоне непрерывного спектра возникает линейчатый, который состоит из нескольких четких линий. При 40,0 кВ характер спектра не изменяется, но интенсивность линий резко

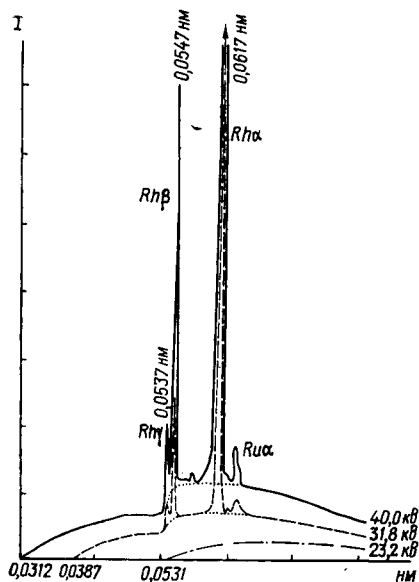


Рис. 8.2

увеличивается. Этот линейчатый спектр и характеризует спектр элемента родия (Rh). Спектральные линии характеристического излучения образуют определенные группы линий или серии. Их обозначают буквами K , L , M , N и т. д.

На рис. 8.3 представлена схема рентгеновских спектров для некоторых металлов (по оси ординат отложены атомные массы элементов). Они очень просты по структуре и однотипны. При переходе от легких элементов к тяжелым происходит лишь смещение линий в сторону коротких волн. Характеристические рентгеновские спектры отражают сугубо атомные свойства и практически не изменяются при вступлении атомов в химическое соединение.

Линии в рентгеновских спектрах, как уже указывалось, образуют несколько серий. Наиболее коротковолновую из этих серий условились называть серией K , следующую, более длинноволновую, серией L , дальше идут серии M , N , O , P , которые проявляются лишь в случае тяжелых элементов. Из всех серий рентгеновских спектров наиболее простой по своей структуре является серия K . Она состоит из трех линий, которые условно называют K_α , K_β и K_γ (последнюю линию часто обозначают как K_β). Линия K_α — наиболее длинноволновая и наиболее интенсивная. Она дублетная и состоит из двух компонент — α_1 и α_2 . Линия K_β — следующая по длине волны и интенсивности. Она также дублетная, но компоненты дублета расположены близко и не во всех случаях их удается разделить. Линия K_γ — наиболее коротковолновая.

Типичным примером серии K может быть спектр родия (рис. 8.2). Эта серия состоит из трех линий — K_α , K_β , K_γ . Дублетная структура линий здесь не проявляется из-за слабой разрешающей способности спектрального прибора, с помощью которого получен этот спектр.

При исследовании рентгеновских спектров Г. Мозели в 1913 г. установил простой закон, который связывает частоту спектральных линий с атомным номером элемента излучающим эти линии. Было показано, что квадратный корень от обратной длины волны $\sqrt{1/\lambda}$ линейно

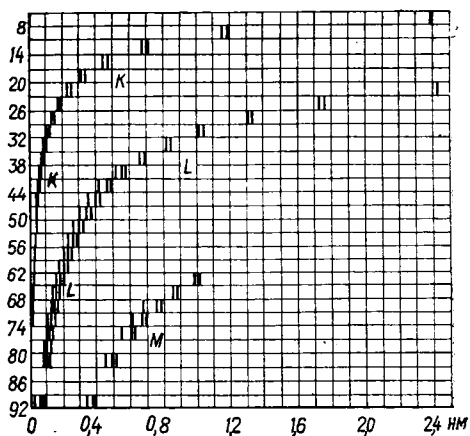


Рис. 8.3

связан с атомным номером. Особенно интересный и теоретически важный вид принимает эта закономерность, если ввести универсальную постоянную Ридберга R . Мозели показал, что, например, для линии K_α некоторое число $Q_{K\alpha}$, которое определяется формулой

$$Q_{K\alpha} = \sqrt{\frac{\tilde{\nu}_{K\alpha}}{3/4R}}, \quad (8.2)$$

где $\tilde{\nu}_{K\alpha} = 1/\lambda_{K\alpha}$, на единицу меньше атомного номера элемента, т. е.

$$Q_{K\alpha} = Z - 1. \quad (8.3)$$

Учитывая выражения (8.2) и (8.3), легко показать, что

$$\tilde{\nu}_{K\alpha} = R(Z - 1)^2 (1/1^2 - 1/2^2). \quad (8.4)$$

Аналогичные соотношения имеют место и для линий других серий рентгеновского спектра. Например, для серии L соотношение Мозели принимает вид

$$\tilde{\nu}_L = R(Z - \sigma)^2 (1/2^2 - 1/3^2). \quad (8.5)$$

где σ — некоторое постоянное число.

Таким образом, закон Мозели для всех серий рентгеновского спектра устанавливает линейную связь между величиной $\sqrt{1/\lambda}$ и атомным номером или зарядом ядра (рис. 8.4). Этот закон имеет большое значение, поскольку он дает возможность точно расположить элементы в периодической системе элемен-

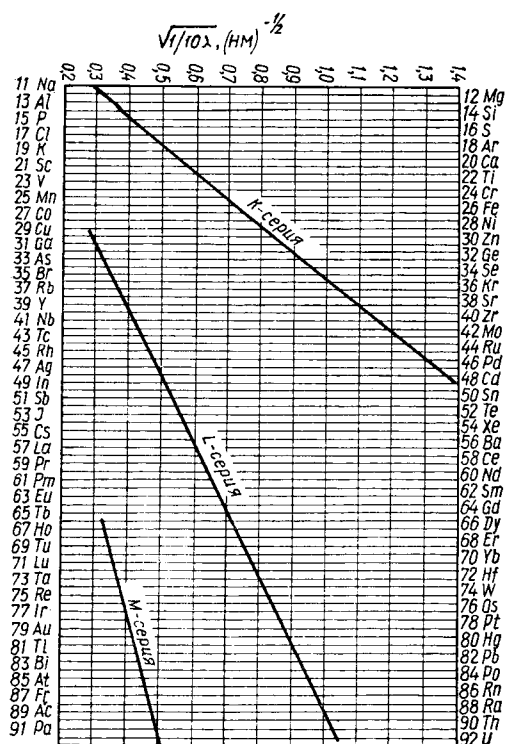


Рис. 8.4

тов, что не всегда удается сделать на основании атомной массы и химических свойств элементов. До установления закона Мозели в некоторых частях периодической таблицы элементов были пустые места, которые соответствовали неизвестным элементам, сомнительным было расположение редкоземельных элементов (от $Z = 58$ до $Z = 71$), так как их химические свойства мало различаются, да и определение атомной массы не всегда было точным. Закон Мозели помог ликвидировать указанные трудности. Было точно установлено, что между элементами водорода и урана должно существовать только 92 типа атомов с различными атомными номерами. Следовательно, предсказано количество элементов, которые еще не были открыты. Кроме того, этот закон объяснил правильность расположения тех элементов, которые Д. И. Менделеев разместил в последовательности, нарушающей закономерность расположения элементов по их атомным массам (Co — Ni, Ag — K, Te — J).

Наконец, этот закон впервые показал, что не атомная масса, а атомный номер, который равен заряду ядра, определяет химические особенности атома. Этот вывод был подтвержден открытием изотопов. Простота и монотонный характер (отсутствие периодичности) изменения рентгеновских спектров с увеличением атомного номера, подтверждают тот факт, что рентгеновские спектры возникают во внутренних частях атома. Особенность рентгеновских спектров поглощения дает возможность объяснить их происхождение. Если пропустить сквозь слой некоторого элемента тормозное рентгеновское излучение, которое характеризуется непрерывным спектром, то в спектре поглощения не будут наблюдаться, как можно было бы ожидать, характерные для этого элемента темные линии, а возникают непрерывные широкие полосы, имеющие резкий край с длинноволновой стороны. На рис. 8.5 схематически изображено поглощение и линейчатый спектр излучения серии K. Из рисунка видно, что с уменьшением длины волны поглощение падает, однако при определенной длине волны, близкой к длине волны линии K_γ , оно резко увеличивается, а затем, при дальнейшем уменьшении, снова плавно падает. Граница полосы поглощения в действительности несколько смещена в коротковолновую сторону относительно линии K_γ и точно совпадает с границей серии K.

Непрерывный характер спектра поглощения свидетельствует о том, что одно из комбинирующих состояний при поглощении не квантовано. Поскольку полоса поглощения с длинноволновой стороны имеет резкий край, который совпадает с границей серии, то можно предположить, что процесс поглощения состоит в ионизации атома. При больших длинах волн энергии кванта $h\nu$ еще не достаточно для освобождения

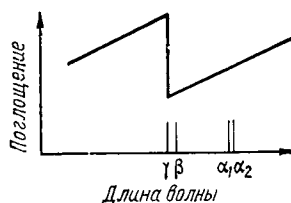


Рис. 8.5

электрона, а при меньших — энергия идет не только на отрыв электрона, но и на придание ему определенной кинетической энергии. Учитывая, что рентгеновские лучи возникают во внутренних частях атома, можно сделать вывод, что при поглощении происходит освобождение одного из внутренних электронов.

Если под влиянием электрона определенной энергии, или рентгеновского кванта, который попадает на атом со стороны, выбивается один из двух электронов внутренней оболочки (K -оболочки), то освобожденное место может быть заполнено электроном из внешней оболочки (L , M , N), при этом возникает рентгеновское излучение. В первом случае излучается линия K_α , во втором — K_β , в третьем — K_γ . Волновое число линии K_α ($\tilde{\nu}_{K_\alpha}$) является результатом комбинации двух термов, один из которых соответствует главному числу $n = 1$ (терм K), а второй — $n = 2$ (терм L). Эти термы, как видно из формулы (8.4), напоминают термы водородоподобных атомов. Различие состоит лишь в том, что вместо атомного номера Z в формулу терма входит $Z - 1$. Это обусловлено тем, что для серии K имеет место экранирование полного заряда ядра Z одним электроном, который остается в K -оболочке после выбивания одного из двух электронов.

Возникновение серий L , M , ... можно объяснить аналогичным образом: L -серия, например, смещена по сравнению с K -серией в длинноволновую часть спектра, для ее возникновения необходим более низкий критический потенциал. Следовательно, она возникает при заполнении менее глубоких слоев электронов, т. е. уровней двухквантовой ($n = 2$) оболочки. Линии этой серии L_α , L_β и т. д. обусловлены переходами из третьей, четвертой и т. д. электронных оболочек (см. формулу 8.5). Аналогичным образом серия M возникает при переходах электронов из более высоких оболочек на вакантные места в трехквантовой оболочке ($n = 3$) и т. д.

Известно, что линия K_α имеет наибольшую интенсивность среди линий серии K . Далее по интенсивности распо-

лагается линия K_β , затем K_γ . Такую закономерность в интенсивности последовательных линий этой серии можно легко понять. Действительно, следует ожидать, что вероятность занять вакантное место на определенной оболочке является наибольшей для электрона, расположенного на соседней (высшей) оболочке. Чем дальше находится электрон от оболочки с вакансией, тем меньше соответствующая вероятность. Поэтому число фотонов, составляющих линию K_α , является максимальным, за ним следует число фотонов, соответствующих линии K_β и т. д.

Векторная модель атома, рассмотренная ранее, позволяет объяснить структуру рентгеновских спектров. Каждый рентгеновский терм характеризует состояние оболочки, из которой удален один электрон. С помощью векторной модели можно найти число различных энергетических состояний, которые могут возникнуть при вырывании из заполненной оболочки одного электрона. Замкнутая оболочка характеризуется тем, что для нее результирующие моменты $\vec{J}$, $\vec{L}$, $\vec{S}$ равны нулю. Если из замкнутой оболочки удалить один электрон, который характеризуется определенными значениями моментов $\vec{j}$, $\vec{l}$, $\vec{s}$, то конфигурация оставшихся электронов будет характеризоваться моментами $\vec{J}'$, $\vec{L}'$, $\vec{S}'$, численные значения которых совпадают с численными значениями моментов $\vec{j}$, $\vec{l}$, $\vec{s}$ удаленного электрона. Только в этом случае суммы моментов

$$\vec{j} + \vec{J}' = \vec{J}, \quad \vec{l} + \vec{L}' = \vec{L}, \quad \vec{s} + \vec{S}' = \vec{S}$$

будут равны нулю. Поскольку совокупность моментов, характеризующих один электрон, соответствует дублетным термам, то схема рентгеновских термов должна быть подобной оптическим дублетам. Действительно, оба электрона одноквантовой оболочки являются электронами, для каждого из которых $l_i = 0$, $s_i = 1/2$, $j_i = 1/2$. Какой бы электрон из этих двух ни был вырван, оставшаяся часть оболочки будет характеризоваться квантовыми числами $L = 0$; $S = 1/2$ и $J = 1/2$ или термом $^2S_{1/2}$. В

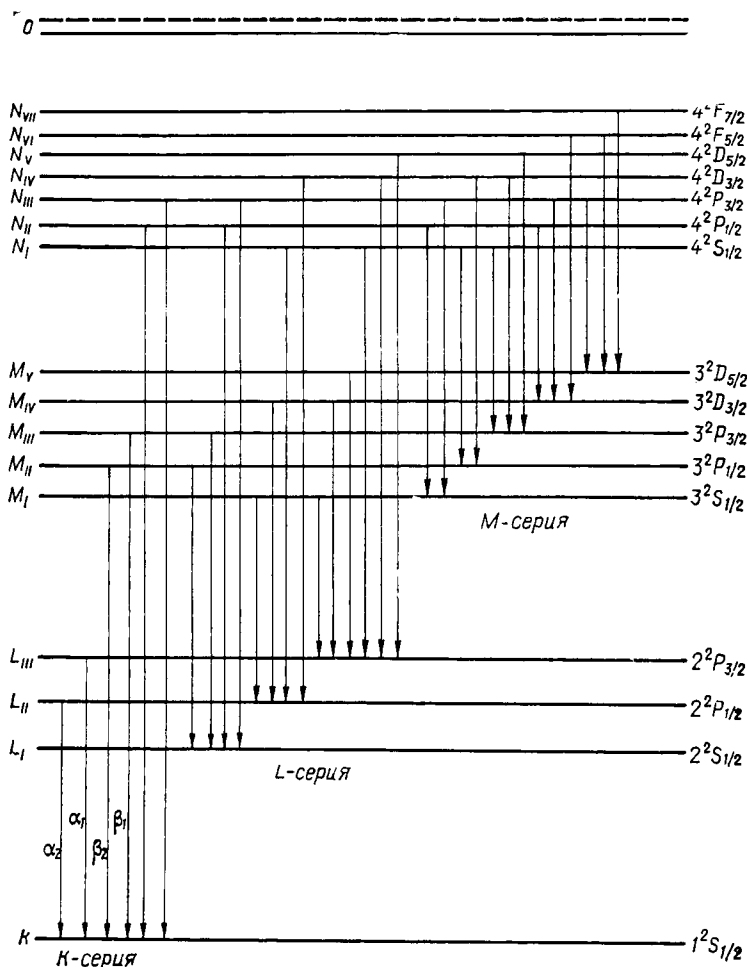


Рис. 8.6

рентгеноспектроскопии это состояние обозначают символом K . Двухквантовая оболочка состоит из двух $2s$ -электронов и шести $2p$ -электронов, два из которых имеют $j_i = 1/2$, а четыре — $j_i = 3/2$.

Если из двухквантовой оболочки вырывается один из p -электронов, то возникает терм $^2P_{1/2, 3/2}$. Следовательно, здесь возможны три различных состояния. В рентгеноспектроскопии три указанные состояния обозначаются символами L_I , L_{II} , L_{III} . Аналогичным образом можно показать, что при вырывании одного электрона из трехквантовой оболочки возникает один из пяти уровней $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$. При вырывании одного электрона из четырехквантовой оболочки возникает семь различных состояний.

Разрешенные переходы между термами определяются теми же правилами отбора, что и в оптической области:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1.$$

Схема уровней с учетом правил отбора дает возможность разобраться в структуре рентгеновских спектров, обусловленных дипольными переходами. На рис. 8.6 приведены схема уровней и переходы для отдельных линий. Наиболее коротковолновой является K -серия, возникающая во время переходов электронов на одноквантовый K -уровень с более высоких. Эта серия аналогична главной серии оптических дублетов $1^2S_{1/2} - n^2P_{1/2, 3/2}$. Далее следуют L - и M -серии. Из рис. 8.6 видно происхождение дублетных линий K_{α} и K_{β} .

Структура линий других серий более сложная.

Исследования характеристических спектров с помощью точных рентгеновских спектральных приборов показали, что помимо основных линий иногда возникают вблизи от них еще дополнительные мало интенсивные линии, которые называют спутниками (сателлитами). Одно из объяснений появления таких дополнительных линий вытекает из предположения, что в отдельных случаях под действием падающих электронов достаточно большой энергии возможна двукратная ионизация в результате вырывания двух электронов из заполненных оболочек. Например, могут образоваться KL -состояния, в которых одна вакансия расположена на K -оболочке и одна на L -оболочке. Возникновение дополнительной вакансии обозначает уменьшение экранирования кулоновского поля ядра и приводит к увеличению его эффективного заряда. Поэтому переходы электронов с более высоких оболочек на более низкие должны сопровождаться освобождением несколько большей энергии, которая соответствует смещенным в стороны высоких частот дополнительным линиям. Существование структуры уровней обуславливает количество таких спутников. Могут возникать спутники и высших порядков, если из внутренних оболочек атома вырывается одновременно более чем два электрона. Не исключено, что причиной появления спутников могут быть и некоторые другие внутриатомные процессы.

§ 8.2. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Во время прохождения направленного пучка рентгеновских лучей сквозь вещество интенсивность его ослабляется по двум причинам: за счет вырывания фотоном электрона при поглощении и за счет изменения начального направления движения фотона, т. е. из-за рассеяния.

Исчезновение фотона в процессе поглощения происходит в результате фотоэффекта, когда энергия фотона тратится на ионизацию атома. Фотоэлектрон, возникающий при этом, движется с кинети-

ческой энергией, которую он получил в момент отрыва его от атома. Через определенное время атом возвращается в нормальное состояние путем различных квантовых переходов, которые приводят к излучению серий линий. Так, например, если из атома был вырван K -электрон, то первым переходом может быть переход электрона из L -оболочки в K -оболочку с излучением фотона $K\alpha_1$ (рис. 8.6). Вследствие этого у атома возникает вакансия в L -оболочке и возможен переход $M_V \rightarrow L_{III}$ с излучением фотона $L\alpha_1$; последующим переходом может быть переход $N_{VII} \rightarrow M_V$ с излучением фотона $M\alpha_1$ и т. д. В других случаях возвращение атома в нормальное состояние возможно путем других каскадных переходов. Однако не всегда такой переход сопровождается излучением фотона; при определенных условиях наблюдается эффект Оже, на котором мы остановимся позже.

Рассмотрим ослабление интенсивности рентгеновского излучения, которое проходит сквозь вещество вдоль оси x . Пусть на поверхности вещества $x = 0$ и $I = I_0$. Обозначим интенсивность пучка на глубине x через I_x . Тогда относительное изменение интенсивности

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\mu dx, \quad (8.6)$$

где μ — коэффициент пропорциональности, или линейный коэффициент ослабления. Он зависит от поглощающего вещества и длины волны. После интегрирования (8.6) получим

$$\mu = 1/x \ln I_0/I_x, \quad (8.7)$$

откуда

$$I_x/I_0 = \exp(-\mu x). \quad (8.8)$$

Из выражения (8.7) находим коэффициент ослабления μ при прохождении рентгеновского пучка сквозь слой вещества толщиной x . По формуле (8.8) можно определить относительную интенсивность пучка после прохождения слоя вещества, если известен коэффициент ослабления.

Рассмотрим рентгеновский пучок сечением 1 см^2 . Пусть мощность этого пучка численно равна интенсивности I . Найдем ослабление такого пучка после

прохождения единицы массы вещества. Если ρ — плотность вещества, то на пути dx встретится масса $dm' = \rho dx$. Относительное изменение интенсивности dI_x/I_x на пути dx равно

$$dI_x/I_x = -\mu_{m'} dm' = -\mu_{m'} \rho dx, \quad (8.9)$$

где коэффициент пропорциональности $\mu_{m'}$ называют массовым коэффициентом ослабления. Сравнивая (8.9) и (8.6), получим

$$\mu_{m'} = \mu / \rho. \quad (8.10)$$

Из (8.9) следует, что $\mu_{m'}$ характеризует относительное ослабление интенсивности единицей массы вещества. Обозначим интенсивность пучка после прохождения массы m' через $I_{m'}$ и проинтегрируем (8.9) в пределах от 0 до m' . Тогда получим

$$I_{m'}/I_0 = \exp(-\mu_{m'} m'), \quad (8.11)$$

где m' — поверхностная плотность. Последняя формула дает возможность найти относительную интенсивность рентгеновского пучка после прохождения слоя вещества, который содержит m' граммов на 1 см^2 , если известен массовый коэффициент ослабления $\mu_{m'}$. Характерной особенностью массового коэффициента ослабления является его независимость от физического состояния вещества.

Определим ослабление, которое приходится на один атом вещества. Если пучок рентгеновских лучей сечением 1 см^2 проходит слой массы dm , то на своем пути в этом слое пучок встречает dn атомов, имеющих массу dm

$$dn = \frac{dm}{A/N} = \frac{\rho dx}{A/N},$$

где A — масса одного моля вещества, N — число Авогадро. Относительное ослабление интенсивности при прохождении пути dx , пропорционально количеству атомов dn , которые находятся в этом слое

$$dI_x/I_x = -\mu_a dn = -\rho N A^{-1} \mu_a dx, \quad (8.12)$$

где μ_a — коэффициент пропорциональности, который называют *атомным коэффициентом ослабления*. Этот коэффициент измеряется в сантиметрах квадратных (см^2), поскольку dn харак-

теризует число атомов на 1 см^2 слоя вещества. Сравнивая (8.12) и (8.6), найдем связь между μ_a и $\mu_{m'}$:

$$\mu_a = A (\rho N)^{-1} \mu = A N^{-1} \mu_{m'}. \quad (8.13)$$

Обозначим эффективное сечение атома для поглощения или рассеяния буквой S_a . Под эффективным сечением понимают такое максимальное сечение атома, проходя сквозь которое фотон обязательно будет поглощен или рассеян. Поскольку на пути dx рентгеновский луч сечением 1 см^2 встречает dn атомов, общая эффективная площадь этих атомов для поглощения или рассеяния фотонов равна $S_a dn$.

Вероятность поглощения или рассеяния для каждого фотона равна отношению эффективного сечения $S_a dn$ ко всей площади (1 см^2) поперечного сечения пучка. Следовательно, эта вероятность численно равна $S_a dn$. Умножая интенсивность I_x пучка на вероятность $S_a dn$, найдем изменение dI_x этой интенсивности на пути dx . Таким образом, после прохождения dn атомов $dI_x = -I_x S_a dn$. Сравнивая это соотношение с (8.12), видим, что $\mu_a = S_a$, т. е. атомный коэффициент ослабления характеризуется площадью эффективного сечения атома для поглощения или рассеяния рентгеновских лучей. Если на 1 см^2 сечения рентгеновского пучка приходится один фотон за секунду, а на единицу площади слоя вещества приходится один атом, то вероятность поглощения или рассеяния этого фотона за единицу времени численно равна μ_a . Считая, что акты поглощения и рассеяния независимы, можно утверждать, что атомный коэффициент ослабления μ_a равен сумме атомных коэффициентов действительного поглощения τ_a и рассеяния σ_a , $\mu_a = \tau_a + \sigma_a$.

По аналогии можно представить массовые линейные коэффициенты ослабления суммой соответствующих линейных коэффициентов реального поглощения и рассеяния $\mu_m = \tau_m + \sigma_m$, $\mu = \tau + \sigma$.

Атомный коэффициент действительного поглощения τ_a можно рассматривать как сумму отдельных коэффициентов τ_i для отдельных уровней i атома

$$\tau_a = \sum_i \tau_i,$$

где τ_i определяется фотоэффектом только одного i -уровня атома. Атомный коэффициент действительного поглощения уровня i атома характеризуется площадью эффективного сечения атома для ионизации i -уровня вследствие захвата фотона.

Если известны атомные коэффициенты поглощения для отдельных атомов, которые входят в состав некоторого химического соединения, то можно определить молекулярный коэффициент действительного поглощения $\tau_{\text{мол}}$ для молекулы этого вещества. Коэффициент $\tau_{\text{мол}}$ связан с массовым коэффициентом поглощения τ_m этого вещества формулой, аналогичной (8.13) для простого вещества

$$\tau_{\text{мол}} = MN^{-1}\tau_m,$$

где M — масса моля вещества. Считая, что процессы поглощения отдельными атомами молекулы независимы друг от друга и, следовательно, допуская справедливость аддитивности для атомных коэффициентов поглощения, можно определить молекулярный коэффициент поглощения

$$\tau_{\text{мол}} = \sum_j n_j (\tau_a)_j,$$

где n_j — число атомов j -го типа в молекуле. Справедливость закона аддитивности в основном подтверждается экспериментом. Экспериментальные исследования показали, что атомный коэффициент поглощения τ_a различными уровнями атома зависит от атомного номера и длины волны

$$\tau_a = CZ^4\lambda^3, \quad (8.14)$$

где C — коэффициент, который является постоянной величиной для определенной области длин волн.

Из последнего соотношения можем сделать вывод, что поглощение определенной длины волны очень быстро растет при увеличении атомного номера. Это и используется при просвечивании в медицине. Так, массовые коэффициенты поглощения костей и ткани человеческого тела отличаются примерно в 68 раз, в результате чего на рентгенограммах тени от костей четко видны.

Формула (8.14) показывает также, что поглощение рентгеновского излуче-

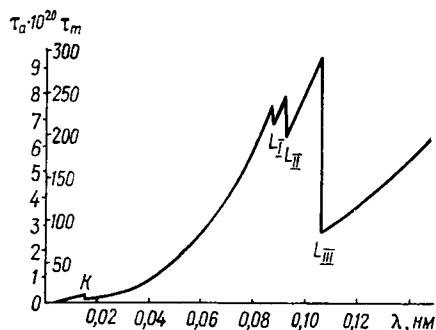


Рис. 8.7

ния существенно увеличивается при увеличении длины волны. На рис. 8.7 показана зависимость атомного τ_a и массового τ_m коэффициентов поглощения платины от λ . Из рисунка видно, что полоса поглощения L распадается на три близко расположенные полосы, одна из которых характеризует вырывание из атома $2s$ -электронов, две другие — вырывание $2p$ -электронов. Пользуясь схемой рентгеновских уровней (рис. 8.6) можно объяснить причину такой структуры полосы поглощения L . Кроме того, из указанной схемы уровней вытекает, что полосы поглощения M и N имеют соответственно 5 и 7 компонент. Заметим, что при облучении некоторого элемента монохроматическими рентгеновскими лучами, длина волны которых постепенно уменьшается, элемент, начиная с определенной λ , излучает свои собственные характеристические лучи в виде флуоресценции, которая имеет место и при дальнейшем уменьшении длины волны. Критические длины волн, при которых происходит скачок поглощения, как раз совпадают с критическими длинами волн для возбуждения характеристического излучения определенной длины волны. Возникновение скачка в поглощении (рис. 8.7) необходимо учитывать: в формуле (8.14) коэффициент C имеет различные значения с обеих сторон критической длины волны.

8.2.1. Эффект Оже

Фотографируя с помощью камеры Вильсона треки фотоэлектронов, которые возникают при облучении рентге-

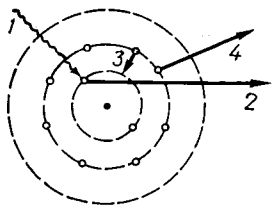


Рис. 8.8

новскими лучами тяжелых инертных газов (например, криптона), П. Оже обнаружил, что в некоторых случаях в одной точке берут начало два следа, т. е. из некоторого атома вырывается не один, а два электрона. Это явление, получившее название *эффекта Оже*, является типичным случаем *автоионизации*. Для объяснения этого эффекта обратим внимание на то, что энергия $W_L - W_K$, которая освобождается атомом при переходе электрона с L -оболочки на вакансию в K -оболочке больше, чем $|W_L|$ — энергия связи электрона в L -оболочке. Например, для молибдена $W_L - W_K = 37,7 \cdot 10^{-19}$ Дж, тогда как $|W_L| = 9,7 \cdot 10^{-19}$ Дж. Следовательно, энергия перехода $L \rightarrow K$ оказывается достаточной, чтобы удалить один из электронов L -оболочки за пределы атома, т. е. здесь возможен процесс автоионизации, который состоит в ионизации не с помощью внешней энергии, а за счет внутренней энергии возбуждения самого атома. Кинетическая энергия T вырванного электрона равна разности энергии возбуждения и работы ионизации L -электрона

$$T = (W_L - W_K) - |W_L|.$$

Поскольку $W_L - W_K$ определяет энергию фотона K_α -линии, то это уравнение принимает вид $T = h\nu_{K_\alpha} - |W_L|$. Это означает, что электрон, вырванный в результате автоионизации атома, имеет такую кинетическую энергию, которую он получил бы в результате фотоэффекта под воздействием рентгеновского K_α -фотона, возникшего внутри того же атома. Однако количественные исследования эффекта Оже показали, что в действительности такой промежуточный фотон не возникает, а энергия возбуждения передается электрону непосредственно.

Автоионизация возможна также при участии других квантовых состояний внутренних электронов. Например, энергия $W_L - W_K$ может передаваться одному из M -электронов, при этом начальное возбужденное состояние может быть L -состоянием и т. д. На рис. 8.8 схематически показаны последовательные этапы эффекта Оже. Фотон 1 вырывает из атома электрон 2 из K -оболочки, после чего одновременно происходят два процесса: электрон 3 переходит из L -оболочки на свободную вакансию K -уровня, а электрон 4 за счет энергии этого перехода вырывается из атома. Таким образом, два электрона оставляют атом и он становится двукратно заряженным ионом. Следовательно, энергия возбуждения рентгеновских уровней может выделяться во время одного из процессов: излучения рентгеновского фотона или автоионизации.

§ 8.3. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Ослабление рентгеновских лучей при прохождении сквозь вещество обусловлено не только их поглощением, но и рассеянием. Экспериментальные исследования такого рассеяния показали, что его закономерности существенно отличаются от рассеяния света. В оптической области спектра, где длина волны намного больше размеров атома, выполняется закон Рэлея, согласно которому интенсивность рассеянных лучей пропорциональна $1/\lambda^4$. Интенсивность же рассеянных рентгеновских лучей с длиной волны порядка атомных размеров оказалась независимой от λ .

Такую закономерность впервые объяснил Дж. Томсон. Он предположил, что рассеяние рентгеновских лучей обусловлено их взаимодействием с отдельными электронами рассеивающего вещества. Исходя из классической электродинамики, можно показать, что электромагнитная волна большой частоты при попадании на атом вызывает вынужденные колебания его электронов с той же частотой. Это приводит к возникновению вторичных электромагнитных волн, которые, излучаясь во всех направлениях

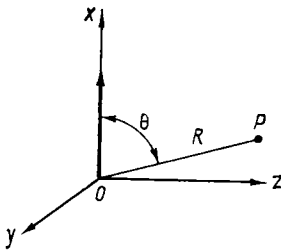


Рис. 8.9

движущимися электронами, создают рассеянные рентгеновские лучи.

Не останавливаясь на рассмотрении классической теории рассеяния, приведем лишь окончательную формулу, которая характеризует классическое, или «томсоновское» рассеяние

$$I = I_0 \frac{e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 c^4 R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}, \quad (8.15)$$

где I_0 — интенсивность падающей электромагнитной волны, I — мгновенная интенсивность в некоторой точке P на расстоянии R от электрона (рис. 8.9), θ — угол между направлением к точке наблюдения и направлением колебаний электрона. Если рассеяние происходит не на одном, а на n независимых электронах, то интенсивность рассеянного пучка в точке P (R, θ) будет

$$I_s = nI = nI_0 \frac{e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 c^4 R^2} \cdot \frac{1 + \cos \theta}{2}. \quad (8.16)$$

Экспериментальная проверка показала, что для рентгеновского излучения не очень короткой длины волны формула (8.16) дает результаты, которые удовлетворительно совпадают с опытом. На рис. 8.10 непрерывная кривая характеризует распределение интенсивности, вычисленной с помощью формулы (8.16); пунктирные кривые показывают экспериментальные результаты для двух существенно разных по величине длин волн. Из рисунка видно, что для больших длин волн (0,071 нм) и для не очень малых углов рассеяния экспериментальные результаты хорошо совпадают с теоретической кривой. Большое расхождение между экспериментальными и теоретическими результатами для углов,

меньших чем 30° , объясняется тем, что при выводе формулы (8.16) не учитывалась интерференция волн, рассеянных соседними электронами атома.

Для малых длин волн ($\lambda = 0,0017$ нм) экспериментальная кривая везде отличается от теоретической: вблизи 90° она не имеет минимума, предсказанного теорией, к тому же экспериментально измеренная интенсивность рассеяния для всех углов значительно меньше теоретической. Это расхождение показывает, что для очень малых длин волн классическая волновая теория рассеяния рентгеновских волн становится вообще неудовлетворительной.

Рассчитаем всю энергию W_s , которая рассеивается n независимыми электронами во всех направлениях. Для этого проинтегрируем I_s по сфере радиуса R (рис. 8.11)

$$W_s = \int_0^\pi I_s 2\pi R^2 \sin \theta d\theta = \frac{2}{3\pi \epsilon_0^2} \cdot \frac{I_0 e^4 n}{m^2 c^4}. \quad (8.17)$$

где n — количество электронов в единице объема. Тогда отношение W_s/I_0 характе-

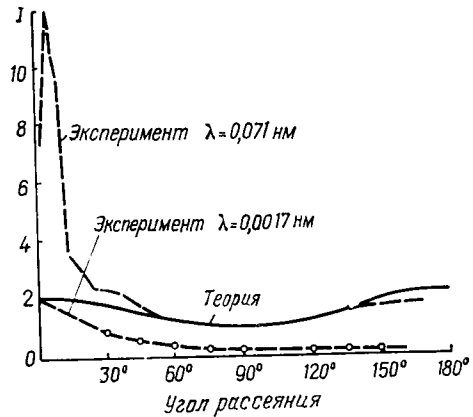


Рис. 8.10

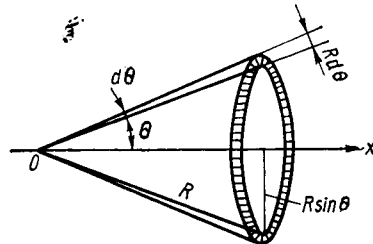


Рис. 8.11

ризуется часто интенсивности первичного пучка, который рассеивается единицей объема, т. е. в 1 см^3 . Поскольку интенсивность I_0 характеризует энергию первичного пучка с сечением 1 см^2 , то W_s/I_0 характеризует часть интенсивного первичного пучка, рассеянную на пути в 1 см . Если пучок сечением в 1 см^2 , который попадает на вещество, имеет интенсивность I_0 на поверхности ($x=0$), то после прохождения слоя вещества толщины x интенсивность его вследствие рассеяния на электронах (поглощением пренебрегаем) уменьшится до величины I_x . Рассмотрим дальнейший путь луча, начиная от глубины x . При прохождении пути dx (начиная от x до $x + dx$) интенсивность пучка уменьшится от I_x до значения $I_x + dI_x$ ($dI_x < 0$). Изменение интенсивности I_x на единицу пути dI_x/dx равно энергии W_s рассеянных лучей (с обратным знаком). Следовательно, $W_s = -dI_x/dx$, откуда в соответствии с формулой (8.17) получим на глубине x (полагая $I_0 = I_x$)

$$\frac{1}{I_x} \cdot \frac{dI_x}{dx} = -\frac{2ne^4}{3\pi\epsilon_0^2 m^2 c^4} = -\sigma. \quad (8.18)$$

Интегрируя последнее равенство, получим

$$I_x = I_0 \exp(-\sigma x).$$

Величину σ называют *линейным коэффициентом рассеяния*. Как видно из (8.18), σ не зависит от длины волны падающего пучка. Электронный коэффициент рассеяния σ_e определяется отношением σ к числу электронов n

$$\sigma_e = \frac{2e^4}{3\pi\epsilon_0^2 m^2 c^4}. \quad (8.19)$$

Если ρ — плотность вещества, то объем, который занимает один грамм вещества, равен $1/\rho$, и число электронов на единицу массы $n/\rho = NZ/A$, где N — число Авогадро, Z — атомный номер (число электронов в одном атоме), A — масса одного моля. Отсюда легко найти *массовый коэффициент рассеяния*

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\rho} = \frac{2e^4 NZ}{3\pi\epsilon_0^2 m^2 c^4}.$$

Положив $Z/A = 0,5$ (для легких элементов такое соотношение выполняется

достаточно точно), получим $\sigma_m = 0,20$, т. е. σ_m является универсальной постоянной, независимой от рассеивающего вещества, длины волны и интенсивности первичного пучка.

Умножив электронный коэффициент рассеяния на число Z электронов атома, получим атомный коэффициент рассеяния

$$\sigma_a = \frac{2e^4 Z}{3\pi\epsilon_0^2 m^2 c^4}.$$

Заметим, что приведенные формулы для коэффициентов рассеяния являются приближенными, поскольку они получены для свободных независимых электронов, а не для электронов, которые входят в состав атома или твердого тела.

В несоответствии волновой теории рассеяния рентгеновских лучей эксперименту убедились при рассмотрении интенсивности рассеянного света очень коротких волн. Это несоответствие особенно четко проявляется при исследовании спектрального состава рассеянных пучков. Согласно волновой теории механизм рассеяния состоит в «раскачивании» электронов электромагнитным полем падающей волны. Естественно ожидать, что частота рассеянного излучения должна совпадать с частотой падающего излучения. Однако исследования показали, что длина волны изменяется. В 1922—1923 гг. А. Комптон, воспользовавшись рентгеновским спектрографом, изучил это явление и показал, что оно связано с самим механизмом рассеяния. Опыт был поставлен так. Излучение рентгеновской трубки с молибденовым анодом направлялось на кусочек графита. Рассеянное излучение после прохождения ряда щелей попадало на кристалл рентгеновского спектрографа. Смещая и поворачивая вокруг вертикальной оси трубку вместе с кусочком графита, можно было изменять угол рассеяния θ , оставляя неподвижными другие части установки.

На рис. 8.12 представлены результаты таких исследований. Здесь A характеризует распределение интенсивности падающего пучка (линия K_α молибдена), B , C и D — показывают спектральный состав излучения при различных углах рассеяния. Как видно, в рас-

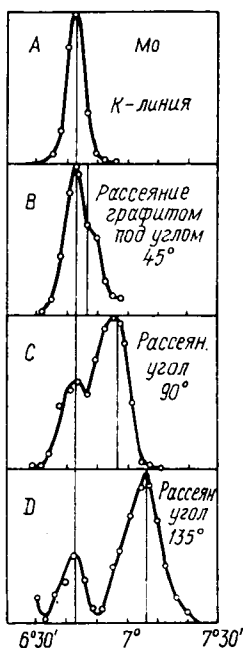


Рис. 8.12

сеянном излучении четко проявляются как длина волны возбуждающего излучения, так и длина волны, смещенная в сторону больших длин волн. Характерно, что величина смещения растет с увеличением угла рассеяния. Этот экспериментальный результат можно объяснить, если учесть основные закономерности эффекта Комптона, рассмотренного в гл. 1.

Согласно (1.26) кинетическая энергия электрона (электрона отдачи)

$$W_k = h(\nu - \nu_0). \quad (8.20)$$

Учитывая соотношение (1.32) и релятивистское изменение массы электронов отдачи (рис. 1.3), можно получить выражение

$$W_k = h\nu \frac{2\kappa \cos^2 \gamma}{(1 + \kappa^2) - \kappa^2 \cos^2 \gamma}, \quad (8.21)$$

где $\kappa = h\nu/m_0c^2$. Из (8.21) следует, что $W_k = 0$ при $\gamma = \pi/2$. В этом случае $\theta = 0$.

Соотношения между углами θ и γ , а также зависимость энергии $h\nu_0$ рассеянного фотона и W_k (кинетической энергии) электрона отдачи от углов θ и γ иллюстрируется полярной диаграммой рис. 8.13. На этой диаграмме верхняя часть характеризует энергию

$h\nu_0$ рассеянных под углом θ фотонов, а нижняя — W_k электронов отдачи, которые вылетают под углом γ . Величины энергий пропорциональны длинам соответствующих радиусов-векторов. Радиусы-векторы верхней и нижней частей диаграмм, которые имеют один номер, соответствуют одному акту рассеяния, т. е. например, когда рассеянный фотон вылетает в направлении верхнего радиуса-вектора 6, то одновременно электрон отдачи вылетает в направлении нижнего радиуса-вектора 6. Первичный (падающий) фотон должен двигаться в направлении слева направо. Его энергия $h\nu$ равна радиусу пунктирного полукруга. Как видно из этой диаграммы, сумма соответствующих радиусов-векторов верхней и нижней частей равна радиусу пунктирного полукруга, как это и должно быть согласно закону сохранения энергии.

При увеличении угла γ вылета электронов отдачи кинетическая энергия электронов уменьшается в соответствии с формулой (8.21) и полярной диаграммой (рис. 8.13). Это предсказание теории подтверждается исследованиями длины пробега электронов отдачи в камере Вильсона. При уменьшении длины волны λ энергия электронов отдачи увеличивается, как это вытекает из формулы (8.21). Эту зависимость изучали путем определения энергии электронов по длине их пробега в камере Вильсона. Она также получила экспериментальное подтверждение.

Таким образом, экспериментальные исследования убедительно обосновали правильность квантовой теории рассеяния для рентгеновских лучей.

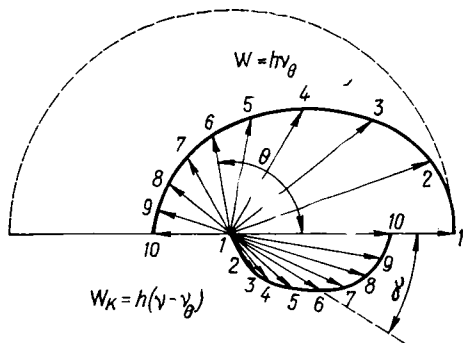


Рис. 8.13

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

§ 9.1. ПРИРОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СВЯЗИ

Исследования атомных спектров показали, что все основные закономерности, наблюдаемые в них, обусловлены особенностями структуры электронной оболочки и электронных состояний атома. Химические свойства атомов — способность к образованию тех или иных молекул — объясняются также свойствами их электронных оболочек. Однако результат проявления химических свойств, а следовательно, и сами эти свойства принадлежат не одному, а совокупности атомов, взаимодействие которых приводит к образованию молекулы. В процессе химического взаимодействия, в механизме химической связи важное значение имеют те электроны атома, которые характеризуются сравнительно малыми энергиями при изменении их состояний. Такими электронами являются внешние электроны атома. Действительно, электроны, находящиеся на внутренних заполненных оболочках, в образовании химической связи практически участия не принимают.

В отдельных случаях можно химическое взаимодействие свести к электростатическим силам. Так, в ионных соединениях валентные электроны атомов при взаимодействии переходят от одного атома к другому. При этом атомы превращаются в ионы с различными электрическими зарядами, взаимодействие которых описывается законом Кулона. Образуется так называемая *ионная*, или *гетерополярная связь*.

Поскольку кулоновское взаимодействие в первом приближении не искажает электронную структуру ионов, то можно считать, что при наличии ионной

связи ионы в основном сохраняют свою индивидуальность в молекуле.

Однако часто при образовании молекул не наблюдается переход электронов от одного атома к другому, и, следовательно, ионная связь отсутствует. К таким молекулам относятся, например, молекулы O_2 , N_2 , Cl_2 и др. Естественно, что для таких молекул характерным является другой тип связи — *гомеополярный*, или *ковалентный*, в котором природа сил взаимодействия не может быть объяснена законами электростатики.

Следовательно, мы можем разделить все химические связи на два класса — ионную и гомеополярную. Такая классификация, безусловно, является определенным упрощением. Реальные химические связи могут характеризоваться различными степенями «ионности» и «гомеополярности».

9.1.1. Ионная связь

Общую теорию ионных молекул на основании классических модельных представлений разработали М. Борн и В. Гейзенберг (1925). В предельном случае ионной связи до развития квантовой механики пользовались полуэмпирическим способом расчета энергии связи, который базировался на электростатических представлениях.

Два иона (например Na^+ и Cl^-), которые достаточно удалены друг от друга, по закону Кулона притягиваются в первом приближении, как точечные заряды. Энергию этого взаимодействия можно определить по формуле

$$V_e = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (9.1)$$

В следующем приближении необходимо учесть взаимную поляризацию ионов. Ядро каждого иона имеет положительный заряд и поэтому притягивается или отталкивается в зависимости от знака суммарного заряда соседнего иона. Электронное облако иона имеет отрицательный заряд, и поэтому на него действует сила со стороны соседнего иона в противоположном направлении. Вследствие этого в каждом ионе происходит деформация электронных оболочек, которую можно представить как относительное смещение ядра и электронного облака на расстояние d (рис. 9.1). В результате смещения отрицательных и положительных зарядов в ионе возникает дипольный момент P . Величина индуцированного дипольного момента каждого иона определяется напряженностью электростатического поля

$$P = ed = \epsilon_0 \alpha E, \quad (9.2)$$

где α характеризует деформационные свойства электронной оболочки иона и называется поляризуемостью.

Следовательно, к энергии V_e кулоновского взаимодействия добавляется энергия V_P взаимодействия дипольного момента каждого иона с суммарным зарядом соседнего иона

$$V_P = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} (P_1 + P_2). \quad (9.3)$$

К этому следует добавить энергию, которая тратится на образование диполей. Эту энергию можно представить как работу, затраченную на смещение зарядов

$$\begin{aligned} V_\alpha &= \epsilon_0 \int_0^{E_1} \alpha_1 E_1 dE_1 + \epsilon_0 \int_0^{E_2} \alpha_2 E_2 dE_2 = \\ &= \frac{P_1^2}{2\epsilon_0 \alpha_1} + \frac{P_2^2}{2\epsilon_0 \alpha_2}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Следует также учесть энергию взаимодействия диполей

$$V_{P,P_2} = -\frac{P_1 P_2}{2\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (9.5)$$

Только притяжение ионов должно было бы привести к полному слиянию. Этого не происходит, так как на малых расстояниях оболочки ионов перекрываются, и возникают силы отталкивания. При-

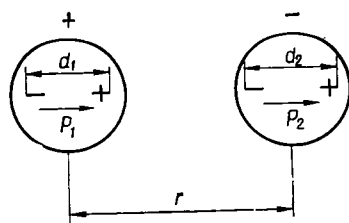


Рис. 9.1

рода этих сил достаточно сложная, и в классической теории для энергии отталкивания V_n используется эмпирическая формула

$$V_n = B/r^n. \quad (9.6)$$

В квантовой механике отталкивание проявляется в виде обменных интегралов для заполненных электронных оболочек, поскольку при взаимопроникновении электронных оболочек ионов в поле каждого из ядер попадают дополнительные электроны.

В первом приближении энергию связи V ионной молекулы можно определить из выражений (9.1) и (9.6), пренебрегая энергией поляризации

$$V = V_e + V_n = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}. \quad (9.7)$$

В равновесном состоянии энергия V минимальна, и $r = r_0$. Поэтому

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0.$$

откуда

$$B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n} \cdot r_0^{n-1}.$$

Таким образом, при $r = r_0$

$$V_{r=r_0} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (9.8)$$

Величины r_0 и n определяются из экспериментальных исследований других свойств молекул. Так, для кристаллов r_0 обычно находят методом рентгенографии или электронографии, а n — определяют по сжимаемости кристалла. Для всех известных кристаллических решеток n имеет значение от 6 до 10, увеличиваясь с ростом количества электронов в ионе.

Используя численные значения r_0 , по формуле (9.8) можно получить для

ряда ионных молекул значения энергии связи, которые совпадают с результатами эксперимента с точностью 5—15 %. Учитывая поляризационные эффекты, можно улучшить совпадение экспериментальных и расчетных данных. Аналогичные электростатические представления об ионной связи в применении к многоатомным молекулам позволили в ряде случаев объяснить пространственную конфигурацию этих молекул.

9.1.2. Ковалентная связь

Если электростатическая теория дает наглядное (хотя и не точное) представление о природе химических сил в ионных молекулах, то для гомеоплярных, или ковалентных молекул, эта теория неприменима.

Простейшим примером ковалентной связи является молекула водорода. В 1927 г. В. Гайтлер и Ф. Лондон сделали попытку квантово-механически рассчитать основное стационарное состояние молекулы H_2 . Успех этой попытки стал основой для всего дальнейшего развития квантовой химии.

Все молекулы, как известно, состоят из атомных ядер и электронов. Поскольку различие между массами ядер и электронов велико, то можно считать, что относительное движение ядер происходит в сотни раз медленнее, чем движение электронов. Поэтому задачу о стационарном состоянии можно решать, пренебрегая движением ядер, то есть рассматривать только движение электронов в поле силовых центров. Относительное расположение этих силовых центров (атомных ядер) определяет пространственную конфигурацию молекулы, причем устойчивое равновесие соответствует минимуму энергии молекулы. Относительное движение ядер (колебание ядер) и вращение молекулы как це-

лого — это отдельные задачи, которые будут рассмотрены несколько позже.

Квантовая химия исходит из уравнения Шредингера, вид которого определяется степенью сложности молекулы. Так, для молекулы водорода H_2 волновое уравнение можно записать в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (W - V) \Psi = 0, \quad (9.9)$$

где V — потенциальная энергия молекулы, которая состоит из трех членов

$$V = V_1 + V_2 + V', \quad (9.10)$$

причем $V_1 = -e^2/4\pi\epsilon_0 r_{a1}$ — энергия первого электрона в поле ядра a , $V_2 = -e^2/4\pi\epsilon_0 r_{b2}$ — энергия второго электрона в поле ядра b (рис. 9.2),

$$V' = -\left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right). \quad (9.11)$$

Члены со знаком $+$, которые входят в формулу (9.11), определяют энергию отталкивания электронов и ядер между собой, R — расстояние между протонами.

Мерой химической связи является не потенциальная, а полная энергия системы — W . Если потенциальная энергия — это непрерывная функция расстояний r и R , то полная энергия W для определенных расстояний принимает только определенные значения, из которых нас будет интересовать самое низкое, соответствующее устойчивому состоянию системы.

Не излагая детально решения этого уравнения, остановимся лишь на некоторых его особенностях. Точно решить задачу четырех тел невозможно. Поэтому обычно пользуются приближенным методом. В нулевом приближении можно считать, что молекула водорода состоит из двух атомов водорода, которые не взаимодействуют и находятся в состоянии $1s$ ($R = \infty$). Поэтому в нулевом приближении потенциальная энергия $V^0 = V_1 + V_2$. Первый и второй атомы характеризуются своими волновыми функциями $\psi_a(1)$ и $\psi_b(2)$. Волновая функция системы двух невзаимодей-

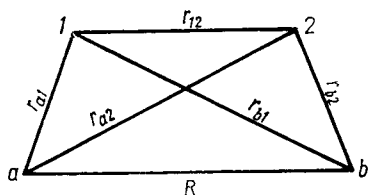


Рис. 9.2

ствующих атомов есть произведение функций этих атомов $\Psi_1 = \psi_a(1) \psi_b(2)$.

Полная энергия системы в нулевом приближении равна сумме одинаковых энергий двух атомов водорода в основном 1s-состоянии:

$$W^{(0)} = W_1 + W_2 = 2W_0.$$

Однако функция Ψ_1 не единственная для системы двух атомов. Квадрат этой функции характеризует плотность вероятности нахождения первого электрона вблизи ядра a и одновременно второго электрона вблизи ядра b . Как известно, из-за своих волновых свойств электроны, принадлежащие одной системе, неразличимы. Поэтому не произойдет никаких изменений в системе, если электроны поменять местами. Функция $\Psi_2 = \psi_a(2) \psi_b(1)$ с переставленными электронами является также решением задачи в нулевом приближении. Ей соответствует также энергия $W^{(0)} = 2W_0$. Следовательно, тому же значению энергии $W^{(0)}$ соответствуют две собственные функции, два состояния. Такие состояния называются *вырожденными*. В данном случае говорят об «обменном» вырождении.

Указанные состояния, безусловно, не характеризуют реальных состояний молекулы. Функции Ψ_1 и Ψ_2 — функции нулевого приближения — соответствуют состояниям, которые характеризуются одинаковой энергией $W^{(0)}$. В этом случае, как показывает теория, произвольная линейная комбинация функций Ψ_1 и Ψ_2 также является решением волнового уравнения в нулевом приближении. Таким образом, решение уравнения Шредингера можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 = \\ &= C_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + C_2 \psi_a(2) \psi_b(1), \end{aligned}$$

где C_1 и C_2 — коэффициенты, которые удовлетворяют физическим условиям задачи. Действительно, квадрат функции $\Psi(1, 2)$ характеризует плотность вероятности одновременного пребывания первого и второго электронов на тех или иных расстояниях от ядер. Поскольку электроны неразличимы, то должно выполняться условие

$$\Psi^2(1, 2) = \Psi^2(2, 1). \quad (9.12)$$

Это будет иметь место лишь тогда, когда $C_1^2 = C_2^2$, следовательно, для $\Psi(1, 2)$ существует два значения

$$\begin{aligned} \Psi_+(1, 2) &= C(\Psi_1 + \Psi_2) = \\ &= C[\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1)], \\ \Psi_-(1, 2) &= C'(\Psi_1 - \Psi_2) = \\ &= C'[\psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_a(2) \psi_b(1)]. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Можно показать, что при других значениях C_1 и C_2 условие (9.12) не выполняется.

Функция Ψ_+ (1.2) симметричная, она сохраняет свое значение при перестановке электронов:

$$\Psi_+(1, 2) = \Psi_+(2, 1).$$

Функция Ψ_- (1.2) — антисимметричная, при перестановке электронов она меняет знак

$$\Psi_-(1, 2) = -\Psi_-(2, 1).$$

Квадраты обеих функций удовлетворяют условию (9.12). Таким образом, вместо начальных функций Ψ_1 и Ψ_2 получили функции Ψ_+ (1.2) и Ψ_- (1.2), которые удовлетворяют физическому содержанию задачи.

Заметим, что симметричная функция Ψ_+ соответствует взаимной компенсации электронных спинов и, следовательно, синглетному состоянию, а антисимметричная Ψ_- — параллельной ориентации спинов, то есть триплетному состоянию.

Перейдем к последующему приближению, которое учитывает потенциальную энергию взаимодействия V' (9.11). Введение возмущающего взаимодействия V' должно изменить значение полной энергии. Расчет, проведенный вариационным методом, показывает, что вследствие взаимодействия значения энергий, соответствующие двум функциям Ψ_+ и Ψ_- , оказываются различными. Для симметричной функции Ψ_+ энергия

$$W_+ = 2W_0 + \frac{K + A}{1 + S^2}, \quad (9.14)$$

а для антисимметричной функции Ψ_-

$$W_- = 2W_0 + \frac{K - A}{1 - S^2}. \quad (9.15)$$

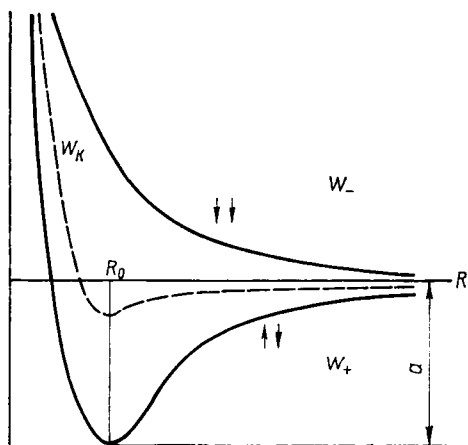


Рис. 9.3

где

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \psi_a^2(1) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} \right) \psi_b^2(2) dv_1 dv_2.$$

Интегрирование распространяется на все три координаты как первого, так и второго электрона. Интеграл K характеризует электростатическое взаимодействие электронов и ядер. Величину

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \psi_a(1) \psi_b(1) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} \right) \psi_a(2) \psi_b(2) dv_1 dv_2$$

называют *обменным интегралом*; она не имеет наглядной интерпретации, как, например, кулоновский интеграл K . В подынтегральное выражение A входят произведения $\psi_a \psi_b$, которые в отличие от ψ_a^2 и ψ_b^2 не характеризуют плотности вероятности. Обменный интеграл возник вследствие того, что из-за неразличимости электронов и учета принципа Паули введены симметричная и антисимметричная приближенные волновые функции, отличающиеся друг от друга поведением при перестановке координат электрона. Строго говоря, квантово-механическое среднее значение кулоновского взаимодействия атомов равно сумме кулоновского и обменного членов, и их разделение является результатом приближенного метода. Однако выделение обменного интеграла имеет положительное

значение, так как здесь наглядно разделены классические и квантово-механические черты химической связи.

Само название интеграла «обменный» не совсем удачное, поскольку во время поверхностного изучения теории оно дает неправильное представление о том, что как будто при обмене атомов электронами возникают новые обменные силы, которые приводят к химической связи. В действительности в уравнении Шредингера учтено электрическое взаимодействие электронов и ядер и, следовательно, квантовая теория молекул не вводит никаких новых сил.

Наконец, *интеграл перекрывания*

$$S = \int \psi_a(1) \psi_b(1) dv_1 = \int \psi_a(2) \psi_b(2) dv_2.$$

Обе величины K и A на равновесном расстоянии отрицательны. Безразмерная величина S на равновесном ядерном расстоянии равна 0,56. По абсолютным значениям $|A| > |S|$.

На рис. 9.3 представлены рассчитанные по формулам (9.14) и (9.15) зависимости энергии от межъядерного расстояния для симметричного и антисимметричного состояний. Разные знаки перед A в этих формулах приводят к качественному отличию обоих состояний. Кривая W_- , которая соответствует антисимметричной функции Ψ_- , т. е. параллельной ориентации спинов, характеризует отталкивание атомов на произвольных расстояниях R . Кривая W_+ имеет минимум в точке R_0 и характеризует отталкивание атомов на расстояниях, меньших чем R_0 , а на расстояниях, больших R_0 , характеризует притяжение. При увеличении R обе кривые асимптотически приближаются к значению $2W_0$, поскольку на больших расстояниях взаимодействие атомов исчезает, и энергия равна сумме энергий изолированных атомов.

Наличие минимума на кривой W_+ означает, что при приближении атомов с антипараллельными спинами электронов возможно образование устойчивой молекулы H_2 с энергией связи D , равной глубине минимума. Сравнение кривых W_+ и W_- наглядно показывает, что

гомеополярная связь объясняется наличием обменного интеграла. Более того, выясняется, что сама величина энергии связи практически равна величине обменного интеграла. Действительно, если в формулах (9.14) и (9.15) отбросить обменный интеграл и интеграл перекрытия S , сохранив лишь кулоновский член, то соответствующие подсчеты дают результаты, представленные на рис. 9.3 пунктирной кривой W_K . Как видим, эта кривая имеет слабо выраженный минимум вблизи R_0 . Это еще раз подчеркивает квантовую природу ковалентной связи.

Рассмотрим пространственное распределение электронов в молекуле водорода. Плотность вероятности нахождения электрона в произвольном элементе объема определяется величиной $\Psi_{\pm}^2(1, 2) = \Psi_{\pm}^2(2, 1)$. Согласно (9.13) имеем

$$\begin{aligned}\Psi_+^2 &= C^2(\Psi_1^2 + \Psi_2^2 + 2\Psi_1\Psi_2), \\ \Psi_-^2 &= C'^2(\Psi_1^2 + \Psi_2^2 - 2\Psi_1\Psi_2).\end{aligned}$$

При взаимодействии двух атомов водорода электронная плотность в зависимости от состояния уменьшается или увеличивается на величину $2\Psi_1\Psi_2$ по сравнению с $\Psi_1^2 + \Psi_2^2$. Наибольшее значение $\Psi_1\Psi_2$ имеет в пространстве между ядрами водорода. При образовании связи (функция Ψ_+) плотность электронного облака в области между ядрами увеличена, при отталкивании (функция Ψ_-) — уменьшена. Распределение плотности — значения Ψ^2 — представлено на рис. 9.4 и 9.5, где показаны линии одинаковых значений Ψ^2 (одинаковых плотностей), причем большая цифра около линии означает большую плотность вероятно-

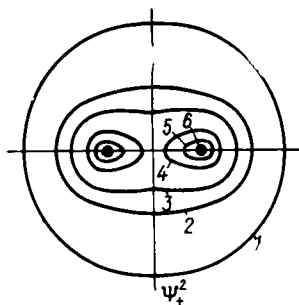


Рис. 9.4

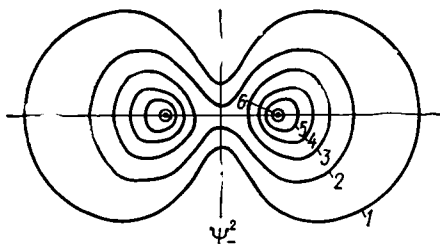


Рис. 9.5

сти нахождения электрона. Из рисунка видно, что образование молекулы H_2 из атомов водорода сопровождается увеличением плотности электронного облака между ядрами.

9.1.3. Природа сил Ван дер Ваальса

Во всех случаях межмолекулярного взаимодействия определенное значение имеют так называемые *силы Ван дер Ваальса*. Предположим, что в молекулах полярных веществ действуют ориентационные силы между электрическими диполями, которые стремятся взаимодействующую систему свести к положению минимума потенциальной энергии. Как при взаимодействии двух диполей между собой, так и диполя с неполярной молекулой, происходит поляризация одной частицы в электрическом поле другой, что приводит к взаимному притяжению. Наконец, для неполярных молекул основную роль играют так называемые *дисперсионные силы*, характеризующие взаимодействие мгновенных электрических диполей, возникающих в молекулах вследствие вращательного движения электронов. Рассмотрение этих двух типов сил Ван дер Ваальса показывает, что во всех случаях взаимодействия потенциальная энергия является обратно пропорциональной шестой степени межмолекулярного расстояния, т. е.

$$V = -a/r^6. \quad (9.16)$$

Для различных случаев взаимодействия величина a имеет следующий вид

$$a_1 = \frac{P^4}{24\pi^2\epsilon_0^2 kT} \quad (\text{ориентационный эффект}).$$

$$\alpha_2 = \frac{\alpha P^2}{16\pi^2 e_0^2} \text{ (поляризационный эффект).}$$

$$\alpha_3 = \frac{0,68\alpha^{3/2} \sqrt{n} \hbar e}{32\pi^2 e_0^2 \sqrt{m}} \text{ (дисперсионный эффект),}$$

где P и α — соответственно дипольный момент и поляризуемость молекул; m — масса электрона; n — число внешних электронов.

Отрицательный знак потенциала сил Ван дер Ваальса в формуле (9.16) показывает, что все молекулы, независимо от химической природы, взаимно притягиваются. Однако в случае насыщенных молекул, или молекул, которые не способны создавать между собой химическую связь, на силы Ван дер Ваальса накладываются силы отталкивания. Поэтому взаимную потенциальную энергию таких молекул в первом приближении можно представить суммой двух членов

$$V = V_0 - a/r^6, \quad (9.17)$$

где V_0 характеризует энергию отталкивания. Из (9.17) вытекает, что в результате сложения энергии сил Ван дер Ваальса и положительной энергии отталкивания кривая зависимости $V(r)$ может иметь неглубокий минимум, который обуславливает определенную устойчивость ассоциированной, или Ван дер Ваальсовой, молекулы. Экспериментальные и теоретические данные показывают, что в этом случае равновесное расстояние r_0 имеет величину нескольких десятых нанометра. Таким образом, равновесное расстояние r_0 для Ван дер Ваальсовой молекулы в несколько раз больше равновесного расстояния обычной молекулы. Величина энергии диссоциации Ван дер Ваальсовых молекул, которая определяется глубиной минимума потенциальной кривой, в 100—1000 раз меньше, чем энергия диссоциации обычных молекул.

§ 9.2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Характерной особенностью молекулярных спектров, в отличие от атомных, является то, что для всех как двухатом-

ных, так и многоатомных молекул (обычно многоатомными называют молекулы, состоящие не менее чем из трех атомов) характер движения их составных частей значительно более сложен, чем для атомов. Действительно, наряду с движением электронов существенное значение имеют периодические изменения относительного расположения ядер — колебательное движение молекулы — и периодическое изменение ориентации молекулы как целого в пространстве — вращательное движение. Таким образом, в отличие от атомов, у которых возможны лишь электронные энергетические переходы, у молекул наблюдаются три типа переходов — электронные, колебательные и вращательные.

Безусловно, все эти три типа движений связаны между собой — при изменении состояния электронной оболочки молекулы изменяются колебательные и вращательные состояния; при изменении колебательного состояния изменяется и вращательное. Однако приближенно можно считать все эти движения независимыми, так как движение тяжелых ядер происходит в тысячи раз медленнее, чем движение электронов.

Спектры молекул, в отличие от линейчатых спектров атомов, состоят из широких полос, которые не всегда распадаются на отдельные тесно расположенные линии. Большая сложность молекулярных спектров объясняется изменениями энергетических состояний молекул в результате указанных трех типов движения. На основании исследований и соответствующих расчетов, приходим к выводу, что при малых энергиях (0,125 — 1,25 кДж/моль) молекула может переходить в возбужденные вращательные состояния. Колебательные и электронные состояния их при этом не изменяются. Вследствие такого возбуждения возникают вращательные спектры излучения или поглощения, которые расположены в области длин волн порядка 1—0,1 мм и больше или частот (волновых чисел) порядка 10—100 см⁻¹ и меньше. Таким образом, сугубо вращательное движение характеризуется полосами, расположенными в далекой инфракрасной области и даже в области радиочастот. При увеличении энергии до

1,25—50 кДж/моль возбуждаются и колебательные состояния, что приводит к возникновению колебательного спектра. Естественно, что вместе с колебаниями возбуждается и вращение молекул, поэтому возникают колебательно-вращательные спектры, расположенные в инфракрасной области, примыкающей к видимому спектру. Для возбуждения электронов необходимы, как правило, значительно большие энергии и, следовательно, электронные спектры будут расположены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Электронное возбуждение, безусловно, сопровождается переходами между колебательными и вращательными состояниями. И, как следствие, возникает сложный электронный спектр, который называют электронно-колебательно-вращательным. Заметим, что спектральные закономерности для двухатомных молекул сравнительно просты, так как у них имеется лишь одна возможность колебательного движения — колебания двух ядер молекулы около положения равновесия. Спектры многоатомных молекул значительно сложнее.

Рассмотрим закономерности вращательных и колебательно-вращательных спектров молекул, причем начнем с протейших — вращательных спектров.

9.2.1. Вращательные спектры

Вращение молекулы как твердого тела характеризуется определенной кинетической энергией, принимающей дискретные значения, что подтверждается структурой вращательных спектров. В таком приближении атомы, например двухатомной молекулы, находятся на постоянном расстоянии r_0 друг от друга. Молекула в этом случае способна вращаться вокруг осей, которые проходят через ее центр масс. Следовательно, движение такой молекулы рассматривается как движение жесткого ротора со свободной осью (рис. 9.6). Кинетическая энергия вращения двухатомной молекулы

$$T_J = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} = \frac{\omega^2}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2). \quad (9.18)$$

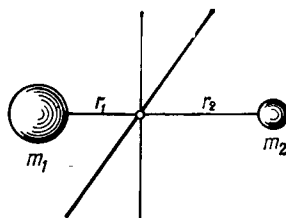


Рис. 9.6

Поскольку r_1 и r_2 — расстояния от атомов до центра масс, то должно выполняться условие $m_1 r_1 = m_2 r_2$. Учитывая, что $r_1 + r_2 = r_0$, момент инерции молекулы

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2, \quad (9.19)$$

где μ — приведенная масса. Тогда выражение (9.18) можно переписать в виде

$$T_J = \frac{I \omega^2}{2} = \frac{M^2}{2I} = W_J, \quad (9.20)$$

поскольку полная энергия молекулы определяется в этом случае ее кинетической энергией. Здесь M — момент количества движения.

Легко убедиться, что для произвольной линейной молекулы формула для энергии вращения будет иметь вид выражения (9.20). Действительно, в последнем случае кинетическая энергия вращения

$$\begin{aligned} T_J &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 \omega^2 = \\ &= \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N m_i r_i^2 \right) \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2, \end{aligned}$$

где ω — угловая скорость, N — число атомов, которые входят в состав молекулы. Момент количества движения

$$M = \sum_{i=1}^N m_i r_i v_i = \left(\sum_{i=1}^N m_i r_i^2 \right) \omega = I \omega,$$

или

$$I \omega^2 = I (M/I)^2 = M^2/I.$$

Из последнего выражения получим формулу (9.20).

Квантование квадрата вращательного момента количества движения в соответствии с законами квантовой механики определяется формулой

$$M^2 = J(J+1)\hbar^2, \quad (9.21)$$

где J — вращательное квантовое число, которое принимает следующие значения: $J = 0, 1, 2, 3, \dots$. Одновременно квантуется и проекция орбитального момента количества движения на выделенное направление z

$$M_z = m_J \hbar, \quad (9.22)$$

где $m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ и принимает $2J+1$ значение.

Подставляя формулу (9.21) в (9.20), получим для энергии вращения следующее выражение:

$$W_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hBJ(J+1), \quad (9.23)$$

где

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I}. \quad (9.24)$$

Квантование вращательной энергии связано с квантованием момента количества движения и зависит от числа вращательных степеней свободы и от величины моментов инерции. При этом энергия молекулы зависит от величины момента количества движения и является функцией вращательного квантового числа, но не зависит от величины проекции этого момента, то есть от квантового числа m_J . Поэтому вращательные уровни свободной молекулы вырождены (за исключением уровня $J = 0$). Вращательному движению линейных молекул соответствуют две степени свободы. Для характеристики состояния вращательного движения достаточно двух квантовых чисел J и m_J . Вращение в этом случае происходит вокруг оси, перпендикулярной к оси молекулы, на которой расположены ядра. Момент инерции относительно последней, которую обозначим через z' , равен нулю, а моменты инерции относительно осей, перпендикулярных к ней, равны, то есть $I_{x'} =$

$= I_{y'} = I, I_{z'} = 0$. Для нелинейных молекул вращательному движению соответствуют три степени свободы, поэтому для его характеристики нужны три квантовых числа. Вращение нелинейной молекулы возможно вокруг произвольной оси, которая проходит через центр масс. Все три момента инерции отличны от нуля, и возможны три случая квантования вращательной энергии в зависимости от соотношения между величинами моментов инерции $I_{x'}, I_{y'}, I_{z'}$. Соотношение моментов для заданной молекулы зависит от ее симметрии.

Простейшим случаем вращения нелинейных многоатомных молекул является вращение молекул типа *сферического волчка*, т. е. молекул, для которых $I_{x'} = I_{y'} = I_{z'}$. Вращательные уровни молекул типа сферического волчка легко найти, если исходить из классического выражения для энергии вращения молекулы с тремя моментами инерции, отличными от нуля. Это выражение имеет вид

$$W_J = \frac{1}{2} \left[\frac{M_{x'}^2}{I_{x'}} + \frac{M_{y'}^2}{I_{y'}} + \frac{M_{z'}^2}{I_{z'}} \right],$$

где $M_{x'}, M_{y'}, M_{z'}$ — составляющие механического момента по подвижным осям, которыми являются главные оси инерции: $I_{x'}, I_{y'}$ и $I_{z'}$ — соответствующие моменты инерции относительно этих осей.

Выражение для энергии в этом случае принимает такой же вид, как и в случае линейной молекулы. Действительно, поскольку $I_{x'} = I_{y'} = I_{z'} = I$, то, учитывая (9.21) и (9.24), получим

$$W_J = \frac{\vec{M}^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hBJ(J+1).$$

Однако молекула типа сферического волчка, как и любая нелинейная молекула, имеет не две степени свободы, а три, и для полной характеристики ее вращательного движения необходимо задание трех квантовых чисел. Третьим квантовым числом, характеризующим вращательное движение (наряду с квантовыми числами J и m_J , сохраняющими свой смысл), для сферического волчка является квантовое число K , определяющее значение проекции момента количества

движения на одну из подвижных осей. Направление этой оси в рассматриваемом случае может быть выбрано произвольно; существенно лишь то, что эта ось закреплена в молекуле, то есть вращается вместе с молекулой. Проекция момента количества движения на подвижную ось, которую выберем за ось z' , квантуется так же, как и проекция на неподвижную ось z , а именно

$$M_{z'} = \hbar K, \text{ где } K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \dots, \pm J,$$

то есть принимает $2J + 1$ значение. Поскольку энергия W_J не зависит от квантового числа K , то получается дополнительное вырождение уровней кратности $2J + 1$. Это вырождение имеет место наряду с вырождением по m_J кратности $2J + 1$. Общая степень вырождения $g = (2J + 1)^2$. Энергия вращения нелинейной молекулы, все три момента инерции которой различны, описывается довольно сложным выражением. В более простом случае, когда два момента инерции совпадают (модель симметричного волчка) $I_{x'} = I_{y'} = I_1$, $I_{z'} = I_2$. Энергия вращательных уровней имеет вид

$$W_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{I_1} J(J+1) + \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1} \right) K^2 \right].$$

Рассмотрим свойства вращательных спектров, опираясь на выражение для энергии вращения линейной молекулы. Заметим, что вращательное движение двухатомной молекулы описывается уравнением Шредингера такого же типа, как и для атома водорода

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} W_J \psi = 0.$$

Решение этого уравнения приводит к выражению (9.23).

Энергетические уровни вращающейся молекулы, в соответствии с (9.23) расположены не на одинаковых расстояниях: при увеличении значения вращательного квантового числа J расстояние между уровнями растет. Частоты, которые поглощаются или излучаются молекулой при вращении, определяются формулой

$$\nu_J = (W_{J'} - W_J) \hbar^{-1} = \\ = B [J'(J' + 1) - J(J + 1)], \quad (9.25)$$

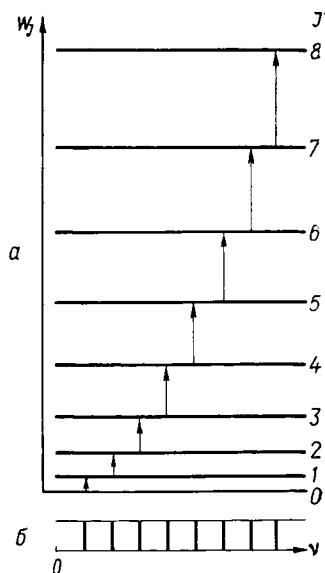


Рис. 9.7

где $W_{J'}$ и W_J — вращательные энергии верхнего и нижнего состояний.

Для вращательного квантового числа, как и для квантовых чисел, которые определяют энергетические состояния атомов, выполняются определенные правила отбора. Поскольку число J определяет волновую функцию такого же типа, что и орбитальное квантовое число l , то правила отбора для обоих чисел должны быть одинаковыми. Таким образом, для числа J имеем

$$\Delta J = \pm 1. \quad (9.26)$$

Итак, полагая, что $J' > J$, и учитывая (9.26), из (9.25) получим

$$\nu_J = 2B(J + 1), \quad (9.27)$$

где $J = 0, 1, 2, \dots$ Таким образом, в случае модели жесткого ротатора вращательный спектр молекулы состоит из серии равноотстоящих линий. Первая из них ($J = 0$) расположена при $2B$, а расстояние между последующими линиями также равно $2B$. Соответствующие переходы представлены на рис. 9.7, а, спектр схематически изображен на рис. 9.7, б. Экспериментальные исследования в далекой инфракрасной области спектра дают возможность установить для многих молекул наличие равноотстоящих полос. Так, например, для молеку-

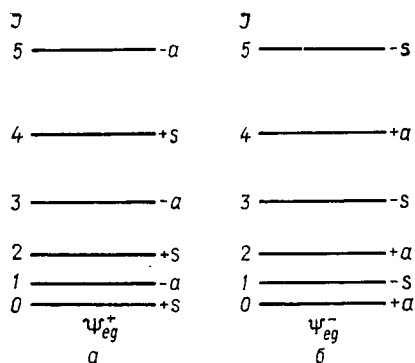


Рис. 9.8

лы HCl расстояние между линиями равно $20,68 \text{ см}^{-1}$. Если этот спектр вращательный, то число $20,68 \text{ см}^{-1}$ должно быть равно $2B$, тогда $B = 10,34 \text{ см}^{-1}$. Отсюда следует, что в соответствии с (9.24) момент инерции молекулы HCl $I = 2,71 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Если воспользоваться значением приведенной массы $\mu = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, то расстояние между ядрами молекулы HCl будет $z_0 = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Это значение совпадает по порядку величины с теми, которые определены по вязкости газов и структуре кристаллов. Поэтому можно считать доказанным, что наблюдаемый инфракрасный спектр является вращательным.

Выражение (9.23) для вращательной энергии молекулы получили предполагая, что расстояние между ядрами не изменяется. В действительности же вследствие центробежной силы происходит некоторое растяжение молекулы; оказывается, что равновесное расстояние зависит от значения J . В этом случае расчет вращательной энергии молекулы (во втором приближении) приводит к формуле

$$W_J = hBJ(J+1) - hDJ^2(J+1)^2, \quad (9.28)$$

где D — постоянная ($D \ll B$). Так как D — величина малая, то различие между формулами (9.28) и (9.23) при не очень больших J невелико.

Рассмотрим свойства вращательных уровней, которые обусловлены симметрией соответствующих волновых функций. Если ψ_e характеризует электронную волновую функцию, а ψ_l — враща-

тельную, то произведение этих функций $\Psi = \psi_e \psi_l$ — волновая функция, описывающая вращательный терм, принадлежащий определенному электронному состоянию молекулы. Каждая из функций ψ_e и ψ_l может быть положительной или отрицательной. Поэтому в случае положительной электронной функции (ψ_{e+}) все вращательные термы, соответствующие четным значениям J , будут положительными: $\Psi_+ = \psi_{e+}\psi_0$, $\psi_{e+}\psi_2$, ... , а термы, соответствующие нечетным J — отрицательными $\Psi_- = \psi_{e+}\psi_1$, $\psi_{e+}\psi_3$, ... Для отрицательной электронной функции (ψ_{e-}) наблюдается обратное явление: отрицательные термы для четных J : $\Psi_- = \psi_{e-}\psi_0$, $\psi_{e-}\psi_2$, ... и положительные — для нечетных J : $\Psi_+ = \psi_{e-}\psi_1$, $\psi_{e-}\psi_3$, ...

В отличие от молекул с разными ядрами, у молекул с одинаковыми ядрами наряду с изменением знака координат электронов и ядер, что приводит к положительным и отрицательным электронным волновым функциям (ψ_{e+} , ψ_{e-}) и соответственно к $\ll + \gg$ и $\ll - \gg$ электронным термам, возможна замена знака координат только для ядер (перестановка ядер). Это приводит к четным (g) и нечетным (u) электронным термам молекулы. Для вращающихся молекул вводится понятие симметричных (s) и антисимметричных (a) вращательных термов, при этом первыми являются все положительные и четные и все отрицательные и нечетные, а антисимметричными — все положительные и нечетные или отрицательные и четные. Таким образом, вращательные термы, соответствующие определенному электронному терму, поочередно симметричны (s) и антисимметричны (a):

$$\begin{aligned} &\psi_{e+g}\psi_{0,2}, \dots; \psi_{e-u}\psi_{0,2}, \dots; \\ &\psi_{e+u}\psi_{1,3}, \dots; \psi_{e-g}\psi_{1,3}, \dots - s; \\ &\psi_{e+g}\psi_{1,3}, \dots; \psi_{e-u}\psi_{1,3}, \dots; \\ &\psi_{e+u}\psi_{0,2}, \dots; \psi_{e-g}\psi_{0,2}, \dots - a. \end{aligned}$$

Для иллюстрации особенностей вращательных термов на рис. 9.8, а приведена схема уровней для случая, когда симметричны положительные термы (ψ_{e+g}), а на рис. 9.8, б — отрицательные (ψ_{e-g}).

Для выяснения возможных переходов между вращательными термами вос-

пользуемся соответствующими правилами отбора. Мы уже указывали на правила отбора для вращательных уровней (9.26). Важными правилами отбора являются правила для комбинации положительных и отрицательных вращательных термов, согласно которым переходы с излучением или поглощением света возможны лишь между положительными и отрицательными термами, т. е. возможны переходы

$$+ \leftrightarrow -, \quad (9.29)$$

а также правило о возможности комбинаций четных термов (g) только с нечетными (u).

$$g \leftrightarrow u. \quad (9.30)$$

Из рис. 9.8 видно, что правило (9.29) не противоречит правилу $\Delta J = \pm 1$ (9.26). Для молекул с одинаковыми ядрами на основании правил отбора $+\leftrightarrow-$ и $g\leftrightarrow u$ возникает следующее правило: симметричные термы могут комбинировать только с симметричными, а антисимметричные — только с антисимметричными термами

$$s \leftrightarrow s \text{ и } a \leftrightarrow a. \quad (9.31)$$

Из этого правила отбора, учитывая, что вращательные термы молекулы посерединно являются симметричными и антисимметричными, вытекает невозможность комбинаций вращательных термов для молекул с одинаковыми ядрами. Следовательно, такие молекулы, как N^1N^1 , $\text{O}^{16}\text{O}^{16}$, $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$ не могут иметь чисто вращательного спектра, в отличие от молекул HD , $\text{O}^{16}\text{O}^{18}$, $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$.

Заметим, что с точки зрения классической теории отсутствие вращательного спектра в молекулах с одинаковыми ядрами обусловлено их симметрией, в результате чего дипольный момент молекулы во время перехода из одного состояния в другое не изменяется. Для молекул, которые имеют различные ядра, электронный центр молекулы не совпадает с ее центром масс. Поэтому при изменении состояния молекулы в результате вращения ее дипольный момент изменяется, что и приводит к реализации соответствующих переходов.

9.2.2. Колебательные спектры

Если характер связи в молекуле произвольный, то зависимость потенциальной энергии ее ядер от межатомного расстояния имеет вид, представленный на рис. 9.9. Потенциальная энергия ядер является, по сути, полной энергией электронов молекулы. Действительно, при смещении ядер из положения равновесия сила химической связи стремится возратить их в это положение. Сила, возвращающая ядра молекулы в равновесное состояние, возникает в результате изменения полной энергии электронов при смещении ядер.

Для упрощения рассмотрим двухатомную молекулу и разложим ее потенциальную энергию по степеням малой величины $r - r_0$

$$V(r) = V(r_0) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots, \quad (9.32)$$

где r_0 — равновесное межатомное расстояние. Поскольку при $r = r_0$ имеем минимум функции $V(r)$, то $\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$. Следовательно,

$$V(r) - V(r_0) = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots$$

Если амплитуды колебаний малы, можно ограничиться в правой части последнего равенства квадратичным членом. Отсчитывая энергию от значения $V(r_0)$ и обозначая $k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0}$, получим

$$V(r - r_0) = \frac{k(r - r_0)^2}{2}. \quad (9.33)$$

Следовательно, вблизи минимума кривой при малых смещениях $r - r_0$ можно заменить реальную потенциальную кривую параболой (рис. 9.9), то есть малые колебания двухатомной молекулы можно рассматривать как колебания гармонического осциллятора. В качестве модели молекулы можно рассматривать систему в виде двух частиц массы m_1 и m_2 , соединенных пружиной с коэффициентом жесткости k . Тогда, обозначив положение первого и второго атомов относительно центра масс соответ-

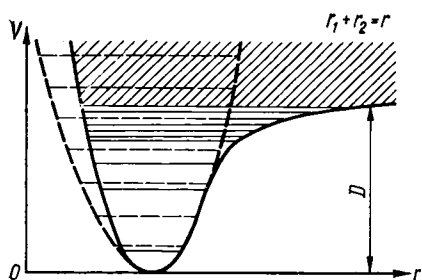


Рис. 9.9

ственно через r_1 и r_2 , получим следующие уравнения движения: $m_1 \ddot{r}_1 = -k(r - r_0)$, $m_2 \ddot{r}_2 = -k(r - r_0)$, где $r_1 + r_2 = r$. Поскольку колебания происходят относительно неподвижного центра масс $m_1 r_1 = m_2 r_2$, то получим уравнение движения гармонического осциллятора

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{d^2 (r - r_0)}{dt^2} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (r - r_0).$$

Таким образом, осциллятор совершает колебания с частотой

$$\nu_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (9.34)$$

где μ — приведенная масса молекулы.

В квантовой механике колебания двухатомной молекулы также можно свести к колебаниям гармонического осциллятора с массой μ . Для этого в уравнение Шредингера

$$\frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [W_v - V(r)] \psi(r) = 0 \quad (9.35)$$

подставляем значение потенциальной энергии, воспользовавшись выражением (9.33).

Анализ уравнения (9.35) показывает, что его решения существуют не для всех значений колебательной энергии W_v , а лишь для тех, которые удовлетворяют условию

$$W_v = h\nu_k(v + 1/2), \quad (9.36)$$

где колебательное квантовое число v может принимать только целые положительные значения 0, 1, 2, ... и характеризует различные энергетические уровни. Разность между энергиями двух соседних уровней всегда равна $h\nu_k$. В соответствии с формулой (9.36) минимальное значение колебательной энер-

гии двухатомной молекулы $W_0 = h\nu_k/2$. Величину W_0 называют нулевой колебательной энергией.

Для колебательных переходов в молекулах, которые описываются моделью гармонического осциллятора, правило отбора для квантового числа v принимает вид

$$\Delta v = \pm 1. \quad (9.37)$$

Учитывая формулу (9.37), определим частоту перехода между колебательными уровнями молекулы $\nu_v = (W_v - W_{v-1})h^{-1} = \nu_k$. Следовательно, при переходе молекулы из одного колебательного энергетического состояния в другое в спектре возникает лишь одна частота, которая равна собственной частоте гармонического осциллятора (9.34). Подтверждается ли это экспериментально? Исследования спектра поглощения в ближней инфракрасной области показывают, что в тонком слое поглощающего газа, состоящего из двухатомных молекул, во всей области наблюдается одна интенсивная полоса поглощения, которая состоит из двух максимумов (дублет Бьерума). На рис. 9.10 показана такая полоса для HCl. Аналогичных полос нет в случае молекул N_2 , O_2 , H_2 и др. Эти молекулы не поглощают во всей инфракрасной области спектра. С точки зрения классической теории это объясняется тем, что при колебаниях, как и при вращении, у молекул с одинаковыми атомами не происходит изменение дипольного момента, которое обусловило бы излучение или поглощение.

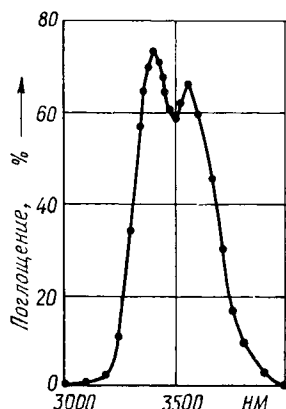


Рис. 9.10

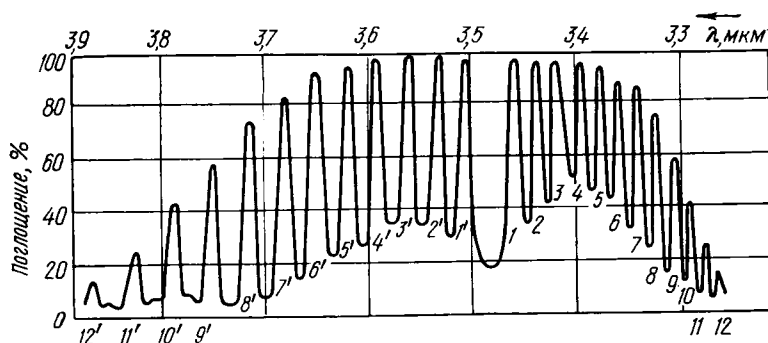


Рис. 9.11

Если исследовать поглощение в толстых слоях, то интенсивность полосы поглощения будет увеличиваться, и возникнет вторая полоса подобной формы, но значительно меньшей интенсивности и с частотой примерно в два раза большей, чем у первой полосы. Если продолжать увеличивать поглощающий слой, то можно обнаружить третью, четвертую, пятую и. д. полосы, частоты (волновые числа) которых будут в три, четыре и пять раз больше частоты первой полосы. Условились первую полосу поглощения называть *основной полосой* или *основным тоном*, а все другие — *обертонами*. Так, например, для молекулы HCl волновое число основного тона $\tilde{\nu} = 2885,9 \text{ см}^{-1}$, а для первого, второго и третьего обертонов — соответственно 5668,0; 8347,0; 10922,7 см^{-1} .

Воспользовавшись спектральными приборами большой разрешающей способности, можно убедиться, что полосы в ближней инфракрасной области состоят из некоторого числа отдельных линий, расположение которых подчинено простой закономерности. На рис. 9.11 приведена структура основной полосы молекулы HCl. Как видим, полоса поглощения HCl состоит из серии почти равноотстоящих линий, причем в центре полосы одна линия отсутствует.

Приведенные экспериментальные закономерности в колебательных спектрах легко объяснимы, если считать, что колебания молекул приближенно описываются моделью гармонического осциллятора и что одновременно с колебаниями происходит и вращение молекулы. Действительно, при больших амплитудах колебаний нет основания счи-

тать двухатомную молекулу гармоническим осциллятором. У гармонического осциллятора возвращающая сила растет неограниченно при неограниченном увеличении амплитуды колебания, поэтому гармонический осциллятор (молекула) не может быть разорванным. Реальная же молекула достаточно легко достигает границы прочности. Если энергия колебаний достигает значения энергии диссоциации D , то молекула разрывается на составные ионы или атомы. Реальные колебания молекулы ангармонические, причем ангармоничность особенно проявляется при увеличении их амплитуды. Следовательно, для больших амплитуд надо рассматривать не параболическую потенциальную кривую (9.33), а реальную $V(r)$, которая изображена на рис. 9.9.

Если подставить выражение (9.32), как уравнение потенциальной энергии в волновое уравнение Шредингера, то для небольшой ангармоничности собственные значения волнового уравнения, т. е. значения энергии ангармонического осциллятора можно описать следующим выражением:

$$W_v = h\nu_k(v + 1/2) - h\nu_k x_k(v + 1/2)^2 + h\nu_k y_k(v + 1/2)^3 \dots, \quad (9.38)$$

где x_k и y_k — *постоянные ангармонизма*, причем для них выполняется неравенство $1 \gg x_k \gg y_k$. Формула (9.38) показывает, что уровни энергии ангармонического осциллятора не являются равноотстоящими: расстояние между ними постепенно уменьшается при увеличении v (см. рис. 9.9), и при $W_v = D$ уровни сливаются.

Для ангармонического осциллятора, кроме правила отбора $\Delta v = \pm 1$ (в результате которого возникает основная колебательная полоса), возможны переходы и при изменении v на 2, 3, 4 и т. д. Соответствующие переходы и обуславливают возникновение обертонов. Заметим, что интенсивность полос резко уменьшается при увеличении Δv .

Как показывает опыт, для выяснения особенностей ангармонического осциллятора достаточно воспользоваться первыми двумя членами равенства (9.38), то есть колебательную энергию можно описывать с определенной точностью формулой

$$W_v = h\nu_k(v + 1/2) - h\nu_k x_k(v + 1/2)^2. \quad (9.39)$$

При обычных температурах, если предположить больцмановское распределение молекул по колебательным уровням, молекулы газа в основном находятся на нижнем колебательном уровне ($v = 0$). Поэтому будем рассматривать переходы молекулы с нулевого колебательного уровня ($v = 0$) на более высокие ($v = 1, 2, 3, \dots$). Именно такие переходы осуществляются при поглощении молекулами света при комнатных температурах.

Учитывая (9.39), частоту перехода между уровнями можно определить так:

$$\begin{aligned} \nu_{v'v} &= (W_{v'} - W_v)/h = \\ &= \nu_k(1 - x_k)(v' - v) - \nu_k x_k(v'^2 - v^2). \end{aligned} \quad (9.40)$$

Для этого случая $v = 0, v' = 1, 2, 3, \dots$. Тогда $\nu_{v'v} = \nu_k v' [1 - x_k(1 + v')]$. Следовательно, для основной полосы имеем $\nu_{10} = \nu_k(1 - 2x_k)$, а для обертонов

$$\nu_{20} = 2\nu_k(1 - 3x_k), \quad \nu_{30} = 3\nu_k(1 - 4x_k), \dots$$

Таким образом, если колебания молекул рассматривать как колебания ангармонического осциллятора, в колебательном спектре должны проявляться, кроме основной частоты, еще и обертоны, частоты которых приближенно кратны частоте основного тона, что и подтверждается экспериментально.

Как было сказано ранее, колебательные спектры в чистом виде практически не встречаются, поскольку наряду с ко-

лебаниями молекул всегда происходит их вращение, вследствие чего возникают вращательно-колебательные спектры. Общий характер структуры этого спектра определяется соотношением между колебательными и вращательными квантами молекулы. Первые характеризуются величиной ν_k , а вторые — B . Последняя величина определяет расстояние между соседними вращательными линиями. Эксперимент показывает, что для разных молекул величина отношения $\nu_k/B = 100 - 1000$, иначе говоря, вращательный квант по порядку величины в 100 — 1000 раз меньше колебательного. Следовательно, наличие вращения практически не нарушает колебательной структуры молекулярного спектра. В результате наложения малых вращательных квантов на колебательные переходы последние дают спектры в виде полос. Таким образом, вращательно-колебательный спектр должен иметь линейчато-полосатую структуру.

Для рассмотрения вращательно-колебательных спектров необходимо знать величину энергии одновременного вращения и колебания молекулы. Эту величину можно получить из решения общего уравнения Шредингера. Так, для двухатомной молекулы было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} W &= W_e + h[\nu_k(v + 1/2) - \\ &\quad - \nu_k x_k(v + 1/2)^2 + \\ &\quad + \nu_k y_k(v + 1/2)^3 \dots] + \\ &\quad + h[B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2], \end{aligned} \quad (9.41)$$

где

$$B_v = B - \alpha(v + 1/2) + \gamma(v + 1/2)^2 - \dots \quad (9.42)$$

и

$$D_v = D + \beta(v + 1/2) + \dots \quad (9.43)$$

Выражение (9.41) можно условно представить в виде $W = W_e + W_v + W_J$. Но здесь вращательная энергия

$$W_J = h[B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots]$$

зависит не только от вращательного квантового числа J , а и от колебательного квантового числа v (см. (9.42) и (9.43)), т. е. является сложной функцией чисел J и v . Эта зависимость вращатель-

ной энергии от обоих квантовых чисел, что обусловлено изменением момента инерции молекулы при возбуждении колебаний (поскольку при этом изменяется равновесное расстояние между ядрами), является причиной того, что отсутствует аддитивность для колебательной и вращательной энергий молекулы.

Однако для выяснения общего характера вращательной структуры молекулярных спектров можно воспользоваться упрощенной формулой, которая допускает аддитивность колебательной и вращательной энергии, а также жесткость молекулы ($D_v = 0$). Заметим, что из-за малых значений постоянных D , α , β , γ пренебрежение ими приводит к значительному искажению реальной картины спектра лишь при достаточно больших значениях квантовых чисел v и J . В таком приближении полная энергия молекулы определяется суммой

$$W = W_e + W_v + W_J. \quad (9.44)$$

В случае вращательно-колебательного спектра электронная энергия молекулы W_e не изменяется, и для частот линий этого спектра получаем выражение

$$\nu_{vJ} = (W_{v'} - W_v)/h + (W_{J'} - W_J)/h = \nu_v + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]. \quad (9.45)$$

Рассматривая распределение вращательных линий в некоторой полосе, характеризуемой определенными значениями чисел v и v' , т. е. $\nu_v = \text{const}$, остановимся на анализе второго члена равенства (9.45), который определяет тонкую вращательную структуру полосы. Учитывая правила отбора для квантового числа J ($\Delta J = \pm 1$), получим две группы линий. При $J' = J + 1$ из (9.45) имеем первую группу линий

$$\nu_+ = \nu_v + 2B(J + 1), \quad (9.46)$$

которая характеризуется значениями $\nu > \nu_v$. Эту группу линий называют положительной, или R -ветвью полосы. При $J' = J - 1$ возникает вторая группа линий с $\nu < \nu_v$

$$\nu_- = \nu_v - 2BJ,$$

которую называют отрицательной, или P -ветвью. Линии этой группы начинаются с $J = 1$, поскольку $J = 0$ соот-

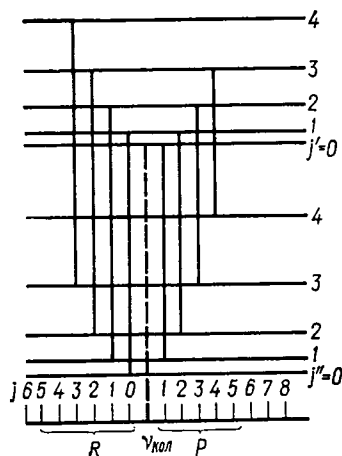


Рис. 9.12

ветствует $J' = J - 1 = -1$, что не имеет физического смысла. Таким образом получаем линии, образующие R - и P -ветви колебательной полосы

$$\begin{array}{llll} J & 0, & 1, & 2, & 3 & \dots \\ R \nu_v + 2B, \nu_v + 4B, \nu_v + 6B, \nu_v + 8B, \dots \\ P & - & \nu_v - 2B, \nu_v - 4B, \nu_v - 6B, \dots \end{array}$$

т. е. имеем ряд равноотстоящих линий с выпадающей линией $\nu_v = \nu_k$ (ее называют нулевой линией полосы), причем расстояние между соседними линиями равно $2B$.

Схема возникновения ветвей P и R приведена на рис. 9.12. Таким образом, экспериментальные особенности проявления тонкой структуры в колебательной полосе легко объяснимы. На рис. 9.10 приведена полоса поглощения молекулы HCl $\lambda = 3500$ нм ($v = 0 \rightarrow v' = 1$), которая имеет минимум интенсивности на месте отсутствующей нулевой линии (ν_k) и два максимума интенсивности (по одному в каждой из ветвей P и R). Эти максимумы обусловлены распределением интенсивности вращательных линий полосы, которое определяется балансовым распределением молекул по вращательным уровням и вероятностями соответствующих переходов.

Если распределение молекул по вращательным уровням равновесное (тепловое), то число молекул, находящихся на уровне, определяется законом распределения Больцмана

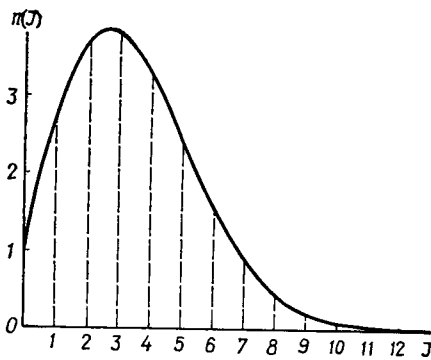


Рис. 9.13

$$n(J) = \frac{(2J+1) \exp \left[-\frac{hBJ(J+1)}{kT} \right]}{\sum_J (2J+1) \exp \left[-\frac{hBJ(J+1)}{kT} \right]} \cdot n, \quad (9.47)$$

где $n(J)$ — количество молекул, которые находятся на J -м вращательном уровне; n — общее количество молекул. Здесь учтен тот факт, что согласно квантовой теории каждое состояние, которое характеризуется квантовым числом J , имеет степень вырождения $2J+1$. Поэтому заселенность такого состояния будет в $2J+1$ раз большей, чем состояния $J=0$. Сумму в знаменателе выражения (9.47) можно заменить интегралом

$$\int (2J+1) \exp \left[-\frac{hBJ(J+1)}{kT} \right] dJ = \frac{kT}{hB},$$

тогда

$$n(J) = \frac{hB}{kT} (2J+1) \exp \left[-\frac{hBJ(J+1)}{kT} \right] n. \quad (9.48)$$

Мерой интенсивности линий в спектре поглощения является ее коэффициент поглощения $\mu = \mu_0 n(J)$, который входит в формулу

$$I = I_0 \exp(-\mu d),$$

где I_0 и I — соответственно интенсивности падающего света и света, который прошел через поглощающий слой толщиной d . Коэффициент поглощения можно представить в виде

$$\mu = \mu^0 n(J) = \mu^0 \frac{hBn}{kT} (2J+1) \exp \times \left[-\frac{hBJ(J+1)}{kT} \right], \quad (9.49)$$

где μ^0 — коэффициент поглощения, отнесенный к одной молекуле. Поскольку величина μ^0 практически постоянная для всех линий, то из формулы (9.49) вытекает, что в случае теплового равновесия распределение интенсивности между отдельными линиями вращательного спектра определяется законом Больцмана.

На рис. 9.13 представлена функция $n(J)$. Поскольку величина $2J+1$ увеличивается линейно с ростом J , то количество молекул в различных вращательных состояниях, учитывая изменения экспоненциального члена в (9.49), с увеличением J проходит через максимум. Следовательно, распределение интенсивности в каждой ветви колебательной полосы совпадает с распределением молекул по вращательным уровням. Это объясняет характер распределения интенсивности и структуру дублета Бьерума.

Ранее мы отмечали, что колебание двухатомной молекулы можно рассматривать как колебание ангармонического осциллятора. Однако уже трехатомная молекула имеет не одно, а несколько колебательных движений. Колебательный спектр многоатомной молекулы всегда имеет целый набор полос, частоты, интенсивности и поляризации которых характеризуют строение и свойства молекул.

Механическая задача малых колебаний может быть решена и в случае многоатомной молекулы. Из ее решения следует, что в общем случае молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N-6$ различных колебательных частот. Действительно, N -атомная молекула имеет $3N$ степеней свободы, из которых три являются поступательными степенями свободы и три — вращательными. Следовательно, получим $3N-6$ колебательных степеней свободы и в общем случае $3N-6$ различных частот. В случае линейной молекулы, имеющей лишь две вращательные степени свободы, число колебательных частот равно $3N-5$. Анализ колебательного движения многоатомной молекулы проводится, в общем случае, с учетом всех $3N$ степеней свободы. Определим смещение каждого атома молекулы из положения равновесия

с помощью трех декартовых координат. Для N атомов нужно задать $3N$ координат, которые обозначим x_i , где $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$.

В теории малых колебаний, когда смещения x_i из положений равновесия считаются малыми, потенциальная V и кинетическая T энергии молекулы могут быть представлены в виде

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^{3N} V_{ik} x_i x_k, \quad T = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{x}_i^2,$$

где M_i — массы атомов, коэффициенты $V_{ik} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} \right|_0$ характеризуют силы взаимодействия между атомами молекулы. Удобно преобразовать приведенные выражения к такому виду, чтобы обе формулы не содержали перекрестных членов под знаком суммы. С этой целью вводятся новые координаты

$$q_n = \sum_i L_{ni} x_i.$$

Коэффициенты L_{ni} выбираются так, чтобы для V и T были справедливы выражения

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 q_i^2, \quad T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2.$$

Полная энергия молекулы может быть представлена в виде

$$W = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (\dot{q}_i^2 + \omega_i^2 q_i^2).$$

Координаты q_i называются *нормальными координатами*, ω_i — частоты *нормальных колебаний*, число которых равно $3N$. Из общего числа $3N$ нормальных колебаний $3N - 6$ называются *собственными*, а шесть колебаний, соответствующих поступательному и вращательному движению молекулы, называются *несобственными колебаниями*. Частота несобственных колебаний свободной молекулы равна нулю. Линейные молекулы имеют $3N - 5$ собственных и 5 несобственных нормальных колебаний.

Таким образом, малые колебания многоатомной молекулы можно рассматривать как колебания $3N - 6$ ($3N - 5$)

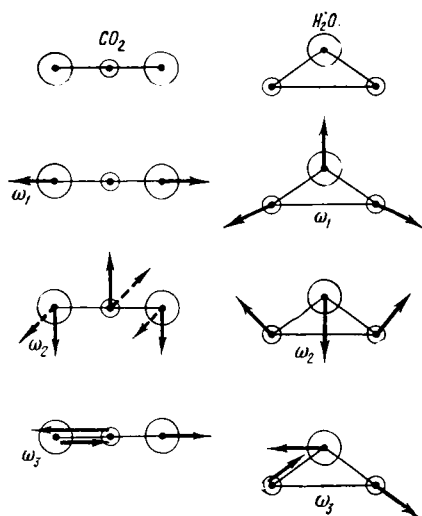


Рис. 9.14

невзаимодействующих гармонических осцилляторов. Каждому осциллятору ставится в соответствие частота нормального колебания ω_i . Если возбуждено одно нормальное колебание, то все атомы молекулы совершают колебательное движение с одной и той же частотой и фазой. Амплитуды колебаний атомов при этом могут быть различными.

Каждому нормальному колебанию соответствует определенный тип колебательных движений ядер молекулы. На рис. 9.14 показаны типы колебательных движений для молекул углекислого газа (CO_2) и воды (H_2O). Для линейной молекулы CO_2 число нормальных колебаний равно 4: ω_1 — симметричное колебание; ω_3 — антисимметричное и ω_2 — двукратно-вырожденное деформационное колебание, соответствующее колебаниям молекулы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Двукратно-вырожденному деформационному колебанию линейной симметричной молекулы соответствует простое (невырожденное) колебание симметричной трехатомной молекулы треугольной формы, какой, например, является молекула воды H_2O . Такая молекула имеет три вращательных степени свободы и, следовательно, три (а не четыре) колебательных степени свободы. Три нормальных колебания такой молекулы представлены на рис. 9.14. Из девяти

нормальных колебаний молекулы CH_4 одно является простым, одно — двукратно-вырожденным (два нормальных колебания) и два — трехкратно-вырожденным (шесть нормальных колебаний). Следовательно, вместо девяти получим всего четыре различные частоты колебаний.

Отметим, что характерной особенностью колебательных термов многоатомных молекул является *случайное вырождение*, обусловленное совпадением энергии двух термов. Такое совпадение имеет место, например, в случае молекулы CO_2 , которая ввиду $\omega_1 = 1337 \text{ см}^{-1}$ и $2\omega_2 = 1334 \text{ см}^{-1}$ имеет почти совпадающие уровни $v_1 = 1$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$ и $v_1 = 0$, $v_2 = 2$, $v_3 = 0$. Вследствие этого резонанса, называемого *резонансом Ферми*, происходит взаимное возмущение колебательных термов, проявляющееся в их смещении в противоположные стороны и «взаимном отталкивании» термов. В результате этого смещения наблюдаются отклонения колебательной энергии молекул от закономерностей, описываемых соответствующими уравнениями. Следует иметь в виду, что взаимное возмущение колебательных термов имеет место только в тех случаях, когда эти термы принадлежат к одному и тому же типу симметрии. Например, два колебания молекулы H_2O имеют близкие частоты $\omega_2 = 3614 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_3 = 3709 \text{ см}^{-1}$, однако ввиду того, что эти колебания принадлежат к различным типам симметрии, резонанс Ферми здесь не наблюдается.

В заключение отметим, что определение термов многоатомных молекул представляет собой довольно сложную задачу. Для этого всю совокупность существующих молекул разделяют по структуре на определенные типы симметрии и, воспользовавшись теорией групп, находят закономерности колебаний молекул. В настоящее время колебательные термы изучены лишь для сравнительно небольшого количества трехатомных молекул, а молекул с числом атомов больше, чем три, для которых установлена полная схема колебательных уровней, известно мало. Однако полный набор колебательных частот, которые проявляются в спектрах, известен для достаточно большого количества молекул.

9.2.3. Спектры комбинационного рассеяния

Как известно, свет с частотой ν_0 , падая на вещество, рассеивается. Изучение рассеянного света показало, что в его спектре наряду с линиями ν_0 (*рэлеевское рассеяние*) проявляются новые линии с другими частотами. Это явление, которое обнаружили Ч. Раман в Индии и одновременно с ним Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам в СССР в 1928 г., получило название *комбинационного рассеяния* или *эффекта Рамана*. Смещенные линии называют линиями комбинационного рассеяния ν_r .

Исследования спектров комбинационного рассеяния показали, что разности частот $\nu_0 - \nu_r$ практически совпадают с частотами, соответствующими колебательным квантам молекулы. Так, для двухатомной молекулы $\nu_0 - \nu_r = \nu_k (1 - 2x_k)$. Часто линии комбинационного рассеяния располагаются симметрично по обе стороны рэлеевской линии. При этом линии с частотами, меньшими ν_0 , т. е. линии $\nu_r^c = \nu_0 - \nu_r$ называются *стоксовыми*, а линии с частотами $\nu_r^a = \nu_0 + \nu_r$ — *антистоксовыми*. В процессе комбинационного рассеяния света происходит взаимодействие света с веществом, в результате чего в одном случае за счет энергии кванта $h\nu_0$ возникают колебания молекулы с энергией $h\nu_r$ и рассеянный квант света $h\nu_r^c$, в другом случае происходит взаимодействие первичного кванта $h\nu_0$ с молекулой, совершающей колебания с частотой ν_r , вследствие чего возникает рассеянный квант света с энергией $h\nu_r^a = h\nu_0 + h\nu_r$. Воспользовавшись классическими представлениями, можно сравнительно просто объяснить эффект комбинационного рассеяния. Действительно, под действием электрического вектора падающей световой волны $E = E_0 \sin 2\pi\nu_0 t$ в молекуле возникает индуцированный дипольный момент, который совершает колебания с частотой ν_0 . Эти вынужденные колебания молекулярного диполя и являются причиной обычного рэлеевского рассеяния света. Однако на вынужденные колебания электронов с частотой ν_0 вследствие взаимодействия с ядрами

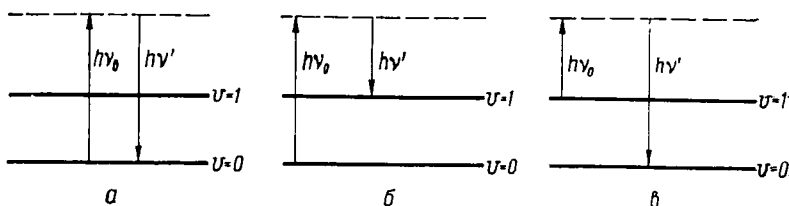


Рис. 9.15

молекулы накладываются колебания этих ядер. Колебания ядер, значительно более медленные, чем колебания электронов, приводят к изменению поляризуемости молекулы, вследствие чего изменяется частота рассеянного света. Так, обозначая поляризуемость молекулы при наличии колебаний через

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin 2\pi\nu_v t, \quad (9.50)$$

где α_0 — поляризуемость молекулы при отсутствии колебаний и α_1 — амплитуда изменения поляризуемости при колебаниях, для индуцированного дипольного момента молекулы получим

$$P = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu_0 t + \alpha_1 E_0 \sin 2\pi\nu_0 t \sin 2\pi\nu_v t,$$

или

$$\begin{aligned} P = & \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu_0 t + \\ & + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t - \\ & - \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t]. \end{aligned} \quad (9.51)$$

Из формулы (9.51) видно, что при изменении поляризуемости молекулы рассеянный свет будет иметь не только частоту ν_0 (релеевское рассеяние), а и комбинационные частоты $\nu_0 + \nu_v$ и $\nu_0 - \nu_v$. Следовательно, согласно классическим представлениям, в спектре рассеянного света каждая линия с частотой ν_0 сопровождается парой линий с частотами $\nu_p = \nu_0 \pm \nu_v$.

Рассмотрим квантово-механическую теорию комбинационного рассеяния. Пусть квант света $h\nu_0$ попадает на молекулу. При этом возможны три случая взаимодействия. Молекула будет рассеивать квант света $h\nu_0$ без изменения энергии в результате «упругого» рассеяния кванта — это обычное рассеяние. Но возможно и «неупругое» рассеяние. Квант $h\nu_0$ отдает часть своей энергии и рассеивается с меньшей частотой. При этом полученная молекулой

энергия переходит в энергию ее колебательного движения, которое является квантованным. Уменьшение энергии рассеянного кванта точно соответствует энергии, необходимой для колебательного перехода данной молекулы. Для случая первого колебательного перехода имеем

$$h\nu_0 + W_{v=0} = h\nu_p + W_{v=1}, \quad (9.52)$$

откуда $\nu_p = \nu_0 - \nu_v$. Возможен, наконец, и третий процесс — «сверхупругое» столкновение кванта с молекулой. Если молекула перед этим находилась в возбужденном колебательном состоянии, например в состоянии $W_{v=1}$, то энергия рассеянного кванта $h\nu_p$ увеличится за счет присоединения энергии колебания молекулы. В этом случае частота рассеянного света будет

$$h\nu_0 + W_{v=1} = h\nu_p + W_{v=0}, \quad (9.53)$$

откуда $\nu_p = \nu_0 + \nu_v$.

Таким образом, мы получили объяснение возникновения стоксовых и антистоксовых частот в спектре комбинационного рассеяния. На рис. 9.15 приведены соответствующие схемы энергетических переходов. Заметим, что обычно комбинационное рассеяние исследуют вне области собственного поглощения молекулы. Падающий квант $h\nu_0$ при этом значительно меньше энергии, необходимой для возбуждения электронной оболочки, и одновременно значительно больше энергии, которая необходима для непосредственного возбуждения колебаний или вращений. Поэтому квант $h\nu_0$ не поглощается молекулой. Действительно, спектры комбинационного рассеяния обычно исследуются для веществ, которые имеют ультрафиолетовые и инфракрасные полосы поглощения при освещении видимым светом. В связи с этим переходы на верхние энергетические

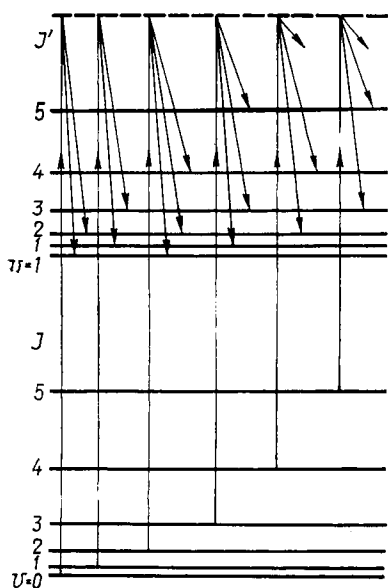


Рис. 9.16

уровни, показанные пунктиром на рис. 9.15, не соответствуют возможным энергетическим состояниям молекулы, а показывают лишь энергию падающего кванта, и поэтому не характеризуют процесс поглощения света.

Рассеяние света не сводится к двум последовательным актам — поглощению и излучению, как в случае флуоресценции, а происходит как один акт и притом практически мгновенно.

В колебательном комбинационном рассеянии двухатомными молекулами сохраняется то же правило отбора, что и для инфракрасного поглощения, а именно: возможны лишь переходы между соседними уровнями $\Delta v = \pm 1$.

Исследования спектров комбинационного рассеяния особенно важны для тех молекул, для которых колебательные (или вращательно-колебательные) переходы запрещены. Это имеет место, например, для симметричных двухатомных молекул H_2 , N_2 , Cl_2 . Для этих молекул не существует инфракрасных спектров, они характеризуются интенсивными линиями комбинационного рассеяния. Для многоатомных молекул в зависимости от их симметрии возможны такие случаи, когда отдельные колебательные частоты не проявляются в инфракрасной области спектра, однако их легко зафиксировать

при исследовании спектров комбинационного рассеяния. Следовательно, спектры комбинационного рассеяния существенно дополняют инфракрасные спектры, облегчая этим анализ термов сложных молекул.

Наряду с линиями комбинационного рассеяния, соответствующими определенным частотам собственных колебаний молекулы, рассеивающей свет, в спектре рассеяния при достаточно большой разрешающей способности спектрального прибора можно обнаружить линии, характеризующие вращательные кванты молекулы. Таким образом, явление комбинационного рассеяния света дает возможность перенести изучение структуры вращательных термов молекулы из далекой инфракрасной в видимую область спектра.

Структура линий комбинационного рассеяния определяется соответствующими правилами отбора для вращательного квантового числа, которое для модели ротатора записывают в виде

$$\Delta J = 0, \pm 2. \quad (9.54)$$

На рис. 9.16 в соответствии с этим правилом отбора показаны возможные (стоксовы) переходы в колебательно-вращательном комбинационном спектре. Воспользовавшись рассмотренной теорией комбинационного рассеяния для колебательных спектров и применив ее к вращательным спектрам комбинационного рассеяния, достаточно легко можно определить вращательную структуру релеевской и стоксовой (антистоксовой) линий в спектре комбинационного рассеяния. Так, для релеевской линии вращательная структура определяется формулой

$$\nu_p = \nu_0 \pm B [J' (J' + 1) - J (J + 1)], \quad (9.55)$$

а для колебательных комбинационных линий (например, стоксовых) вращательную структуру можно описать выражением

$$\nu_p = \nu_0 - \nu_0 \pm B [J' (J' + 1) - J (J + 1)]. \quad (9.56)$$

Учитывая правила отбора (9.54), из (9.55), получим формулу для двух ветвей вращательной полосы:

ветвь S : $\nu_p^a = \nu_0 + 2B(2J + 3)$,

ветвь O : $\nu_p^c = \nu_0 - 2B(2J - 1)$.

Кроме того, образуется линия $\nu_p = \nu_0$, которая соответствует $\Delta J = 0$ (Q -ветвь). В соответствии с приведенными формулами, расстояние между соседними линиями в полосе $\Delta\nu = 4B$ вместо $2B$ в инфракрасном спектре. Для молекул, у которых проекция полного момента количества движения на направление оси отлична от нуля, правила отбора для вращательных спектров комбинационного рассеяния несколько другие, а именно:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2.$$

Поэтому в комбинационном спектре таких молекул кроме ветвей S и O возникают известные нам ветви P и R ($\Delta J = \pm 1$)

$$P: \nu_p^c = \nu_0 - 2B(J + 1),$$

$$R: \nu_p^a = \nu_0 + 2BJ.$$

Благодаря простой методике исследования спектры комбинационного рассеяния имеют ряд преимуществ по сравнению с инфракрасными спектрами. Из спектров комбинационного рассеяния можно найти частоты собственных колебаний молекул и их моменты инерции. Непосредственное определение частот колебаний, неактивных в ИК спектрах, подчеркивает особую важность метода комбинационного рассеяния.

§ 9.3. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ

Как известно, состояние каждого электрона, который входит в состав атома, характеризуется четырьмя квантовыми числами n, l, m_l, m_s . Атомы в целом также характеризуются суммарными значениями орбитального $\vec{L}$ и спинного $\vec{S}$ моментов. Двухатомная молекула (рассмотрим закономерности электронных спектров на примере двухатомных молекул) имеет осевую симметрию, а не шаровую, как в случае изолированного атома. Поэтому в случае молекул не говорят о значении суммар-

ного орбитального момента $\vec{L}$ относительно к оси молекулы. Проекция орбитального момента на ось молекулы, которую обозначают через Λ , имеет определенный физический смысл. Обычно электронное состояние молекулы классифицируют по значениям квантового числа Λ . Подобно тому, как в случае атома состояния с квантовыми числами $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначают буквами $S, P, D, F, \dots$, состояния молекул с квантовыми числами $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ условились обозначать соответственно греческими буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. Таким образом, молекула, проекция орбитального момента которой на линию связи атомов равна нулю, находится в Σ -состоянии. Все электронные уровни с отличным от нуля значением Λ дважды вырождены, т. е. одному и тому же значению энергии соответствуют два состояния с различными знаками проекции орбитального момента на ось молекулы (энергия молекулы не изменяется при изменении направления вращения электронов). Если проекция орбитального момента $\Lambda = 0$, то есть электронная оболочка молекулы находится в состоянии Σ , то вырождение отсутствует. Однако различают положительные и отрицательные электронные функции (см. § 1 этой главы). Их обозначают соответственно Σ^+ и Σ^- .

Если двухатомная молекула состоит из одинаковых атомов, то соответствующие электронные состояния могут быть четными или нечетными.

Рассматривая молекулу водорода, установили, что для энергии связи W_+ имеет место устойчивая связь атомов водорода (см. рис. 9.3). Это электронное состояние описывается термом $^1\Sigma_g^+$, поскольку для него $\Lambda = 0$ и $S = 0$. Состояние молекулы с энергией W_- — неустойчивое, это состояние молекулы H_2 с параллельными спинами описывается термом $^3\Sigma_u^+$.

При переходе молекулы из одного состояния в другое происходит излучение или поглощение. Так как энергия различных электронных состояний отличается на значительную величину, то электронные полосы возникают в видимой и ультрафиолетовой областях спек-

ров. Квантово-механическая теория приводит к таким общим правилам, которые определяют возможные оптические переходы $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$. Возможные переходы: $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$, $u \leftrightarrow g$. Запрещенные переходы: $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$, $g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$. Электронные переходы возникают не только в процессе поглощения или излучения света, но и при столкновениях с другими молекулами, обладающими большой кинетической энергией; такие переходы происходят также в электрическом разряде при столкновении молекулы с электронами. В этих случаях ударного возбуждения приведенные правила отбора не соблюдаются.

9.3.1. Электронно-колебательный спектр

При переходе молекулы из одного электронного состояния в другое одновременно происходит изменение колебательного и вращательного состояний. Полагая, что в первом приближении имеет место аддитивность трех видов энергии, частоты отдельных линий электронного спектра можно описать формулой

$$\nu = (W_{e'} + W_{v'} + W_{J'} - W_e - W_v - W_J)/h = \nu_e + \nu_v + \nu_J. \quad (9.57)$$

Здесь величина ν_v характеризует колебательную, а ν_J — вращательную структуру спектра. Для двухатомной молекулы, учитывая (9.40) и (9.25), имеем

$$\nu_v = \nu'_k(v' + 1/2) - \nu'_k x'_k(v' + 1/2)^2 - \nu_k(v + 1/2) + \nu_k x_k(v + 1/2)^2, \quad (9.58)$$

$$\nu_J = B'J'(J' + 1) - BJ(J + 1) \quad (9.59)$$

(штрихом обозначены величины, относящиеся к верхнему электронному состоянию). Сравнивая выражения (9.58) и (9.59) с аналогичными выражениями (9.40) и (9.25), видим, что первые два имеют разные частоты ν'_k и ν_k и две вращательные постоянные B' и B . Наличие большего числа констант при одинаковом приближении обусловлено тем, что здесь имеем дело с двумя электронными состояниями, которые характеризуются собственными значениями ν_k , x_k , а также своими значениями равнове-

сного расстояния r_0 между атомами, определяющего величину B .

Без учета вращательной энергии можно сравнительно просто выяснить особенности колебательной структуры электронного спектра двухатомной молекулы. Действительно, для линий каждой полосы спектра на основании (9.57) и (9.58) найдем

$$\nu = \nu_e + \nu'_k(v' + 1/2) - \nu'_k x'_k(v' + 1/2)^2 - \nu_k(v + 1/2) + \nu_k x_k(v + 1/2)^2. \quad (9.60)$$

Обозначая каждую частоту, которая характеризует колебательную структуру, индексами $v'u$, можно всю систему полос свести в табл. 9.1. Из этой таблицы видно, что полосы, образующие такую систему, распределяются сериями, которые соответствуют горизонтальным и вертикальным столбцам. Первые получили название *поперечных*, а вторые *продольных серий Деландра*.

Таблица 9.1

$\begin{smallmatrix} v' \\ v \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4	...
0	ν_{00}	ν_{10}	ν_{20}	ν_{30}	ν_{40}	
1	ν_{01}	ν_{11}	ν_{21}	ν_{31}	ν_{41}	
2	ν_{02}	ν_{12}	ν_{22}	ν_{32}	ν_{42}	
3	ν_{03}	ν_{13}	ν_{23}	ν_{33}	ν_{43}	
4	ν_{04}	ν_{14}	ν_{24}	ν_{34}	ν_{44}	
...						

Поперечные серии соответствуют $\nu = \text{const}$ и описываются формулой

$$\nu = \nu_e + \nu'_k(v' + 1/2) - \nu'_k x'_k(v' + 1/2)^2 - \text{const}. \quad (9.61)$$

Из (9.61) вытекает, что поперечная серия определяет собой группу полос, сходящихся к некоторой границе, расположенной в области больших частот. Эта серия возникает при переходах с определенного колебательного уровня v , характеризующего нижнее электрон-

ное состояние, на все возможные колебательные уровни верхнего состояния. Поперечные серии возникают в спектрах поглощения.

Продольные серии, которые описываются формулой

$$\nu = \nu_e + \text{const} - \nu_k(\nu + 1/2) + \nu_k x_k (\nu + 1/2)^2, \quad (9.62)$$

обусловлены переходами с определенного колебательного уровня верхнего электронного состояния молекулы на все возможные колебательные уровни нижнего электронного состояния. Эти серии характерны для спектров излучения, особенно для спектров флуоресценции.

При возбуждении спектров излучения в сложных условиях электрического разряда, а также при температурном возбуждении, серии обычно накладываются и создают сложную картину. Характерной постоянной каждой системы полос является ν_{00} , которая обусловлена переходом $\nu = 0 \leftrightarrow \nu' = 0$ и называется *нулевой полосой*. Как видно из формулы (9.60), отличие значений частоты нулевой линии нулевой полосы и частоты сугубо электронного перехода ν_e обусловлено нулевой колебательной энергией молекулы.

В случае колебательных спектров, как известно, интенсивность полос быстро уменьшается при увеличении $\Delta\nu$. Кроме того, такой спектр отсутствует для молекул, у которых дипольный момент равен нулю. В электронных спектрах колебательные полосы, которые имеют разные значения $\Delta\nu$, мало отличаются по интенсивности, причем они возникают и для молекул, не обладающих дипольным моментом. Это объясняется тем, что вероятность переходов в электронных спектрах определяется изменением переходного момента молекулы, возникающего в результате изменения электронной конфигурации молекулы во время перехода. Поэтому для незапрещенного электронного перехода, вообще говоря, возможны произвольные значения $\Delta\nu$.

Для объяснения распределения интенсивности в сериях Деландра обычно пользуются принципом Франка—Кондона. Франк предположил, что наибольшую интенсивность имеют полосы, обус-

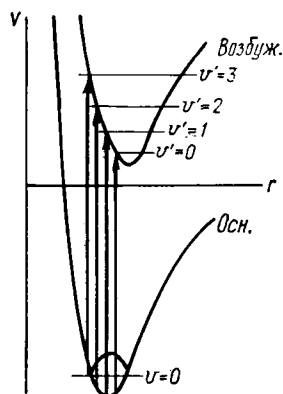


Рис. 9.17

ловленные такими переходами, при которых не изменяются расстояния между ядрами и их импульсы. Такое предположение базируется на том, что при поглощении или излучении света электронные переходы совершаются настолько быстро, что положение и скорость ядер за время перехода не успевают заметно измениться, следовательно, при таких переходах расстояние между ядрами r остается неизменным.

На рис. 9.17 приведены кривые потенциальной энергии двухатомной молекулы в основном и возбужденном состояниях. Возбуждение молекулы, по Франку, совершается при постоянном значении r , то есть происходят переходы, соответствующие вертикальным стрелкам. Пусть после такого перехода потенциальная энергия возбужденной молекулы равна V' . Этой энергии соответствует расстояние между ядрами, которое, вообще говоря, отлично от равновесного расстояния возбужденного электронного состояния r'_0 . Следовательно, положение ядер в момент возбуждения не будет равновесным, и молекула начнет колебаться. Энергия этих колебаний $W_{\nu'}$ равна разности $V' - V'_0$, число ν' , определяющее эту колебательную энергию, вместе с ν нижнего электронного состояния и будет характеризовать полосу, обусловленную этим переходом.

Однако предположение Франка не объясняет причин, которые приводят к возникновению других полос серии $\nu = \text{const}$. Квантово-механическая трактовка принципа Франка, которую дал Кондон, дает возможность понять меха-

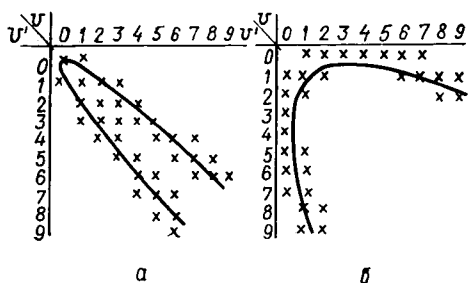


Рис. 9.18

низм возникновения колебательных полос серий Деландра.

В квантовой механике вероятности комбинаций термов $v \leftrightarrow v'$ определяются величиной псевдомомента соответствующего перехода

$$q_{vv'} = \int \psi_v^*(r) q \psi_{v'}(r') dv. \quad (9.63)$$

Функции $\psi_v(r)$ и $\psi_{v'}(r')$ для различных значений v или v' показаны на рис. 3.21 пунктиром. Там же приведены плотности вероятностей (непрерывные линии) для $v = 1, 2, 3, 4$ и 10 . Из рис. 3.21 видно, что колебательные волновые функции имеют заметную величину в некотором интервале значений r . Вследствие этого они перекрываются в интервале Δr , что и приводит согласно (9.63) к возможности перехода с уровня v не только на уровень v' , который расположен выше, но и на соседние уровни, как показано на рис. 9.17. На этом рисунке толщины стрелок соответствуют определенной вероятности перехода, т. е. интенсивности соответствующей полосы. Рис. 9.17 характеризует случай, когда начальным состоянием молекулы является нулевой колебательный уровень ($v = 0$). В этом случае в серии $v = \text{const}$ проявляется один максимум интенсивности. Легко убедиться, что при $v \neq 0$ в поперечных сериях Деландра, как правило, возникают две полосы с максимальной интенсивностью соответственно максимумам функции ψ_v в двух точках поворота ядер (рис. 9.18). Поэтому в этих сериях возникает два максимума интенсивности. Аналогичная картина имеет место и для продольных серий.

Если провести линию через полосы максимальной интенсивности на диаграмме системы полос (табл. 9.1), то

получим параболу, форма которой определяется взаимным расположением кривых потенциальной энергии верхнего и нижнего электронных состояний молекулы. Эту параболу называют параболой Кондона (рис. 9.18).

Распределение интенсивностей, соответствующее параболе Кондона, при излучении будет тогда, когда возбуждено достаточное число колебательных уровней верхнего электронного состояния с примерно одинаковой заселенностью этих уровней. При поглощении такое распределение интенсивностей может проявиться при возбуждении большого количества колебательных уровней нижнего электронного состояния, что возможно при достаточно высокой температуре.

Парабола Кондона будет более узкой, когда потенциальные кривые комбинирующих электронных состояний мало сдвинуты по отношению друг к другу. Заметим, что принцип Франка — Кондона определяет только общий характер распределения интенсивностей в системе полос. Интенсивности отдельных полос при изменении v и v' изменяются неравномерно. Некоторые полосы могут быть аномально слабыми, а другие аномально интенсивными.

9.3.2. Общая характеристика вращательной структуры электронно-колебательных полос

Ранее не учитывали влияния вращательной энергии на частоты электронных переходов и рассматривали лишь изменения этих частот под влиянием колебательной энергии. Рассмотрим вращательную структуру электронно-колебательных полос, обусловленную изменением вращательного состояния для этого перехода.

В уравнении

$$v = v_e + v_v + v_J = v_0 + v_J \quad (9.64)$$

величина $v_0 = v_e + v_v$ постоянна для определенного колебательного перехода, а v_J — переменная, соответствующая различным значениям квантовых чисел верхнего и нижнего вращательных состояний. Все возможные переходы при постоянном значении v_0 образуют вместе одну полосу. Структура этой полосы

определяется изменением вращательной энергии при соответствующих переходах $\Delta W_J = W_{J'} - W_J$, где $W_{J'} = hB'J' \times (J' + 1)$ и $W_J = hBJ(J + 1)$. Таким образом

$$\nu_J = B'J'(J' + 1) - BJ(J + 1). \quad (9.65)$$

Вращательные постоянные B' и B для верхнего и нижнего состояний, как правило, различны и лишь в некоторых случаях приблизительно совпадают. Основное отличие этих состояний определяется изменением равновесного расстояния r_0 между ядрами при переходе молекулы из одного электронного состояния в другое. При электронном возбуждении молекулы r_0 обычно увеличивается. Это приводит к увеличению момента инерции и уменьшению вращательной постоянной. Поэтому обычно $B' < B$. Возможен, в частности, и противоположный случай: $B' > B$. Во время электронных переходов, в общем случае, для вращательного квантового числа J выполняется обычное правило отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (9.66)$$

Учитывая (9.64), (9.65) и (9.66), получим три параболические ветви, которые характеризуют вращательную структуру электронно-колебательных полос, а именно:

R -ветвь ($\Delta J = 1$)

$$\nu = \nu_0 + (B' + B)J + (B' - B)J^2,$$

P -ветвь ($\Delta J = -1$)

$$\nu = \nu_0 - (B' + B)J + (B' - B)J^2, \quad (9.67)$$

Q -ветвь ($\Delta J = 0$)

$$\nu = \nu_0 + (B' - B)J(J + 1).$$

Если ввести целое число m , где для R -ветви, $m = 1, 2, 3, \dots$; для P -ветви, $m = -1, -2, -3, \dots$; для Q -ветви, $m = 1, 2, 3, \dots$, формулы (9.67) принимают следующий вид: для R - и P -ветвей

$$\nu = \nu_0 + (B' + B)m + (B' - B)m^2, \quad (9.68)$$

для Q -ветви

$$\nu = \nu_0 + (B' - B)m(m + 1). \quad (9.69)$$

Напомним, что ν_0 — частота электронно-колебательного перехода, соответствующая $m = 0$ (частота нулевой линии). Вообще говоря, для случая колебательных спектров их вращательная структура определяется также формулой (9.68), поскольку при колебательных переходах возможно некоторое изменение постоянной вращения.

Отличие вращательной структуры электронно-колебательных спектров от вращательной структуры колебательных спектров состоит в том, что величина $B' - B$ в случае электронных спектров может быть достаточно большой ($\approx 10\%$). Поэтому при увеличении m квадратичный член $(B' - B)m^2$ в формуле (9.68) может стать большим по абсолютной величине по сравнению с линейным членом $(B' + B)m$. Это приводит к сгущению линий для одной из ветвей и ее повороту, что удачно иллюстрируется с помощью так называемой диаграммы Фортра. Каждая ветвь согласно (9.68) и (9.69) образует параболу. При этом, если $B' < B$, то для R -ветви знаки линейного и квадратичного членов противоположны, и при некотором m значение частоты достигает максимума, а затем начинает уменьшаться (рис. 9.19). Возникает коротковолновая граница полосы в виде резкого края, в котором происходит сгущение линий — кант полосы. Поэтому эта полоса имеет оттенение в сторону больших длин волн — красное оттенение.

Если $B' > B$, то кант образуется для P -ветви и соответствует длинноволновой границе полосы (рис. 9.19, б). В этом случае происходит оттенение в сторону меньших длин волн — фиолетовое оттенение.

Положение канта можно получить из (9.68), положив $d\nu/dm = 0$, тогда $m_{\text{кант}} = -\frac{B' + B}{2(B' - B)}$. Подставляя это выражение в (9.68), получим расстояние канта от нулевой линии

$$\nu_{\text{кант}} - \nu_0 = -\frac{(B' + B)^2}{4(B' - B)} (R\text{- и } P\text{-ветви}).$$

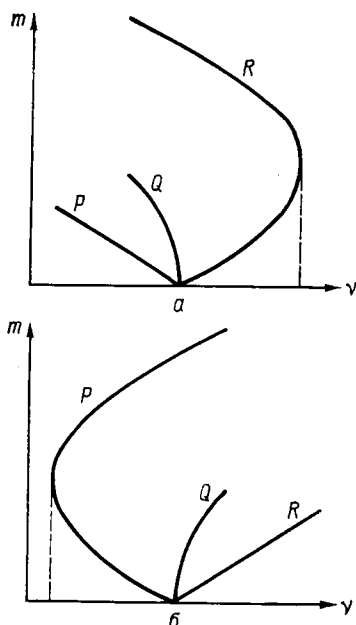


Рис. 9.19

Экспериментально частоту нулевой линии, если полосу не удастся разделить на отдельные компоненты, непосредственно определить невозможно, и поэтому приходится измерять положение канта. Даже тогда, когда не удастся разделить полосу на компоненты и определить вращательную структуру, по оттенению полос в красную или фиолетовую сторону можно судить, реализуется ли случай $B' < B$ или $B' > B$.

Из рис. 9.19 видно, что в полосе вблизи канта происходит наложение линий ветви, которая образует кант. Около нулевой линии при наличии Q -ветви (заметьте, что Q -ветвь возможна для всех переходов, за исключением $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$) при небольшом отклонении B' и B наблюдается сгущение линий этой ветви, что образует второй кант. Из (9.69) и рис. 9.19 вытекает, что оттенение второго канта, как и первого, при $B' < B$ в сторону малых частот (канты для ветвей R и Q) и при $B' > B$ в сторону больших частот (канты для ветвей P и Q).

Заметим, что электронные спектры сложных молекул характеризуются большим числом постоянных и поэтому, естественно, характеризуются более сложной колебательной и вращатель-

ной структурой в сравнении со структурой спектров двухатомных молекул. Лишь в случае симметричных линейных молекул (например, CO_2) вращательная структура близка к структуре полос двухатомных молекул. Из-за сложности структуры анализ электронных спектров сложных молекул проведен лишь для ограниченного количества случаев.

9.3.3. Сплошные спектры и границы схождения полос; диссоциация молекул

Наряду с молекулярными спектрами, имеющими дискретную структуру, часто (особенно в случае сложных молекул) наблюдаются сплошные спектры. Различают две основные причины отсутствия линейчатой структуры в спектре.

Одна из них обусловлена сугубо внешними причинами. Речь идет о расширении спектральных линий, которые возникают при высокой температуре или большом давлении. При повышении давления ширина отдельных вращательных линий может стать больше ширины промежутка между отдельными полосами; тогда будем иметь полностью сплошной спектр. Однако такое превращение дискретного спектра в непрерывный возможно лишь при очень высоких давлениях (температурах), которые не имеют места в обычных условиях. Тем не менее опыт показывает, что сплошные спектры довольно часто возникают и при низких температурах и давлениях. Эти спектры обусловлены внутренними причинами. Такой причиной может быть отсутствие квантования хотя бы для одного из электронных термов молекулы, которые принимают участие в переходах. Следовательно, сплошной спектр возникнет, если одно из комбинирующих состояний будет неустойчивым. Отсутствие дискретных колебательных и вращательных уровней в этом случае обуславливает непрерывный характер спектра. Однако в случае комбинаций устойчивых состояний спектр при определенных условиях также может быть непрерывным. Действительно, взаимное расположение кривых потенциальной энергии, характеризующих комбинирующие состояния молекулы, может быть таким, что для опре-

деленных квантовых переходов потенциальная энергия молекулы будет большей, чем энергия диссоциации D' , то есть $V' - V'_0 \geq D'$, где V'_0 — энергия, соответствующая минимуму кривой потенциальной энергии молекулы в возбужденном состоянии (рис. 9.20). Такое возбужденное состояние не будет устойчивым, и процесс поглощения света должен привести к диссоциации (фото-диссоциации) молекулы, причем избыточная энергия $V' - V'_0 - D'$ перейдет в кинетическую энергию атомов, появляющихся вследствие диссоциации. Если дискретные уровни энергии в области кривой возбужденного состояния, расположенные выше асимптоты $V'_0 + D'$, отсутствуют, то спектр в этом случае будет сплошным.

Опыт показывает, что в ряде случаев непрерывный спектр примыкает к границе схождения полос, представляющих поперечные серии Деландра. На рис. 9.21 дискретная и непрерывная части спектра обусловлены переходами на одну и ту же кривую потенциальной энергии с тем лишь различием, что дискретные полосы возникают при переходах на часть кривой, расположенную ниже асимптоты $V'_0 + D'$ (рис. 9.20, пунктирная линия), а непрерывный спектр — на часть кривой, расположенную выше этой асимптоты. Такой тип спектров наблюдается для молекул Cl_2 , ClO_2 , Br_2 , I_2 , O_2 и др.

Часто в спектре поглощения возникает либо только дискретная часть, либо только непрерывная. Первый случай наблю-

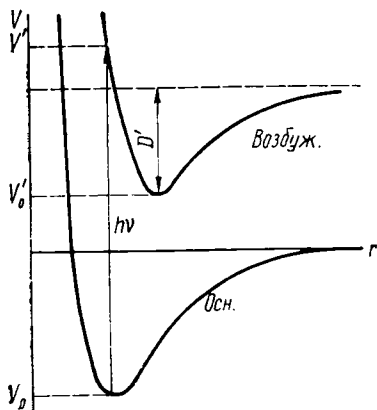


Рис. 9.20



Рис. 9.21

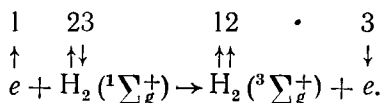
дается, когда равновесные расстояния в основном и возбужденном состояниях молекулы мало отличаются друг от друга, вследствие чего переход молекулы на часть кривой, которая находится выше асимптоты $V'_0 + D'$, имеет малую вероятность.

Если величина r'_0 значительно больше, чем r_0 , то переходы со всех реально возможных уровней v кривой основного состояния (рис. 9.20) попадают на часть кривой возбужденного состояния, расположенную над асимптотой $V'_0 + D'$. Это и приводит к возникновению только непрерывного спектра поглощения. Безусловно, спектр будет также сплошным, когда кривая возбужденного состояния соответствует неустойчивому состоянию молекулы (кривая отталкивания).

Сплошные спектры поглощения наблюдаются для двухатомных молекул типа MeX (X — атом галоида), а также для большого количества более сложных молекул, например N_2O , H_2O , SO_3 , H_2S и т. д. Заметим, что для сложных молекул соотношение между равновесными расстояниями и энергией молекулы значительно сложнее, однако большая часть приведенных рассуждений приближенно применима и к этим молекулам.

Кроме сплошных спектров поглощения часто возникают сплошные спектры излучения. Такими являются спектры температурного свечения молекул галоидов, возникающие в результате рекомбинации атомов. Непрерывный спектр излучения наблюдается также при бомбардировке электронами молекулы H_2 . Этот спектр, занимающий область от 500 до 160 нм и широко используемый для разнообразных экспериментальных исследований, обусловлен переходом молекулы из устойчивого триплетного состояния $^3\Sigma_g^+$, которое возбуждается электронным ударом, в неустойчивое состояние $^3\Sigma_u^+$. Отсутствие непрерывного спектра H_2 при возбуждении светом обусловлено тем, что уровни

Σ_g^+ (основное состояние H_2) и $^3\Sigma_g^+$ не комбинируют между собой (интеркомбинационный запрет — $\Delta S = 0$). При бомбардировке молекул H_2 электронами возможен следующий обмен:



(Вертикальными стрелками показана ориентация спинов свободного электрона и электронов молекулы H_2). Вследствие этого интеркомбинационный запрет снимается и уровень $^3\Sigma_g^+$ может быть возбужден, после чего возникает процесс излучения спектра $^3\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_u^+ + h\nu$. Аналогичные процессы наблюдаются и при возникновении сплошных спектров гелия, ксенона и других газов.

Исследования сплошного спектра и сгущений электронно-колебательных полос позволяют сделать некоторые выводы о процессах диссоциации, а также

определить энергию диссоциации молекул. Отметим, что существует ряд экспериментальных методов (термические, метод ударных волн и др.) для определения энергии химической связи. Кратко остановимся на спектроскопических методах определения энергии диссоциации молекул. Из них наибольшую точность имеет метод, основанный на определении границы схождения полос в спектре поглощения этого газа (поперечные серии Деландра). Из теории молекулярных электронных спектров следует, что граничная частота ν_r , характеризующая границу схождения, связана с энергией возбуждения и энергией диссоциации возбужденной молекулы D' соотношением

$$h\nu_r = h\nu_e + D' = W + D'.$$

С помощью этого выражения можно определить энергию диссоциации возбужденной молекулы с точностью определения величин ν_r и W .

ОСНОВЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В основу классификации твердых тел могут быть положены различные критерии. Один из наиболее важных — состояние твердого тела: кристаллическое или аморфное. Физика твердого тела значительно больше уделяет внимания кристаллическим твердым телам, чем аморфным, строение и свойства которых пока изучены недостаточно.

Кристаллическими называют твердые тела, у которых пространственное расположение атомов (ионов, молекул) повторяется периодически и которые, будучи монокристаллами, ограничены плоскостями, образующими друг с другом вполне определенные углы.

Аморфные тела, как и жидкости, характеризуются лишь ближним порядком, который проявляется в связях с ближайшими соседями. Определенная согласованность в расположении соседних частиц исчезает уже на расстояниях ~ 1 нм. С термодинамической точки зрения аморфное тело всегда находится в некотором неравновесном (метастабильном) состоянии и со временем должно кристаллизироваться. Однако время перехода в равновесное состояние может быть столь большим, что неравновесный характер системы в обычных условиях практически не проявляется, и аморфное тело неограниченно долгое вре-

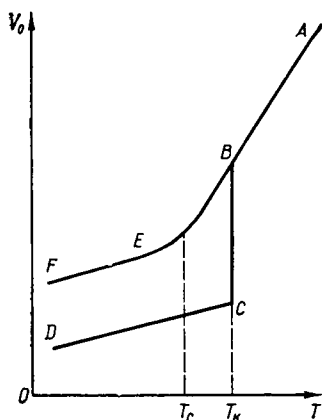


Рис. 10.1

мя является устойчивым. Такая относительно стабильная внутренняя структура характерна для стеклообразного состояния вещества. Вещество в таком особом состоянии часто называют стеклом.

Взаимосвязь между жидким, кристаллическим и стеклообразным состоянием можно показать на диаграмме зависимости удельного объема от температуры (рис. 10.1). Медленное охлаждение жидкости, уменьшение объема, которое характеризует прямая AB , вызывает кристаллизацию, возникающую при температуре T_k с типичным для этого процесса резким изменением объема вещества (BC). Если скорость охлаждения достаточно велика, и в расплаве отсутствуют центры кристаллизации, то кристаллизация при температуре T_k не происходит, и, следовательно, жидкость переохлаждается. В определенном температурном интервале — вблизи T_c — из переохлажденной жидкости может образоваться стекло. Как правило, это имеет место для веществ, расплавы которых характеризуются большой вязкостью. При температуре $T < T_c$ прямая EF зависимости объема от температуры проходит почти параллельно линии CD , которая описывает кристаллическое состояние.

Наличие в кристаллах дальнего порядка в расположении частиц подтверждается результатами исследования дифракции рентгеновских лучей, которая приводит к возникновению четких дифракционных колец. На рентгенограм-

мах стекла или жидкости наблюдаются размытые дифракционные кольца, что обусловлено отсутствием в этих объектах дальнего порядка.

§ 10.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПО ТИПАМ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Силы, связывающие между собой атомы или молекулы в твердых телах, практически электрического происхождения. Роль магнитного взаимодействия, как правило, незначительна. Энергия взаимодействия двух элементарных магнитных диполей составляет величину $V_\mu \sim \mu_0 \times \mu_B^2 r^{-3}$ (μ_B — магнетон Бора, r — расстояние между диполями), а энергия взаимодействия двух элементарных зарядов e — величину $V \sim e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Реальные расстояния между атомами кристалла $r > 10^{-8}$ см, следовательно, $V_\mu/V < 10^{-4}$, т. е. магнитное взаимодействие действительно проявляется слабо. Однако если твердые тела состоят из нейтральных частиц, которые имеют магнитные моменты, как например молекулярные кристаллы O_2 и NO , то относительная доля магнитного взаимодействия оказывается достаточно существенной.

По типам связи кристаллы делятся на 5 классов. Такая классификация условна, поскольку не всегда удается четко определить преобладающий тип связи в кристаллах. Вследствие этого много веществ, например Bi , As , Sb и др., трудно отнести к тому или иному типу. Каждый тип связи характеризуется определенным распределением электронов в атомах или молекулах. Поэтому классификацию по типам связи можно рассматривать как выделение некоторых предельных распределений электронов, которые качественно отличны друг от друга. Рассмотрим каждый тип связи отдельно.

10.1.1. Ионные кристаллы

Ионная связь обусловлена кулоновским притяжением противоположно заряженных ионов. Атомы металлов легко теряют свои внешние электроны, а атомы неметаллических элементов, как правило, стремятся присоединить дополнительные электроны. Таким обра-

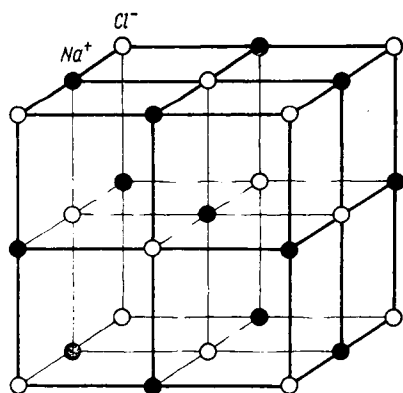


Рис. 10.2

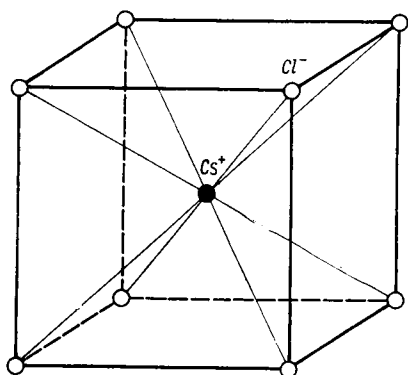


Рис. 10.3

зом, возникают стабильные анионы и катионы, которые при сближении в основном сохраняют свои электронные структуры. Электронные оболочки стабильных ионов подобны электронным оболочкам инертных газов, например, ионы Li^+ и F^- имеют такие же электронные конфигурации, как и атомы He и Ne , ионы Na^+ и Cl^- — как Ne и Ar соответственно.

Поскольку для замкнутых электронных оболочек характерной является сферическая симметрия распределения заряда, то и для ионов ионного кристалла следует ожидать, по крайней мере приближенно, такой же симметрии. В связи с этим взаимодействие между ионами кристалла в первом приближении можем рассматривать как электростатическое взаимодействие между сферически симметричными зарядами. Естественно, что ионы в кристалле расположены так, что кулоновское притяже-

ние между ионами противоположных знаков является более сильным, чем кулоновское отталкивание между ионами одинакового знака. Расположение атомов в кристалле хлористого натрия показано на рис. 10.2. Пространственная решетка этого кристалла — кубическая гранецентрированная. В узлах решетки расположены один ион Na^+ или Cl^- , каждый из которых окружен шестью ближайшими ионами противоположного знака.

Кроме хлористого, бромистого, иодистого цезия, все галогениды щелочных металлов кристаллизуются в решетке хлористого натрия. Бромистый и иодистый цезий (а при высоких давлениях хлористый, бромистый, иодистый рубидий) кристаллизуются в решетке хлористого цезия (рис. 10.3).

Для большинства ионных кристаллов расстояния между центрами соседних ионов с точностью до 1—3 % совпадают с суммой радиусов отдельных изолированных ионов. Это говорит о плотной упаковке атомов в кристалле.

Вследствие сферической симметрии электронных конфигураций взаимодействие иона с другими ионами не зависит от направления. При этом можем пренебречь поляризацией иона в поле других ионов, поскольку в большинстве случаев силы притяжения, обусловленные этой поляризацией, очень слабы по сравнению с кулоновским притяжением или отталкиванием. Поэтому потенциальную энергию двух ионов можем записать в таком виде:

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Be^2}{r_{ij}^n},$$

где q_i и q_j — заряды ионов, r_{ij} — расстояние между ионами. Второй член этой формулы характеризует энергию специфических сил отталкивания (см. § 9.1), которые быстро уменьшаются при увеличении r . Силы отталкивания противодействуют силам кулоновского притяжения между положительным и отрицательным ионами и приводят к установлению равновесия при некотором конечном значении междядерного расстояния. Потенциальную энергию ионного кристалла со структурой, например NaCl , получим, определив сумму

от V_{ij} по всем парам ионов в кристаллах. При этом все межионные расстояния определяют через минимальное расстояние R между ионами. Тогда потенциальную энергию кристалла в расчете на одну молекулу запишем в следующем виде:

$$V_{ij} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{B'e^2}{R^n}, \quad (10.1)$$

где α — постоянная Маделунга. Для изолированной молекулы NaCl $\alpha = 1$, тогда как для кристалла NaCl с тем же межионным расстоянием $\alpha = 1,75$. Следовательно, энергия «молекулы» кристалла почти в два раза больше.

Постоянная Маделунга определяется структурой кристаллической решетки и в теории ионных кристаллов является существенным параметром. Формально α —

это коэффициент при члене $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$, который характеризует кулоновскую энергию взаимодействия произвольно выбранного иона со всеми другими ионами кристалла. Энергия кулоновского взаимодействия кристалла в целом будет равна $N \frac{\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0 R}$, где N — число ионов, при этом следует иметь в виду, что при вычислении полной энергии решетки каждая взаимодействующая пара должна учитываться только один раз. Таким образом, величина $\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ — это кулоновская энергия одной пары ионов или одной молекулы.

Если в формуле (10.1) пренебречь вторым членом, то рассчитанная потенциальная энергия притяжения будет примерно на 10 % больше экспериментально полученного значения (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Кристалл	$V_{\text{расч. кул.}}$ кДж/моль	$W_{\text{эксп. полн.}}$ кДж/моль
NaCl	862	766
NaBr	816	724
NaI	752	695
KCl	775	686

Эти данные показывают, что полная энергия взаимодействия почти полно-

стью обусловлена кулоновским взаимодействием. Из них можем определить показатель n . Действительно, в состоянии равновесия $dV/dR = 0$, и поэтому

$$\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} = \frac{nB'e^2}{R_0^{n+1}}.$$

Воспользовавшись этим соотношением, исключим постоянную B' из (10.1), тогда энергия кристаллической решетки в состоянии равновесия будет

$$V_0 = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} (1 - 1/n).$$

Теория согласуется с экспериментом, если считать, что $n = 10$. Показатель n можно оценить также из данных по сжимаемости кристалла, которая зависит от $\frac{d^2V}{dR^2}$. Оказывается, что для большинства кристаллов n имеет величину, близкую к 9.

10.1.2. Валентные кристаллы

Ковалентная (атомная, гомеоплярная) связь возникает между одинаковыми атомами как результат квантово-механического взаимодействия, которое называют обменным. Обменное взаимодействие, как сугубо квантовый эффект, полностью исчезает при переходе к классической механике. Само название этого явления, как было указано в § 9.1, обусловлено классическим представлением о силах, возникающих в результате непрерывного обмена валентными электронами взаимодействующих атомов. Типичными примерами вещества с ковалентной связью являются алмаз, карбид кремния, кремний, германий и др.

Важной особенностью обменных сил является их резкая зависимость от направления спинов электронов, которые образуют связь. Связь будет сильной, когда спины антипараллельны. С этим связана резкая пространственная направленность ковалентной связи.

В кристаллах C, Si, Ge и некоторых других каждый атом расположен в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены четыре наиболее близких к нему атома. Элементы V, VI, VII групп имеют кристаллическую структуру более низкой симметрии.

В лучшем случае это ромбоэдрическая сингония (Sb, Bi); обычно это ромбическая или моноклинная (S), или даже триклинная сингония. Тоже самое можно было бы сказать о элементах I, II и III группы. Однако в этом случае валентные электроны слабо связаны с атомами, и структура кристаллов этих элементов не зависит от их валентности. Как правило, для них характерны достаточно симметричные структуры с металлическим типом связи.

10.1.3. Металлическая связь

Металлы образуются из атомов, валентные электроны которых легко отделяются. При образовании твердого тела электроны легко переходят от одного атома к другому, образуя подвижную среду, которая смещается под действием внешних электрических полей. Металл можно представить как решетку из положительных ионов, погруженную в электронную жидкость. Высокая электропроводность металлических тел объясняется наличием свободных электронов. Наличием свободных электронов в металле объясняется также характерный металлический блеск, высокая теплопроводность и другие свойства.

У некоторых металлов, в частности у щелочных, взаимодействие ионных остовов с электронами проводимости обуславливает энергию связи. Энергия связи щелочных металлов значительно меньше энергии связи щелочногалогидных кристаллов. Это объясняется тем, что связь, обусловленная свободными электронами, слабая. У некоторых металлов, например у переходных (Fe, W), важную роль играет ковалентная связь, которая реализуется электронами незаполненных внутренних оболочек. Вследствие этого у вольфрама энергия связи ~ 880 кДж/моль, что в несколько раз больше типичной металлической энергии связи.

Большинство металлов кристаллизуются в объемно- и гранецентрированную кубические решетки, а также в решетки с гексагональной плотной упаковкой. Кристалл лития, например, состоит из атомов лития, которые расположены в углах объемно-центрированной куби-

ческой решетки. Каждый атом имеет 8 ближайших соседей, расположенных в вершинах куба.

10.1.4. Молекулярные кристаллы

Молекулярные кристаллы состоят из нейтральных атомов или молекул. Для них характерна малая энергия взаимодействия между частицами (молекулами или атомами), образующими твердое тело. Если структурными частицами кристалла являются атомы, то энергия межатомного взаимодействия будет значительно меньше, чем энергия связи электронов в атоме. Если же имеем молекулярный кристалл в полном понимании этого слова, т. е. структурными элементами его являются молекулы, то энергия межмолекулярного взаимодействия должна быть значительно меньше, чем энергия связи атомов в молекуле.

Молекулярные кристаллы наиболее распространены среди ряда органических соединений: метан, бензол, нафталин, антрацен, фенолы, углекислые соли металлов типа кальцитов — CaCO_3 , MgCO_3 , и др. Образуют их и некоторые другие вещества, например H_2 , N_2 , O_2 , галоиды (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), S, Se, CO, NO, HCl и др. К молекулярным кристаллам относятся также структуры из атомов инертных газов, которые существуют при низких температурах: Ar (≤ 84 K), Kr (≤ 117 K) Xe (≤ 161 K).

Молекулярные кристаллы слабо проводят электрический ток. Большинство из них является диэлектриками, но некоторые органические соединения имеют полупроводниковые свойства. Почти все молекулярные кристаллы диамагнитные, так как состоят из насыщенных молекул, которые не обладают результирующим магнитным моментом. Исключением являются, например, кристаллы O_2 , NO, NO_2 и ClO_2 .

Связь между атомами в молекулярных кристаллах осуществляется слабыми электростатическими силами, обусловленными взаимной поляризацией. Эти силы называются силами Ван дер Ваальса, хотя современное понимание их природы имеет мало общего с той упрощенной мо-

делью межмолекулярных сил, которая позволила Ван дер Ваальсу получить уравнение состояния реальных газов.

Различают несколько типов сил Ван дер Ваальса: ориентационные, деформационные и дисперсионные. Ориентационные силы возникают между полярными молекулами: две молекулы — два диполя — оказывают друг на друга ориентирующее воздействие, поскольку их разноименные полюсы притягиваются, а одноименные отталкиваются. Деформационные силы возникают между полярной и неполярной молекулой: электронная оболочка неполярной молекулы в поле молекулы-диполя деформируется, вследствие чего возникает наведенный дипольный момент. Дисперсионные силы объясняют взаимодействие неполярных молекул; наглядного классического объяснения эти силы не имеют. Их возникновение можно объяснить взаимодействием «мгновенных диполей», образующихся в молекулах в процессе движения электронов.

Энергия связи частиц в молекулярных кристаллах на 1—2 порядка меньше, чем в кристаллах других типов. Этим объясняется ряд специфических свойств молекулярных кристаллов: малая твердость, большая сжимаемость, большие коэффициенты теплового расширения, низкие температуры плавления и испарения.

Теплота сублимации типичных молекулярных кристаллов ~ 1 кДж/моль, что почти на порядок меньше энергии диссоциации отдельных молекул.

10.1.5. Кристаллы с водородными связями

В конце XIX в. химики обратили внимание на то, что определяемое экспериментально значение молекулярной массы веществ, которые содержат гидроксильные группы OH, значительно больше, чем значение, полученное на основании соответствующих химических формул данного соединения. Это свидетельствует о наличии сильной ассоциации молекул. Было сделано предположение, что атом H в определенных условиях способен присоединять два атома O,

которые входят в две разные молекулы. В результате возникает устойчивый комплекс и молекулярная масса как бы увеличивается, так как в эксперименте имеем дело не с отдельными молекулами, а с их ассоциатами.

Межмолекулярную связь, обусловленную гидроксильными группами OH (гидроксильная связь), схематически изображают так: $O - H \dots O$. Она является частным случаем водородной связи. Кроме кислорода, с помощью водородной связи эффективно связываются азот и фтор. Например, благодаря водородной связи фтористоводородная кислота образует полимеры $(H - F)_n$. Здесь каждый атом H притягивается одновременно двумя атомами F: $H - F \dots$
 $\dots H - F \dots H - F \dots$ Таким образом, атом H создает между двумя атомами кислорода, фтора и др. специфическую связь, откуда и возник термин «водородная связь» или «водородный мостик». Рентгенографическим анализом установлено, что водородный мостик, как правило, прямолинейный. Три атома, принимающие участие в водородной связи, по возможности располагаются на прямой, к тому же молекулы в кристалле располагаются таким образом, чтобы образовалось как можно больше водородных связей. Эти два фактора часто определяют структуру молекулярных кристаллов, хотя она и не является компактной. Типичным примером кристалла с преобладающей водородной связью является кристалл льда. Наличие водородных связей приводит к уменьшению плотности льда по сравнению с плотностью воды. Когда лед тает, часть водородных связей разрывается, и плотность увеличивается.

Энергия водородных связей невелика. Ее значение можно оценить, исходя из теплоты испарения вещества, у которого преимущественной межмолекулярной связью является водородная. Так, для воды молекулярная теплота испарения равна 43,5 кДж/моль. Эту величину необходимо разделить на два, ибо каждая молекула воды связана с другими двумя водородными мостиками. Таким образом, энергия разрыва одного из них порядка 22 кДж/моль.

При изучении свойств кристаллов базируются на понятии о кристаллической решетке — пространственно периодическом расположении атомов, ионов, молекул в идеальном кристалле. Причем обычно исследуются монокристаллы бесконечных размеров, чтобы исключить влияние поверхности. Наименьшая часть кристалла, пространственным повторением которой образуется весь кристалл, называется *элементарной ячейкой*, в состав которой может входить одна или несколько молекул (атомов или ионов).

Очевидным условием симметрии таких кристаллов является их периодическая структура или *трансляционная симметрия*. Последняя проявляется в том, что каждой точке одной элементарной ячейки можно сопоставить эквивалентную точку другой элементарной ячейки.

Положения таких элементарных точек в кристалле принято характеризовать *векторами решетки* $\vec{n} = \sum_{i=1}^3 \vec{a}_i n_i$ (n_i —

целые числа, равные $0, \pm 1, \pm 2, \dots$), которые представляют собой комбинацию трех некопланарных векторов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, называемых векторами основных трансляций. Совокупность всех векторов решетки образует пространственную решетку или *решетку Браве*. Параллелепипед, построенный на векторах $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, концы которых определяют положение узловых точек в решетке, называют *примитивной ячейкой кристалла*.

Заметим, что одной и той же пространственной решетке можно сопоставить разные векторы основных трансляций (рис. 10.4). Выбор элементарной ячейки

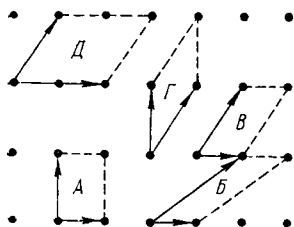


Рис. 10.4

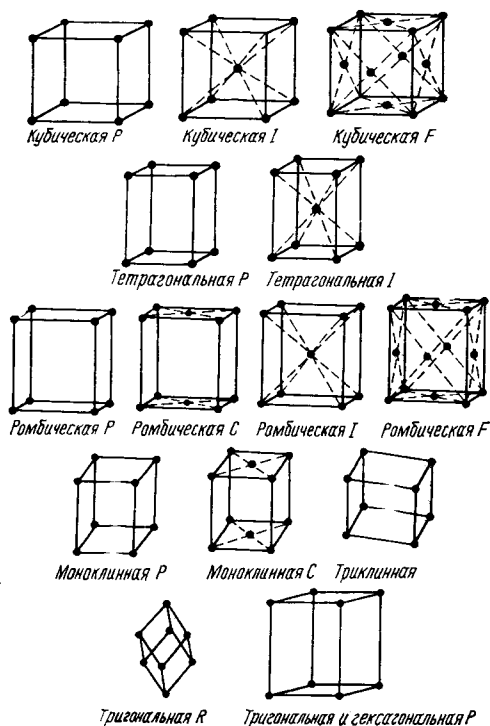


Рис. 10.5

в кристалле также неоднозначен. Несколько способов выбора элементарной ячейки для прямоугольной двумерной решетки представлены на рис. 10.4. Ячейки *A, B, C, D* — примитивные. Ячейка *E* — не примитивная.

Исходя из свойств симметрии, различают решетки: 1) *простые*, у которых узлы расположены в вершинах параллелепипеда; 2) *базоцентрированные*, у которых узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах двух противоположных граней; 3) *объемноцентрированные* — узлы расположены в вершинах и в центре параллелепипеда; 4) *гранецентрированные* — узлы расположены в вершинах и в центрах всех граней параллелепипеда.

Не рассматривая операции симметрии, что выходит за рамки настоящей книги, кратко остановимся на описании трехмерных кристаллических систем.

Наиболее общим случаем решетки в трехмерном пространстве является триклинная решетка, которая может быть представлена простейшей примитивной ячейкой в виде параллелепипеда

со сторонами a, b, c и углами α (между a и b), β (между b и c) и γ (между c и a).

В случае триклинной решетки все углы параллелепипеда отличны от 90° , а стороны a, b, c имеют различную длину. При выполнении некоторых специальных соотношений между сторонами и углами ячейки получается еще тринадцать особых типов решеток, таким образом, всего существует 14 типов трехмерных решеток (решеток Бравэ), которые показаны на рис. 10.5. Одни из них представлены примитивными ячейками, другие — непримитивными, с целью более заметно выразить симметрию решетки. Из табл. 10.2 видно, как можно эти решетки разделить на 7 кристаллических систем (сингоний).

элементарную ячейку кристалла, обладающей симметрией решетки Бравэ. Эта элементарная ячейка называется *симметричной*, или *элементарной ячейкой Вигнера—Зейтца*. Она представляет собой объем кристалла, ограниченный плоскостями, которые делят пополам и перпендикулярны линиям, соединяющим один узел решетки со всеми близлежащими. На рис. 10.6 изображена ячейка Вигнера—Зейтца (a) и примитивная ячейка (b) в двумерной гексагональной решетке. Можно убедиться, что объемы всех примитивных ячеек и ячейки Вигнера—Зейтца одинаковы.

Заметим, что в кристаллографии часто пользуются другим определением элементарной ячейки кристалла, при кото-

Таблица 10.2

Семь трехмерных кристаллических систем и четырнадцать решеток Бравэ

Система	Характеристики общепринятой элементарной ячейки. Размеры и углы	Решетки Бравэ в данной системе
Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P (примитивная)
Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P (примитивная) C (базоцентрированная)
Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P (примитивная) C (базоцентрированная) I (объемноцентрированная) F (гранецентрированная)
Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P (примитивная) I (объемноцентрированная)
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P (примитивная или простая кубическая) I (объемноцентрированная) F (гранецентрированная)
Тригональная или ромбоэдрическая	$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R (ромбоэдрическая примитивная)
Гексагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P (примитивная ромбоэдрическая)

Симметрия примитивной ячейки часто не полностью отражает симметрию решетки Бравэ. Однако можно построить

ром основное внимание обращается на отражение свойств симметрии. Здесь элементарную ячейку определяют как

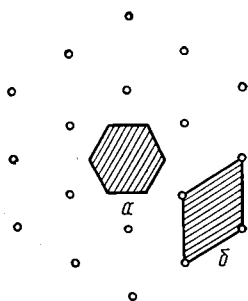


Рис. 10.6

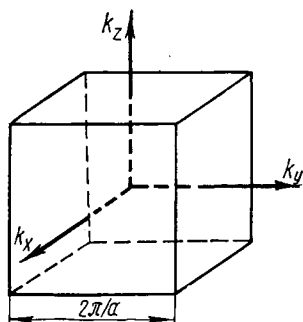


Рис. 10.7

наименьший объем, ограниченный векторами основных трансляций и обладающий симметрией данного кристалла. Такую элементарную ячейку обычно называют *кристаллографической*.

Рассматривая периодическую структуру кристаллов, целесообразно ввести понятие абстрактного обратного пространства волновых векторов $\vec{k}$ и *обратной решетки*. Волновые векторы $\vec{k}$ -пространства имеют размерность обратной длины, так как обратная решетка в $\vec{k}$ -пространстве для идеального монокристалла представляет собой бесконечное трехмерное распределение точек, расстояния между которыми обратно пропорциональны расстояниям между плоскостями в прямой решетке. Совокупность точек обратной решетки определяется векторами обратной решетки $\vec{q} = \sum_{i=1}^3 q_i \vec{b}_i$, где q_i — целые числа $0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $\vec{b}_i$ — элементарные векторы обратной решетки, связанные с векторами

$\vec{a}_i$ основных трансляций в прямой решетке с помощью равенств

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_2, \vec{a}_3], \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_3, \vec{a}_1], \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_1, \vec{a}_2],$$

где $v = \vec{a}_1 [\vec{a}_2, \vec{a}_3]$ — объем элементарной ячейки прямой решетки.

Элементарные векторы $\vec{b}_i$ обратной решетки образуют параллелепипед основной ячейки обратной решетки. Его объем

$$\vec{b}_1 [\vec{b}_2, \vec{b}_3] = (2\pi)^3/v.$$

Заметим, что параллелепипед основной ячейки обратной решетки так же, как и примитивная ячейка основной решетки, не всегда отражает свойства симметрии решетки монокристалла. Поэтому вместо него выбирают ячейку в виде многогранника, грани которого являются плоскостями, проходящими через середины линий (перпендикулярно к ним), соединяющих точку $\vec{k} = 0$ с ближайшими узлами обратной решетки. Такая ячейка называется *первой зоной Бриллюэна* или *зоной Бриллюэна*.

В качестве примера приведем зону Бриллюэна для кубической решетки. Простая кубическая решетка описывается векторами основных трансляций $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z$ ($|\vec{a}_x| = |\vec{a}_y| = |\vec{a}_z|$). Обратная решетка характеризуется элементарными векторами

$$\vec{b}_x = \frac{2\pi}{a^2} \vec{a}_x, \quad \vec{b}_y = \frac{2\pi}{a^2} \vec{a}_y, \quad \vec{b}_z = \frac{2\pi}{a^2} \vec{a}_z.$$

Следовательно, зона Бриллюэна представляет собой куб с ребром $2\pi/a$ (рис. 10.7).

§ 10.3. ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Известно, что нулевая и тепловая энергия твердого тела связана с непрерывными сложными колебаниями атомов. Под воздействием внешнего возмущения возникает дополнительное движение. В области упругих деформаций можно считать, что при наличии нескольких возмущений выполняется принцип суперпозиции.

Для получения дисперсионного соотношения между частотой и длиной волны рассматривают уравнение движения при смещении атомов из положения равновесия с учетом возвращающих сил, действующих на этот атом. При классическом рассмотрении волна, удовлетворяющая такому дисперсионному соотношению, может иметь произвольное значение амплитуды. Квантовое рассмотрение колебаний решетки, так же как и для квантов электромагнитного излучения, приводит к необходимости введения понятия кванта поля решеточных колебаний — *фонона*. Распространение волны смещений в кристалле следует рассматривать как движение одного или многих фононов. Причем каждый фонон переносит определенную энергию и импульс.

Одной из важных характеристик твердого тела является его теплоемкость и ее зависимость от температуры. Рассматривая кристалл, состоящий из N атомов, как совокупность $3N$ независимых гармонических осцилляторов с энергией $k_0 T$, в классической физике получено значение для молярной теплоемкости при постоянном объеме $C_V = 3R \cong \cong 6 \text{ кал } \text{K}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, что является известным законом Дюлонга и Пти.

Однако элементарная проверка этого закона в широком температурном интервале показала существенное несоответствие теории с экспериментом, особенно в области низких температур, что потребовало учета квантовой природы колебаний решетки. Это различие существенно для частот, соответствующих энергии фононов $h\nu \geq k_0 T^*$, т. е. корпускулярный аспект приобретает значение, начиная с некоторой пороговой частоты $\nu_{\text{пор}} = k_0 T/h$.

10.3.1. Колебания решетки

Для анализа энергетического спектра колебаний кристаллической решетки воспользуемся модельными представлениями. Вначале рассмотрим одномерную задачу распространения плоской монохроматической волны в одномерном кристалле (линии) с плотностью

массы ρ , распространяющуюся вдоль оси x . Пусть сила F в точке x в соответствии с законом Гука пропорциональна напряжению $\frac{\partial U}{\partial x}$, где $U(x, t)$ характеризует смещение точки x из положения равновесия:

$$F = c \frac{\partial U}{\partial x}.$$

Полная сила, действующая на элемент линии Δx , принимает вид

$$F(x + \Delta x) - F(x) = c \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \Delta x.$$

Следовательно, уравнение движения запишем так:

$$c \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \rho \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}. \quad (10.2)$$

Решение будем искать в виде $\exp[i \times (\omega t \pm kx)]$. Тогда

$$U = U_0 \exp[i(\omega t \pm kx)], \quad k = \omega/v_s, \\ v_s = \sqrt{c/\rho}. \quad (10.3)$$

Следовательно, в однородной линии могут существовать волны с фазовой скоростью $v_s = \sqrt{c/\rho}$. Дисперсионное уравнение имеет вид $\omega = kv_s$. Поскольку v_s — постоянная, дисперсия в линии отсутствует.

Общим решением (10.2) является суперпозиция частных решений

$$U(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} U(\omega) \exp\left[i\omega\left(t - \frac{x}{v_s}\right)\right] d\omega.$$

В отличие от идеальной упругой среды (линии), в которой возможно бесконечное число колебаний, в кристаллической решетке, состоящей из дискретных атомов и имеющей конечные размеры, число различных колебаний ограничено.

Рассмотрим цепочку частиц с массами M , расположенных на расстоянии a друг от друга и соединенных невесомыми пружинами с коэффициентом упругости β (рис. 10.8). Если обозначить смещение n -го атома из положения равновесия через q_n , то уравнение движения n -го атома примет вид

$$M\ddot{q}_n = \beta(q_{n+1} - q_n) - \beta(q_n - q_{n-1}) = \\ = \beta(q_{n+1} + q_{n-1} - 2q_n). \quad (10.4)$$

* В 10 главе k_0 — постоянная Больцмана.

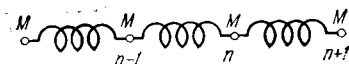


Рис. 10.8

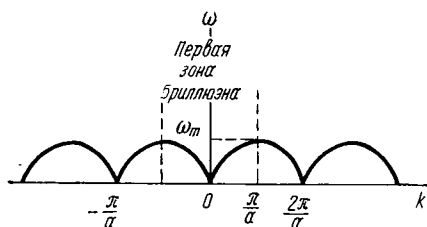


Рис. 10.9

По аналогии с однородной линией считаем, что основное гармоническое решение представляет собой волну с эффективной постоянной распространения, соответствующей фазовому сдвигу ka между синусоидальными колебаниями двух соседних частиц

$$q_{k,n} = \xi_k \exp[i(\omega t + kna)]. \quad (10.5)$$

Подставив это выражение в формулу (10.4), получим

$$\begin{aligned} -\omega^2 M &= \beta (e^{ika} + e^{-ika} - 2) = \\ &= \beta (e^{ika/2} - e^{-ika/2})^2. \end{aligned}$$

Поскольку фазовая скорость волны (10.5) равна ω/k , можно рассматривать волны, распространяющиеся в положительном и отрицательном направлениях, считая ω положительной величиной и придавая постоянной распространения k положительные и отрицательные значения. При этом дисперсионное уравнение примет вид

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{4\beta/M} |\sin(ka/2)| = \sqrt{\beta/M} \times \\ &\times \sqrt{2(1 - \cos ka)}. \end{aligned} \quad (10.6)$$

Графически эта зависимость представлена на рис. 10.9.

Если взять $q_{k,n}$ для одной волны и увеличить k на $2\pi l/a$, где l — целое число, то из уравнения (10.6) получим

$$\omega(k + 2\pi l/a) = \omega(k).$$

Воспользовавшись последним равенством, с помощью (10.5) получим

$$\begin{aligned} q_{(k+2\pi l/a), n} &= \xi_k \exp[i(\omega t + kna)] \times \\ &\times \exp(i2\pi nl) = \xi_k \exp[i(\omega t + kna)] = \\ &= q_{k,n}. \end{aligned}$$

Так что всем возможным волнам соответствуют значения k в интервале $2\pi/a$. Обычно принимают $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ (см. рис. 10.9). Этот интервал, как мы уже знаем, называется первой зоной Бриллюэна. Для кубической решетки при $a = b = c$, например, первая зона Бриллюэна соответствует области $-\pi/a \leq k_x, k_y, k_z \leq \pi/a$ в k -пространстве. Фазовая скорость при $ka \ll 1$ запишется выражением

$$v_s = \sqrt{\beta/M} a. \quad (10.7)$$

Заметим, что эта величина совпадает с фазовой скоростью v_s для однородной линии, если заменить β на M/a и C на βa . Условие $ka \ll 1$ означает, что длина акустической волны $\lambda = 2\pi/k$ на много больше расстояния между атомами a , поэтому при исследовании волновых процессов цепочку, состоящую из отдельных частиц, можно рассматривать как однородную линию.

Запишем выражение для групповой скорости

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\beta/M} a \cos(ka/2).$$

Из этого равенства видно, что на краях первой зоны Бриллюэна ($ka = \pm \pi$) $v_g = 0$. Заметим, что наличие частоты отсечки и равенство нулю групповой скорости, когда сдвиг фаз на период (в нашем случае ka) равен π радиан, является общим свойством всех периодических абсолютно упругих структур.

Существенное различие между однородной линией и дискретной цепочкой частиц состоит в том, что в последней существует верхний предел по частоте, равной в соответствии с (10.6) $\omega_m = 2\sqrt{\beta/M}$. Оценим численное значение этой частоты для типичных твердых тел. Из (10.7) следует, что эта частота равна $2v_s/a$. Принимая значение для $v_s = 3 \times 10^3$ м/с и $a = 3 \cdot 10^{-10}$ м, получим $\nu_m = \omega_m/2\pi \approx 3 \cdot 10^{12}$ Гц, что соответствует длине электромагнитной волны 0,1 мм. Следовательно, если в акустических экспериментах использовать частоты микроволнового диапазона, то еще будет выполняться условие отсутствия дисперсии $ka \ll 1$.

Частное решение (10.5) называется акустической модой. Число независимых

мод дискретной цепочки должно быть равным числу частиц в цепочке. Разрешенные значения можно определить, рассматривая граничные условия, например, в виде условия, что в цепочке, состоящей из N атомов, первый и последний закреплены. Полное движение n -го атома можно записать в соответствии с (10.5) в виде

$$q_n(t) = \sum \xi_k \exp [i(\omega t - kna)].$$

Периодическое граничное условие $q_{n+N} = q_n$ удовлетворяется при $k = 2m\pi/Na$, где m — целое число. Таким образом, расстояние между соседними модами в k -пространстве одинаково и равно $\Delta k = 2\pi/Na$. Поскольку изменение k ограничено первой зоной Бриллюэна $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$, то полное число мод $2\pi/\Delta k = N$, что и следовало ожидать.

Известно, что решетки большинства кристаллов содержат различные атомы. Например, в случае кристалла NaCl имеет место решетка, в которой соседние узлы заняты поочередно ионами Na^+ и Cl^- . Оказывается, что в спектре колебаний кристаллов с базисом, состоящим из двух и более атомов, появляются дополнительные характерные особенности. Для их выяснения рассмотрим цепочку, в которой каждый атом массы M расположен рядом с атомами массы m . Пусть M -атомы занимают нечетные узлы решетки, а m -атомы — четные.

Воспользовавшись предыдущими обозначениями, можно записать уравнения движения двух соседних атомов

$$\begin{aligned} m\ddot{q}_{2n} &= \beta(q_{2n+1} + q_{2n-1} - 2q_{2n}), \\ M\ddot{q}_{2n+1} &= \beta(q_{2n+2} + q_{2n} - 2q_{2n+1}). \end{aligned} \quad (10.8)$$

Решения этих уравнений представлены в виде

$$\begin{aligned} q_{2n,k} &= \xi_k \exp [i(\omega t + 2nka)], \\ q_{2n+1,k} &= \eta_k \exp \{i[\omega t + (2n+1)ka]\}. \end{aligned} \quad (10.9)$$

Подставив формулы (10.9) в (10.8), получим

$$\begin{aligned} -\omega^2 m \xi_k &= \beta \eta_k (e^{ika} + e^{-ika}) - 2\beta \xi_k, \\ -\omega^2 M \eta_k &= \beta \xi_k (e^{ika} + e^{-ika}) - 2\beta \eta_k. \end{aligned} \quad (10.10)$$

Характеристическое уравнение, обеспечивающее нетривиальное решение для ξ и η ,

$$(2\beta - m\omega^2)(2\beta - M\omega^2) - 4\beta^2 \cos^2(ka) = 0$$

определяет

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka)}{Mm}}. \quad (10.11)$$

Анализ последнего уравнения показывает, что каждому k соответствуют две частоты. При $ka \ll 1$ с точностью до первого порядка по ka имеем

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \times \\ &\times \left[1 - \frac{2(ka)^2}{Mm(1/m + 1/M)^2} \right], \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sqrt{2\beta(1/m + 1/M)}, \quad (ka) \ll 1, \\ \omega_2 &= ka \sqrt{2\beta/(M+m)}. \end{aligned} \quad (10.12)$$

При $ka = \pi/2$

$$\omega_1 = \sqrt{2\beta/m}, \quad \omega_2 = \sqrt{2\beta/M}.$$

Верхняя ветвь дисперсионной кривой называется оптической. Ее наибольшая частота равна $\sqrt{2\beta(1/m + 1/M)}$ и принимает это значение при $ka = 0$, а наименьшая — $\sqrt{2\beta/m}$ при $m < M$, или $\sqrt{2\beta/M}$ при $M < m$.

Нижняя ветвь дисперсионной кривой соответствует рассмотренному ранее случаю распространения волн в цепочке из одинаковых атомов. Эта ветвь называется акустической. При низких частотах ($ka \ll 1$) дисперсия в нижней дисперсионной ветви отсутствует, а фазовая скорость может быть определена из выражения (10.12)

$$v_{2\Phi} = a \sqrt{2\beta/(M+m)}.$$

Максимальная частота акустической ветви принимает меньшее значение из двух величин $\sqrt{2\beta/m}$ и $\sqrt{2\beta/M}$ при $ka = \pi/2$. Акустические 1 и оптические 2 ветви изображены на рис. 10.10. Пунктирная прямая соответствует закону дисперсии для света в кристалле.

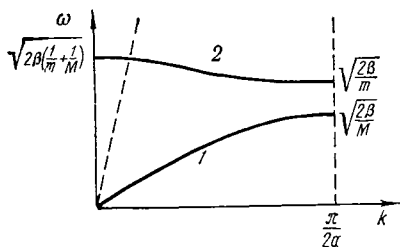


Рис. 10.10

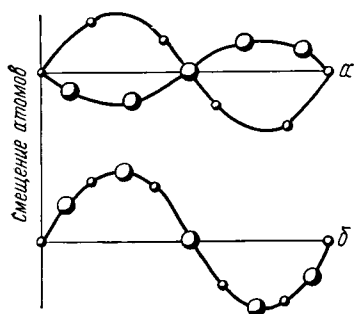


Рис. 10.11

Для выяснения природы акустических и оптических мод (типов колебаний) рассмотрим движение атомов более детально. Исходя из (10.9) относительное движение двух соседних атомов описывается выражением

$$q_{2n+1}/q_{2n} = (\eta_k/\xi_k) \exp(ika),$$

где в соответствии с (10.10)

$$\eta_k/\xi_k = (2\beta - \omega^2 m)/2\beta \cos(ka).$$

Используя это, получим

$$(q_{2n+1}/q_{2n})_{ka \ll 1} \begin{cases} = \exp(ika) & \text{для акустической ветви} \\ = (-m/M) \exp(ika) & \text{для оптической ветви,} \end{cases}$$

где для оптической ветви было использовано соотношение

$$\omega^2 = 2\beta(1/m + 1/M).$$

Акустической ветви при $ka \ll 1$ соответствуют равные по амплитуде и почти синфазные отклонения соседних атомов, а оптической — противофазное движение атомов с амплитудами, обратно пропорциональными массам атомов. Физиче-

ская природа различия между оптическими и акустическими колебаниями становится ясной при схематическом изображении поперечных колебаний. На рис. 10.11, а показаны оптические и акустические (рис. 10.11, б) колебания при прохождении поперечной волны с некоторым промежуточным значением волнового вектора в двухатомной цепочке.

Колебания решетки можно возбудить электромагнитной волной с такой же фазовой скоростью. Равенство фазовых скоростей изображено на рис. 10.10 точкой пересечения кривых $\omega(k)$ для электромагнитной и звуковой волн. Поскольку фазовая скорость света примерно в 10^5 раз больше фазовой скорости акустической волны, то пересечение с оптической ветвью возможно только при $ka \cong 0$. Моды акустической ветви не взаимодействуют с электромагнитным излучением в силу указанного различия фазовых скоростей.

При описании волнового движения линейной цепочки, состоящей из атомов одного сорта, были рассмотрены только продольные смещения. В случае трехмерного кристалла также возможно существование чисто продольных волн (например для кубических кристаллов). Однако в общем случае волна в трехмерном кристалле состоит из продольной и поперечной компонент. Поэтому соотношение дисперсии для колебаний в реальном кристалле значительно сложнее. Это объясняется тем, что в уравнение волны должны входить члены, описывающие коэффициенты упругости и скорости как для продольных, так и для поперечных смещений. Значи-

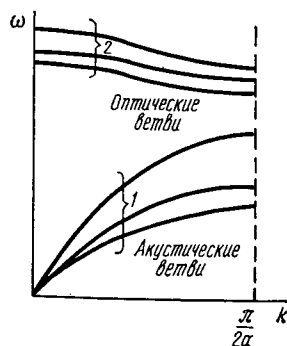


Рис. 10.12

тельно усложняется картина для реальных кристаллов, состоящих из различных атомов.

Деление колебаний на акустические и оптические применимо и к колебаниям в реальных кристаллах. В этом случае (как и в случае одноатомного базиса) число поперечных колебаний в два раза больше числа продольных. В кристалле, например с двумя атомами, на элементарную ячейку существуют, вообще говоря, три акустические 1 и три оптические 2 ветви (рис. 10.12). Этим трем оптическим или акустическим ветвям соответствуют смещения атомов вдоль направления распространения волны и под прямым углом к этому направлению.

В простых случаях это одна продольная и две поперечные волны. Примерный вид зависимости $\omega(k)$ для такого кристалла приведен на рис. 10.12. Однако в кристалле, состоящем из pN атомов (где p — число атомов в элементарной ячейке, а N — число базисных групп во всем кристалле), может существовать N продольных акустических колебаний, $2N$ поперечных акустических колебаний, $(p-1)N$ продольных оптических колебаний, $2(p-1)N$ поперечных оптических колебаний. Отсюда следует, что спектр оптических колебаний в тех кристаллах, для которых $p > 2$, очень сложен. Эта сложность обусловлена и тем, что на колебания периодической решетки накладываются незвуковые колебания в пределах отдельных групп, составляющих базис.

10.3.2. Теплоемкость решетки

Для изложения теории теплоемкости твердого тела необходимо напомнить закон распределения Больцмана, позволяющий вычислить средние значения физических характеристик системы частиц, находящейся в тепловом равновесии. Так, вычисление средней энергии частицы и теплоемкости ансамбля свободных частиц массы M при тепловом равновесии и температуре T сводится к следующему.

Вероятностный множитель Больцмана в этом случае

$$\exp(-W/k_0T) = \exp(-Mv^2/2k_0T),$$

где v — скорость частицы. Средняя кинетическая энергия для такой системы

$$\bar{W} = \frac{k_0T \int_0^\infty x^4 \exp(-x^2) dx}{\int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx} \\ (x = \sqrt{M/2k_0T} v). \quad (10.13)$$

Воспользовавшись значениями стоящих в формуле (10.13) интегралов и выполнив соответствующие вычисления, можно показать, что

$$\bar{W} = \frac{3}{2} k_0T.$$

Этот результат находится в полном соответствии с известным положением теории идеального газа и классической механики, что средняя энергия, приходящая на одну степень свободы, равна $1/2 k_0T$.

Перейдем к рассмотрению теории теплоемкости для нескольких упрощенных моделей твердого тела. В первом приближении, как известно, можно считать, что тепловое движение в многоатомном кристалле представляют собой колебания атомов относительно положений равновесия по закону гармонического осциллятора.

Энергия осциллятора $W = Mv^2/2 + M\omega^2x^2/2$, где $\omega = 2\pi\nu$ — угловая частота, а x — смещение атома из положения равновесия.

Вычислим среднюю энергию осциллятора при тепловом равновесии

$$\bar{W} = \frac{(M/2) \iint (v^2 + \omega^2x^2) \exp[-M(v^2 + \omega^2x^2)/2k_0T] dx dv}{\iint \exp[-M(v^2 + \omega^2x^2)/2k_0T] dx dv} = \frac{M}{2} \times \\ \times \frac{\int v^2 \exp(-Mv^2/2k_0T) dv}{\int \exp(-Mv^2/2k_0T) dv} + \\ + \frac{M\omega^2}{2} \frac{\int x^2 \exp(-M\omega^2x^2/2k_0T) dx}{\int \exp(-M\omega^2x^2/2k_0T) dx}.$$

Обозначим в первом интеграле $Mv^2/2 \times k_0T = y^2$, а во втором $M\omega^2x^2/2k_0T =$

$= y^2$. Тогда для одномерного гармонического осциллятора получим

$$\bar{W} = \frac{2k_0T \int_{-\infty}^{\infty} y^2 \exp(-y^2) dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy} = k_0T,$$

откуда энергия системы из N трехмерных осцилляторов $U = 3Nk_0T$, или на один моль вещества $U_m = 3RT$. Таким образом, теория показывает, что вклад решетки в молярную теплоемкость $C_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$ для монокристаллического твердого тела $C_V = 3R = 6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Это известный закон Дюлонга и Пти, который хорошо выполняется при относительно высоких температурах и часто вплоть до комнатной. Однако при низких температурах этот закон существенно нарушается.

Эйнштейн предложил другую модель твердого тела, которая позволила объяснить наблюдаемое при низких температурах падение теплоемкости решетки по сравнению с $3R$. Воспользовавшись предположением Планка о том, что энергия осциллятора с частотой ν излучается дискретными порциями (квантами величины $h\nu$), Эйнштейн рассмотрел модель, согласно которой тепловые свойства решетки, состоящей из N колеблющихся атомов, можно трактовать как свойства $3N$ независимых одномерных гармонических осцилляторов, имеющих одну и ту же собственную частоту.

Выражение для средней энергии осциллятора по квантовой теории отличается от выражения средней энергии, равной по классической теории k_0T . Согласно закону распределения Больцмана, при тепловом равновесии средняя энергия осциллятора представляется выражением (см. гл. I)

$$\bar{W} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_0T) - 1}. \quad (10.14)$$

При высоких температурах $k_0T \gg \hbar\omega$,

$$\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_0T}\right) - 1 \approx \hbar\omega/k_0T.$$

Следовательно, $\bar{W} \approx k_0T$.

Таким образом, при высоких температурах из (10.14) следует, что средняя

энергия гармонического осциллятора близка к классической средней энергии, равной k_0T . Однако при низких температурах, когда $k_0T \ll \hbar\omega$, $\exp(\hbar\omega/k_0T) \gg 1$, средняя энергия принимает вид

$$\bar{W} \approx \hbar\omega \exp(-\hbar\omega/k_0T)$$

и при $T \rightarrow 0$ теплоемкость системы из N осцилляторов (атомов) стремится к нулю соответственно равенству

$$C_V = Nk_0(\hbar\omega/k_0T)^2 \exp(-\hbar\omega/k_0T). \quad (10.15)$$

Хотя согласие между теорией и экспериментом оказалось не идеальным, модель Эйнштейна явилась значительным шагом вперед по сравнению с классической моделью. С физической точки зрения модель Эйнштейна не отражает реальной действительности, поскольку она предполагает, что все колебания имеют одну и ту же частоту. Это было бы возможно, если бы все атомы твердого тела имели независимые колебания, что в действительности не наблюдается.

Более правдоподобным приближением явилась модель Дебая. Она обеспечивает лучшее согласие теории с экспериментом в отношении низкотемпературной теплоемкости. Установлено, что при низких температурах теплоемкость C_V для многих твердых тел меняется по закону T^3 , а не по экспоненциальному закону, как это предсказывает выражение (10.15).

Дебай предположил, что акустический спектр твердого тела, состоящего из одинаковых атомов, можно рассматривать как спектр однородной упругой среды, но считать при этом, что число независимых упругих волн равно $3N$, чем сохраняется соответствие с числом $3N$ степеней свободы атомов.

Обычно считают, что твердое тело является упругоизотропным, и скорости v_l и v_t продольных и соответственно поперечных волн не зависят от направления распространения волны в кристалле.

Рассмотрим сначала для дебаевской модели вклад в теплоемкость твердого тела, обусловленный только продольными упругими волнами. Кристалл, содержащий N атомов, будет описываться уравнением продольных упругих бегущих волн вида $\exp[i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{r})]$.

Внутреннюю энергию системы представим как сумму энергий Эйнштейновских осцилляторов

$$U_l = \sum_k \hbar \omega_k [\exp(\hbar \omega_k / k_0 T) - 1]^{-1}, \quad (10.16)$$

где каждый член этой суммы соответствует собственному колебанию с частотой ω_k . Для дебаевской модели дисперсионный закон имеет простой вид $\omega_k = v_l k$, где v_l — скорость продольных звуковых волн.

Формулу (10.16) запишем в следующем виде:

$$U_l = \sum_k \hbar v_l k [\exp(\hbar v_l k / k_0 T) - 1]^{-1}. \quad (10.17)$$

Для вычисления этой суммы по k обычно заменяют ее интегралом по всему трехмерному пространству векторов $\vec{k}$

$$U_l = \iiint \hbar v_l k [\exp(\hbar v_l k / k_0 T) - 1]^{-1} \times \rho(\vec{k}) d k_x d k_y d k_z. \quad (10.18)$$

Величину интеграла U_l можно определить, если известен вид функции $\rho(\vec{k})$, которая представляет собой число собственных колебаний в единице объема $\vec{k}$ -пространства. Граничные условия, при которых вычисляют $\rho(\vec{k})$ — это периодические граничные условия, согласно которым колебательное движение в точке x, y, z должно быть точно таким же, что и в точке $x + L, y + L, z + L$, где L — некоторая макроскопическая величина. Так, для кубического кристалла за длину L можно взять ребро куба. Другими словами, граничные условия требуют, чтобы имело место равенство

$$\exp(i \vec{k} \vec{r}) = \exp[i(\vec{k} \vec{r} + k_x L + k_y L + k_z L)].$$

Общее решение этого уравнения для k_x, k_y, k_z имеет вид $k_x = 2\pi l / L, k_y = 2\pi m / L, k_z = 2\pi n / L$, где l, m, n — положительные или отрицательные целые числа.

Таким образом, периодические условия сводятся к требованию, чтобы отношение $k_l L / 2\pi$ выражалось целыми числами.

Следовательно, компоненты вектора $\vec{k}$ для каждого элемента объема в $\vec{k}$ -про-

странстве величиной $(2\pi/L)^3$ могут принимать лишь дискретные значения, кратные $2\pi/L$, а число точек в этом элементе объема, удовлетворяющих указанному требованию (это и есть плотность состояний $\rho(\vec{k})$ для данного случая) будет величиной, обратной объему, т. е.

$$\rho(\vec{k}) = (L/2\pi)^3 = V/(2\pi)^3, \quad (10.19)$$

где $V = L^3$ — объем образа.

(Другими словами, каждому значению вектора $\vec{k}$ соответствует в $\vec{k}$ -пространстве объем $(2\pi/L)^3$, следовательно, в единичном объеме $\vec{k}$ -пространства содержится $(L/2\pi)^3$ векторов $\vec{k}$, т. е. $\rho(\vec{k}) = (L/2\pi)^3$).

Подставим значение $\rho(\vec{k})$ в выражение (10.18) для внутренней энергии

$$U_l = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint \hbar v_l k [\exp(\hbar v_l k / k_0 T) - 1]^{-1} d k_x d k_y d k_z.$$

В сферических полярных координатах $\vec{k}$ -пространства ($d k_x d k_y d k_z = 4\pi k^2 dk$)

$$U_l = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{k_m} \hbar v_l k^3 [\exp(\hbar v_l k / k_0 T) - 1]^{-1} dk, \quad (10.20)$$

где верхний предел интегрирования k_m можно определить путем учета тех значений k , для которых отношение $k_l L / 2\pi$ — целые числа внутри сферы в $\vec{k}$ -пространстве, имеющей радиус, определяемый из условия $\frac{4}{3} \pi k_m^3 \rho(\vec{k}) = N$. Отсюда, учитывая выражение (10.19), получим $k_m^3 = 6\pi^2 N / V$.

Вернемся теперь к выражению (10.20). Обозначив $x = \hbar v_l k / k_0 T$, запишем

$$U_l = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(k_0 T)^4}{(\hbar v_l)^3} \int_0^{x_{ml}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

где $x_{ml} = \frac{\hbar v_l k_m}{k_0 T}$ — новый верхний предел интегрирования.

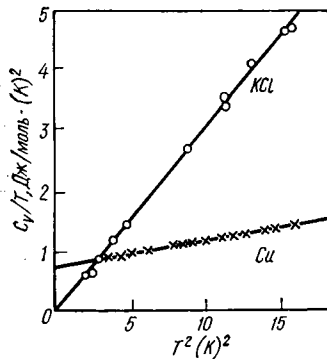


Рис. 10.13

Внутренняя энергия поперечных собственных колебаний выражается аналогичной формулой

$$U_t = 2 \left(\frac{V}{2\pi^2} \right) \frac{(k_0 T)^4}{(\hbar v_t)^3} \int_0^{x_{mt}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Множитель 2 возник потому, что на каждое продольное колебание приходится два поперечных.

Если ввести среднюю скорость упругих волн v (обычно v определяют из соотношения $3/v^3 = 1/v_l^3 + 2/v_t^3$), то для полной внутренней энергии решетки можно записать

$$U = 3 \left(\frac{V}{2\pi^2} \right) \frac{(k_0 T)^4}{(\hbar v)^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (10.21)$$

Характеристическую температуру Дебая Θ обычно вводят соотношением $x_m = \Theta/T$, тогда

$$\Theta = \frac{\hbar v}{k_0} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (10.22)$$

Теплоемкость получается путем дифференцирования (10.20) по температуре. Заметим, что при высоких температурах ($x \ll 1$) экспоненту в подинтегральной функции (10.21) можно разложить в ряд

$$\frac{x^3}{e^x - 1} \approx \frac{x^3}{1 + x + \dots - 1} = x^2$$

и полная внутренняя энергия решетки $U \approx 3Nk_0 T$, что соответствует классическому результату. При очень низких температурах энергию U можем приближенно определить, положив верхний

предел интеграла в (10.21) равным бесконечности, тогда имеем

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6\zeta(4) = 6 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15},$$

где $\zeta(4)$ — функция Римана.

Итак, при $T \ll \Theta$ $U = (3\pi^4 N k_0 T^4)/(5\Theta^3)$, и для теплоемкости C_V получим

$$C_V = \frac{12\pi^4 N k_0}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 = 234 N k_0 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (10.23)$$

Эта приближенная зависимость известна как закон T^3 Дебая. При достаточно низких температурах, когда возбуждаются только длинные акустические волны, закон Дебая соблюдается достаточно хорошо. Именно такие волны распространяются в непрерывной упругой среде, характеризующейся макроскопическими упругими постоянными. При промежуточных температурах теплоемкость твердых тел вполне удовлетворительно описывается либо моделью Эйнштейна, либо моделью Дебая.

Если при низких температурах теплоемкость подчиняется соотношению (10.23), то измерение при одной температуре позволяет определить Θ и предсказать значение C_V и при других температурах. Экспериментальные результаты исследования теплоемкости диэлектрика и металла при низких температурах приведены на рис. 10.13. Для KCl зависимость C_V/T от T^2 выражается прямой линией, которая проходит через начало координат. Это означает, что предусматриваемый моделью Дебая закон T^3 выполняется, и величина Θ может быть определена из наклона экспериментальной прямой. Для меди связь между величинами C_V/T и T^2 также выражается прямой линией. Однако в этом случае прямая не проходит через начало координат. Отсюда следует, что

$$C_V = AT + BT^3. \quad (10.24)$$

Второе слагаемое соответствует теплоемкости кристаллической решетки (по модели Дебая), а первое слагаемое описывает теплоемкость свободных электронов. Более точная модель теплоемкости

твердых тел обязательно должна учитывать наличие электронного газа.

Заметим, что дебаевская частота $\omega_d = k_0\Theta/\hbar$ сравнима с циклической частотой фононов, волновой вектор которых достаточно близок к границам зоны Бриллюэна. Большая часть таких фононов возбуждается при температурах, превышающих Θ . Наоборот, при температурах ниже Θ в кристалле существуют лишь те фононы, волновой вектор $\vec{k}$ которых мал по сравнению с величинами, соответствующими границам зоны Бриллюэна. Поэтому такие физические процессы в твердом теле как теплопроводность, которая определяется ангармонизмом фонон-фононных взаимодействий, и электропроводность, которая определяется рассеянием электронов проводимости на колебаниях решетки, существенно различны при температурах выше и ниже Θ .

При температурах, превышающих Θ , большей части фононов соответствуют длины волн порядка нескольких межатомных расстояний. Однако при температурах ниже Θ наиболее вероятная длина волны фонона приблизительно равна, как можно показать, $a\Theta/T$. Отсюда следует, что при достаточно низких температурах в кристалле существуют лишь фононы с длиной волны порядка нескольких сотен и даже тысяч межатомных расстояний. Вместе с тем для некоторых материалов (например, алмаза) с большими силами взаимодействия температура Дебая Θ оказывается очень высокой. Поэтому эффекты, вызванные отсутствием коротковолновых фононов, в таких материалах можно наблюдать и при не слишком низких температурах.

§ 10.4. МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К МЕТАЛЛАМ

Основываясь на модели свободных электронов, можно объяснить ряд важных физических свойств металлов и в особенности простых одновалентных металлов. Согласно этой модели валентные электроны атомов металла могут почти свободно перемещаться в пределах объема образца, слабо взаимодействуя с ионными остовами атомов металла.

Именно валентные электроны обуславливают электропроводность металла, и по этой причине их называют электронами проводимости в отличие от электронов, заполняющих оболочки ионных остовов.

Теория свойств металлов, основанная на модели свободных электронов, появилась задолго до разработки квантовой механики. К успехам этой теории следует отнести вывод в аналитической форме закона Ома, подтверждение закона Видемана — Франца, устанавливающего связь между электро- и теплопроводностью металлов; к недостаткам — расхождение между наблюдаемым и предсказанным значением электронной теплоемкости, а также неудовлетворительное объяснение парамагнитной восприимчивости электронов проводимости.

Напомним, что воспользовавшись рассмотрением действия электрического поля на классический газ свободных электронов, можно получить для электропроводности следующее выражение:

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m}, \quad (10.25)$$

где N — число электронов в единице объема газа; τ — время релаксации, которое связано со средним интервалом времени между двумя соударениями электрона и со средней длиной свободного пробега электронов проводимости; m — масса электронов. Физический смысл формулы (10.25) заключается в том, что переносимый электрический заряд пропорционален плотности заряда Ne ; множитель e/m входит в формулу, поскольку ускорение при данном электрическом поле пропорционально заряду e и обратно пропорционально массе m ; τ описывает время, в течение которого поле действует на свободно движущийся заряд — носитель тока.

Квантовая теория не меняет результат (10.25) сколько-нибудь существенным образом; она, однако, указывает путь для теоретического расчета времени релаксации, основанный на самых общих принципах рассмотрения подобного рода систем.

На основе модели свободных электронов и статистики Ферми — Дирака для

коэффициента теплопроводности κ была получена следующая формула:

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_0^2 T N \tau}{3 m}. \quad (10.26)$$

Тогда из формул (10.25) и (10.26) найдем

$$\kappa/\sigma = (\pi k_0)^2 T / 3 e^2.$$

Такое соотношение называется законом Видемана—Франца.

Согласно классической теории, электроны проводимости в металле должны бы дать вклад в молярную теплоемкость металла величиной $C_{эл} = \frac{3}{2} RZ$, где R — газовая постоянная, а Z — число валентных электронов на один атом. Однако нет экспериментальных доказательств того, что вклад электронов в теплоемкость даст что-либо похожее на эту величину. Теплоемкость большинства металлов при комнатной температуре и выше обычно близка к 6 кал/моль · град. Это расхождение указывало на неправомерность классической теории, основанной на модели свободного электронного газа.

Классическая теория свободных электронов не дает также удовлетворительного объяснения парамагнитной восприимчивости электронов проводимости. Электроны проводимости должны обладать парамагнитной восприимчивостью $\chi = \mu_0 N \mu_B^2 / k_0 T$, которая является частью магнитной восприимчивости металла в целом. Однако опыт показывает, что χ обычных ферромагнитных металлов не зависит от температуры, а величина ее при комнатной температуре может составлять лишь 0,01 ожидаемого по указанной теории значения.

Трудности, с которыми столкнулась классическая теория свободных электронов, легко преодолеваются, если учесть требования, вытекающие из принципа Паули. Напомним, что в наиболее простой формулировке в применении к изолированным атомам этот принцип утверждает, что два электрона одного и того же атома не могут иметь одинаковые наборы четырех независимых квантовых чисел n , l , m_l и m_s . Поскольку энергия электрона, входящего в свободный атом, определяется величиной n^2 , то, пользуясь принципом Паули, легко

расположить все электроны по энергетическим уровням. Легко убедиться, что при абсолютном нуле температуры для остова атома все уровни ниже некоторого будут заполнены электронами, а все более высокие вообще не будут содержать электронов. Уровень, отделяющий заполненные уровни от вакантных, называется уровнем Ферми при абсолютном нуле и обозначается $W_F(0)$.

Из элементарной классической теории газов мы знакомы с законом распределения Максвелла—Больцмана. Этот закон применим к молекулам газа при обычных условиях. Электроны значительно легче, чем молекулы, кроме того, концентрация валентных электронов в металле в 10^4 раза больше концентрации молекул в газе при нормальных условиях. Поэтому для электронов в металле классическая статистика уже не является правильным приближением и должна быть заменена квантовой статистикой.

Классическое распределение будет хорошим приближением для описания свойств системы лишь в том случае, если среднее расстояние между частицами велико по сравнению с дебройлевской длиной волны, которую можно вычислить, пользуясь величиной тепловой скорости частиц.

В применении к электронам квантовая статистика требует, чтобы электроны считались неразличными, и чтобы в каждом состоянии системы мог находиться не более чем один электрон.

Воспользовавшись квантовой статистикой, удобно представить функцию распределения в виде

$$f(W) = \frac{1}{\exp[(W - W_F)/k_0 T] + 1}. \quad (10.27)$$

Функция распределения $f(W)$ характеризует вероятность того, что данное энергетическое состояние занято. Эта функция называется функцией распределения Ферми — Дирака. График ее для двух значений температуры изображен на рис. 10.14. Энергия W_F называется энергией Ферми. При абсолютном нуле $f = 1$ при $W < W_F$ и $f = 0$ при $W > W_F$. Таким образом, при абсолютном нуле W_F имеет смысл предельной энергии; все состояния с энергией, меньшей W_F ,

заняты, а все состояния с энергией, больше W_F , вакантны. По мере возрастания температуры график распределения становится более пологим (пунктирная кривая на рис. 10.14); состояния с энергией порядка k_0T , меньшей W_F , начинают частично освобождаться, а состояния с энергией порядка k_0T , но большей W_F , начинают частично «заселяться». Распределение называется *вырожденным*, когда $k_0T \ll W_F$, и *невырожденным*, когда $k_0T \gg W_F$ (предел, соответствующий классическому случаю).

В состоянии теплового равновесия число электронов в единице объема с энергиями в интервале между W и $W + dW$ выражается формулой

$$dn = f g(W) dW = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \times \\ \times \frac{W^{1/2} dW}{\exp [(W - W_F)/k_0T] + 1},$$

что непосредственно следует из полученного ранее для функции распределения Ферми — Дирака (10.27) и выражено для плотности состояний $g(W)$, которая для данного случая имеет вид

$$g(W) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{W}. \quad (10.28)$$

Часто оказывается удобным ввести обозначение $C = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ и записать dn в виде

$$dn = \frac{CW^{1/2} dW}{\exp [(W - W_F)/k_0T] + 1}, \quad (10.29)$$

причем W_F определяется из условия, что интеграл от dn равен числу частиц в единице объема, т. е. N . Как мы знаем, при абсолютном нуле $f = 1$, когда $W < W_F(0)$ (здесь $W_F(0)$ обозначает W_F при 0 K) и $f = 0$ для $W > W_F(0)$. Таким образом, все состояния вплоть до W_F заняты, а значение W_F определяется через число электронов в единице объема (N)

$$N = C \int_0^{W_F(0)} W^{1/2} dW = \frac{2}{3} C [W_F(0)]^{3/2}$$

и, следовательно,

$$W_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3}. \quad (10.30)$$

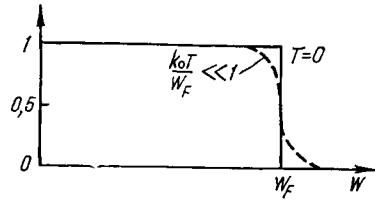


Рис. 10.14

Можно показать, что в металле энергия Ферми W_F для любой конечной температуры связана с энергией Ферми при $T = 0$ соотношением

$$W_F \approx W_F(0) \left[1 - \frac{(\pi k_0T)^2}{12W_F^2(0)} \right]. \quad (10.31)$$

Второй член в квадратных скобках является малым, независимо от того, запишем ли мы в знаменателе $W_F(0)$ или W_F . Таким образом изменение энергии W_F с температурой очень мало и она обычно называется просто энергией Ферми без указания температуры, к которой она относится.

10.4.1. Удельная теплоемкость вырожденного газа

Известно, что при обычных температурах энергия большей части электронов электронного газа в металле ниже энергии Ферми на несколько k_0T . Эти электроны не испытывают рассеивающего соударения, слабо изменяющего энергию, поскольку все состояния с близкими значениями энергии уже заняты, а дополнительное их заполнение запрещено принципом Паули. Таким образом, только самая высокая энергетическая часть всех электронов порядка $4k_0T/\sqrt{W_F}$ имеет возможность реагировать на приложенный извне электрический или температурный градиент. Поэтому можно утверждать, что только электронные состояния, лежащие вблизи W_F , определяют свойства металла.

При абсолютном нуле полная энергия электронного газа согласно (10.28) имеет минимум

$$U_0 = \int_0^{W_F} W g(W) dW = \frac{W_F^{5/2}(0)}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Используя выражение (10.30), запишем

эту энергию в виде $U_0 = \frac{3}{5}NW_F(0)$. Следовательно, в отсутствии теплового возбуждения на каждый электрон приходится средняя энергия $\frac{3}{5}W_F(0)$. Поскольку некоторое количество электронов термически переведено из состояний с энергией ниже W_F в состояния с энергией выше W_F , то энергия электронов при любой температуре выше абсолютного нуля несколько больше, чем U_0 .

Учитывая равенства (10.27) и (10.28), при любой конечной температуре имеем

$$U = \int_0^{\infty} W g(W) dW = \frac{1}{2\pi^2} \times \\ \times \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{W^{3/2} dW}{\exp[(W - W_F)/k_0T] + 1}.$$

Используя выражение (10.31), можем показать, что

$$\int_0^{\infty} \frac{W^{3/2} dW}{\exp[(W - W_F)/k_0T] + 1} \approx \frac{2W_F^{5/2}(0)}{5} \times \\ \times \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_0T}{W_F}\right)^2\right]; W_F \gg k_0T.$$

Таким образом,

$$U \approx \frac{W_F^{5/2}(0)}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_0T}{W_F}\right)^2\right] = \\ = \left[U_0 + \frac{N\pi^2 k_0^2 T^2}{4W_F}\right], T \ll \frac{W_F}{k_0}.$$

Следовательно, в первом приближении удельная электронная теплоемкость

$$C_e = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_e = \frac{\pi^2 N k_0^2 T}{2W_F}. \quad (10.32)$$

Сравним C_e с выражением для классического электронного газа: $C_{\text{класс}} = \frac{3}{2}Nk_0$. Квантовые ограничения привели к изменению электронной доли полной удельной теплоемкости

$$C_e = \frac{\pi^2 k_0 T}{3W_F} C_{\text{класс}}$$

Этот результат часто формулируется так: электронная теплоемкость в металле

вырождена, то есть она меньше ее классического значения в $W_F/3k_0T$ раз. Электронный газ, для которого $k_0T \ll W_F$, называют вырожденным газом. Здесь термин «вырожденный» использован в том смысле, что электронная теплоемкость вырождается (деградирует) по сравнению с ее большим значением, вытекаемым из классических моделей.

Выражение (10.32) дает величину и температурную зависимость, которые хорошо подтверждаются экспериментом. Поскольку C_e зависит от абсолютной температуры линейно, а теплоемкость решетки изменяется приблизительно пропорционально T^3 , то электронную долю теплоемкости легче всего измерять при очень низких температурах. Таким образом, температурная зависимость полной удельной теплоемкости может быть представлена в виде суммы

$$C_p = AT + BT^3. \quad (10.33)$$

10.4.2. Термоэлектронная и автоэлектронная эмиссии

Электроны проводимости — «свободные» носители электрического заряда — прочно удерживаются в кристалле. Это значит, что потенциальная энергия электрона в твердом теле меньше, чем вне его. Другими словами, в твердых телах электроны находятся в некоторой потенциальной яме. Оставить кристалл могут лишь электроны с достаточно большой кинетической энергией. Такие электроны при $T > 0$ К в определенном количестве всегда имеются в кристалле, поскольку функция распределения Ферми—Дирака отлична от нуля для произвольно больших энергий. Этим и обусловлено явление термоэлектронной эмиссии — излучение электронов нагретыми телами. Термоэмиссия электронов в большинстве случаев значительна лишь при высоких температурах, намного больших нормальной. Заметная термоэлектронная эмиссия наблюдается для тугоплавких металлов при температурах $\sim 2000 - 2500$ К.

Если на термоэмиссию не влиять иначе, то над поверхностью нагретого тела будет электронный газ определенной плотности. Плотность электронного газа

растет с повышением температуры, и в состоянии равновесия количество электронов эмиссии равно количеству конденсированных за тоже время электронов.

При исследовании термоэлектронной эмиссии в вакуумном промежутке между нагретой проволокой (катод) и цилиндрическим коллектором (анод) создается разность потенциалов. Ток между катодом и анодом с увеличением разности потенциалов сначала быстро растет, а затем стремится к насыщению.

Воспользуемся моделью свободных электронов для получения формулы Ричардсона — Дэшмана, которая дает выражение для плотности тока эмиссии с поверхности металла. На рис. 10.15 представлена энергия электрона внутри металла и в вакууме, окружающем металл. Потенциальные барьеры 1 и 2 получаем в пренебрежении и с учетом электростатического взаимодействия вылетевшего электрона с металлом соответственно. Приложенное внешнее электростатическое поле (слабое — 3 и сильное — 4) приводит к уменьшению высоты потенциального барьера и изменению его формы. Предположим, что W — работа, необходимая для того, чтобы один из свободных электронов в металле, находящийся в нижнем энергетическом состоянии, удалить в бесконечность (рис. 10.15). Если этот электрон находится на уровне Ферми, то соответствующая работа $\Phi = W - W_F$. Это соотношение и определяет так называемую работу выхода Φ . Расчеты делаются в предположении, что электроны движутся совершенно свободно по всему объему, наталкиваясь на потенциальный барьер только у поверхности металла. Таким образом, для участия в явлении термоэлектронной эмиссии — излучении электронов нагретыми телами — электроны должны обладать кинетической энергией, не меньшей $\Phi + W_F$.

Количество электронов, которые при $T > 0$ К имеют энергию $W \geq 0$ и могут, следовательно, вырываться из металла, можно найти в результате интегрирования элемента

$$\Delta N = \frac{2}{h^3} f \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z$$

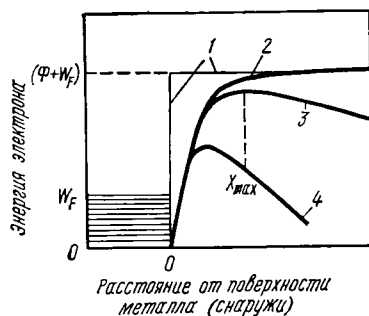


Рис. 10.15

в энергетических границах от 0 до ∞ , где f — вероятность заполнения состояний. Фактически ΔN означает количество электронов, импульсы и координаты которых заданы неравенствами

$$\begin{aligned} p_x &\leq p'_x \leq p_x + \Delta p_x, & x &\leq x' \leq x + \Delta x, \\ p_y &\leq p'_y \leq p_y + \Delta p_y, & y &\leq y' \leq y + \Delta y, \\ p_z &\leq p'_z \leq p_z + \Delta p_z, & z &\leq z' \leq z + \Delta z. \end{aligned}$$

Если ось z направить из металла в вакуум нормально к поверхности раздела, то оставить металл могут лишь электроны с положительным значением p_z . Позже при интегрировании в сферической системе координат это обстоятельство будет учтено тем, что интегрирование по θ осуществляется в интервале от 0 до $\pi/2$, т. е. только по положительной полусфере.

Для элемента плотности тока имеем следующие соотношения: $\Delta i = \Delta i_z =$

$$\begin{aligned} &= \frac{e \Delta N}{\Delta x \Delta y \Delta t} = \frac{2e}{h^3} f \frac{\Delta z}{\Delta t} \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \\ &= \frac{2e}{h^3} f \frac{p_z}{m} \Delta^3 p, \end{aligned}$$

где элемент объема $\Delta p_x \times \Delta p_y \Delta p_z$ в пространстве импульсов обозначен через $\Delta^3 p$.

В сферической системе координат $\Delta^3 p = p^2 \Delta p \sin \theta d\theta d\varphi$, $p_z = p \cos \theta$. Тогда

$$\Delta i = \frac{2e}{h^3 m} f p^3 \Delta p \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi.$$

Учитывая, что кинетическая энергия электрона $p^2/2m$, последнее равенство дает возможность определить значение плотности тока

$$\begin{aligned} i &= \frac{4em}{h^3} \int_0^\infty f W dW \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= \frac{4\pi me}{h^3} \int_0^\infty f W dW. \end{aligned}$$

Как уже известно, для электронов с большой энергией справедлива статистика Больцмана $f \cong \exp[(W_F - W)/k_0T]$. Таким образом, с большой точностью найдем

$$i \cong \frac{4\pi me}{h^3} \int_0^\infty \exp[(W_F - W)/k_0T] \times \\ \times W dW.$$

Это и есть формула Ричардсона—Дэшмана, которую приведем к виду

$$i = AT^2 \exp(-\Phi/k_0T), \quad (10.34)$$

где $A = 4\pi me k_0^2/h^3$.

Одним из методов определения работы выхода является метод Ричардсона. Суть его состоит в том, что значение логарифма тока насыщения i_n наносят на график в соответствующих единицах как функцию от $1/T$. Тангенс угла наклона равен $\Delta[\ln(i_n/T^2)]/\Delta(1/T) = -\Phi/k_0$. Однако график указанной зависимости отличается от прямой, поскольку, строго говоря, работа выхода Φ несколько зависит от температуры. Для металлов она изменяется всего на 10^{-24} Дж/К (10^{-5} эВ/К), но для некоторых полупроводников эта поправка в 10—100 раз больше. Таким образом, ричардсонова, или эффективная работа выхода не является истинной.

Второй термоэлектронный метод определения работы выхода базируется на измерении абсолютного значения тока эмиссии и дальнейших вычислениях по формуле (10.34). Недостатки этого, так называемого метода полного тока, связаны с тем, что, во-первых, теоретические и экспериментальные значения A отличны (табл. 10.3), а во-вторых в формуле (10.34) не учтено отражение электронов на границе металл—вакуум. Отражение уменьшает ток эмиссии в $(1 - \bar{R})^{-1}$ раз, где $\bar{R}$ — средний коэф-

фициент отражения термоэлектронов от поверхности катода.

Широко используется также фотоэлектрический метод измерения работы выхода, который базируется на уравнении Эйнштейна

$$(mv^2/2)_{\max} = h\nu - \Phi.$$

В эксперименте измеряют кинетическую энергию самых быстрых фотоэлектронов, которые вырываются с поверхности твердого тела фотонами с энергией $h\nu$. Заметим, что величина работы выхода в значительной степени зависит от чистоты поверхности эмиттера. Например, тонкая пленка Cs или Ba уменьшает работу выхода во много раз. Это используется в электронных лампах, где явление термоэмиссии нашло широкое применение.

В очень сильных электрических полях наблюдается холодная (автоэлектронная) эмиссия, когда электроны освобождаются из металла лишь под действием электрического поля. При напряженности поля порядка 10^6 В/см около поверхности металла плотность тока автоэлектронной холодной эмиссии во много раз превышает плотность термоэлектронной эмиссии при 2000 К.

Явление автоэлектронной эмиссии обусловлено прохождением электронов через потенциальный барьер благодаря туннельному эффекту. При увеличении электрического поля вблизи поверхности металла уменьшается не только ширина барьера, но и его высота. Величина тока при этом увеличивается в соответствии с законом:

$$i = C_1 E^2 \exp(-C_2/E),$$

где C_1 , C_2 — постоянные, которые специфичны для каждого тела, E — напряженность электрического поля.

Явление автоэлектронной эмиссии широко используется в ионных и электронных проекторах.

Таблица 10.3

Металл	$A, A \cdot \text{см}^{-2} \text{К}^{-2}$	$\Phi, 10^{-10} \text{ Дж}$
W	75	7,2
Ta	55	6,7
Ni	30	7,4
Cs	160	2,9
Pt	32	8,5

§ 10.5. ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Квантовая теория свободных электронов хорошо объясняет многие свойства металлов. Однако наряду с этим имеются и такие свойства, для интерпретации

которых модель свободных электронов оказывается совершенно бесполезной. Эта модель не может объяснить, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии являются хорошими проводниками, а другие оказываются изоляторами; необъяснимыми остаются и полупроводники, электрические свойства которых резко изменяются с температурой.

Все эти закономерности находят хорошее подтверждение, если рассматривать твердые тела с точки зрения зонной теории, в основе которой лежат законы квантовой механики.

10.5.1. Уравнение Шредингера для кристалла

Стационарное уравнение Шредингера в квантовой механике обычно записывают так:

$$H\Psi = W\Psi, \quad (10.35)$$

где H — оператор Гамильтона.

Если, например, $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, то уравнение (10.35) принимает вид уравнения Шредингера для атома водорода.

Состояние кристалла как квантово-механической системы описывается уравнением (10.35) с оператором Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\Delta_k}{M_k} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_k, \dots), \quad (10.36)$$

где m — масса электрона, M_k — масса ядра k -го атома, $\vec{r}, \vec{R}$ — радиусы-векторы электронов и ядер соответственно.

Первые два члена в (10.36) являются операторами кинетической энергии электронов и ядер, третий член — это суммарная энергия кулоновского взаимодействия электронов с ядрами и ядер с ядрами. Собственные функции $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ уравнения (10.35) полностью определяют электрические, оптические, тепловые и другие свойства твердого тела. Минимальной энергии W_0 из всевозможных

энергий соответствует собственная функция, которая описывает основное состояние системы, т. е. наиболее устойчивую кристаллическую структуру.

Как известно, атомы кристалла образуют пространственно-периодическую решетку. Решить точно уравнение (10.35) для кристалла в целом практически невозможно, ибо оно содержит огромное количество переменных ($\sim 10^{23}$ для макроскопического образца). Поэтому для объяснения физических свойств твердого тела пользуются приближенными методами, которые упрощают и саму задачу и общий вид ее решений. Применение, например, адиабатического и одноэлектронного приближений преобразует уравнение для всего кристалла в уравнение для одной частицы.

Адиабатическое приближение базируется на том, что средняя скорость электронов, как легких частиц, намного превышает скорость ядер. За время, когда электроны проходят большой путь, положение ядер практически не изменяется, поэтому считаем, что ядра при этом неподвижны. Удобно условно фиксировать их в узлах кристаллической решетки, что соответствует состоянию идеального кристалла при температуре абсолютного нуля. В этом случае оператор Гамильтона (10.36) упрощается, поскольку второй член равен нулю. Точность адиабатического приближения по энергии достаточно велика — порядка m/M . Однако при таком подходе остаются не учтенными некоторые важные эффекты, например, сопротивление электрическому току. Этот недостаток можно устранить, если предположить, что ядра совершают незначительные колебания около положения равновесия. Тогда волновую функцию кристалла представим как произведение двух функций $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_{0k}) \chi(\vec{R}_k - \vec{R}_{0k})$, где ψ — волновая функция электронов, зависящая от равновесных координат ядер R_{0k} как от параметров; χ — волновая функция, которая описывает движение ядер вблизи положений равновесия. Таким образом, адиабатическое приближение само по себе не устраняет многоэлектронной задачи, но оно создает возможность для введения одноэлектронного приближения.

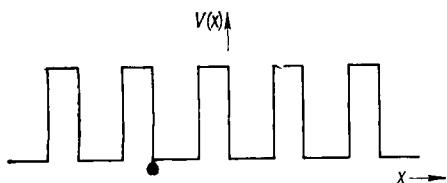


Рис. 10.16

Одноэлектронное приближение является одним из фундаментальных методов теории твердого тела. В нем выражение для энергии взаимодействия электронов существенно упрощается. Энергию парного электронного взаимодействия N электронов запишем так: $1/4\pi\epsilon_0 \sum_{i>j} e^2/r_{ij} = Ne\Omega(r)$, где $e\Omega$ — энергия взаимодействия электрона с полем всех других электронов.

Поле Ω называют самосогласованным полем. Оно отражает результат усредненного действия всех других электронов на данный.

Понятие о самосогласованном поле впервые ввел А. Р. Хартри (1923 г.) при рассмотрении задачи о строении сложных атомов. С помощью этого поля система взаимодействующих частиц заменяется системой невзаимодействующих, вследствие чего многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной.

Волновую функцию и энергию произвольно выбранного электрона находят из уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r) + [\Omega(r) + V(r)] \psi(r) = W \psi(r), \quad (10.37)$$

где $V(r)$ — энергия этого электрона в поле неподвижных ядер. Поле $\Omega(r)$ зависит (не линейно) от волновых функций всех других электронов. Поэтому уравнение все же остается сложным. Решение этого уравнения, которое называют самосогласованным, найдем следующим образом. Вычислим Ω на основе одноэлектронных волновых функций нулевого приближения, подобранных интуитивно. После этого из системы уравнений типа (10.37) определим волновые функции в первом приближении. Эти волновые функции дают возможность точнее вычислить Ω , затем волновые функции во втором приближении и т. д. Процеду-

ра самосогласования громоздка даже для атомов. В теории твердого тела поле Ω часто рассматривают как постоянную величину, считая, что она равна нулю. Таким образом, задача об электронных свойствах кристалла сводится к задаче о движении одного электрона в периодическом поле кристаллической решетки.

Рассмотрим некоторые особенности движения электрона в кристалле на примере линейной модели кристаллического тела, которую называют *моделью Кронига—Пенни*. Эта модель определяется потенциальной энергией электрона $V(x)$, график которой приведен на рис. 10.16. Функция $V(x)$ является периодической с периодом $c = a + b$; $V(x + c) = V(x)$. Модель Кронига — Пенни является достаточно искусственной, однако ее используют потому, что в ней задачу можно решить точно. Уравнение Шредингера для этой задачи имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [W - V(x)] \psi(x) = 0.$$

Нетрудно видеть, что решением этого уравнения будет

$$\psi(x) = \Theta(x) \exp(ikx), \quad (10.38)$$

где $\Theta(x)$ — периодическая функция с периодом $(a + b)$. Экспоненциальный множитель описывает плоскую волну, которая распространяется вдоль оси x . Наличие модулирующего множителя $\Theta(x)$ говорит о том, что периодическое поле решетки влияет на характер движения электрона. При вещественном и положительном значении волнового числа k движение, определяемое формулой (10.38), можем представить как равномерное поступательное движение вдоль оси x , возмущенное колебательным движением. Последнее характеризуется функцией $\Theta(x)$.

В теории твердого тела показано, что функции типа (10.38) описывают движение электрона в периодическом потенциальном поле произвольной формы. Эти функции называют *функциями Блоха*. Таким образом, движение электрона в твердом теле подобно движению свободного электрона, хотя и отличается от движения в вакууме. Влияние периодического поля проявляется, например,

в том, что электроны приобретают массу, которая отличается от массы свободного электрона и называется *эффективной*. Энергетический спектр электрона в кристалле также отличается от спектра свободного электрона. В этом легко убедиться. Действительно, подставляя выражение для функции Блоха в волновое уравнение, получим уравнение для функции $\Theta(x)$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + 2ik \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \frac{2m}{\hbar^2} (W - W_k - V) \Theta = 0,$$

где $W_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

В области $0 < x < a$ общее решение этого уравнения будет $\Theta(x) = Ae^{i(\beta - k)x} + Be^{-i(\beta + k)x}$ при условии, что $\beta = \sqrt{2mW}/\hbar$. В области $-b < x < 0$ имеем $\Theta(x) = Ce^{(\gamma - ik)x} + De^{-(\gamma + ik)x}$ при условии, что $\gamma = \sqrt{2m(V_0 - W)}/\hbar$. Постоянные A, B, C, D определяются из условий, согласно которым функция Θ и ее производная должны быть непрерывными и периодическими, например

$$\Theta(+0) = \Theta(-0), \quad \Theta(-b) = \Theta(a),$$

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x=+0} = \left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x=-0}, \quad \left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x=-b} = \left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x=a}.$$

В явном виде $A + B = C + D$,

$$i(\beta - k)A - i(\beta + k)B = (\gamma - ik)C - (\gamma + ik)D,$$

$$Ae^{i(\beta - k)a} + Be^{-i(\beta + k)a} = Ce^{-(\gamma - ik)b} + De^{(\gamma + ik)b},$$

$$i(\beta - k)Ae^{i(\beta - k)a} - i(\beta + k)Be^{-i(\beta + k)a} = (\gamma - ik)Ce^{-(\gamma - ik)b} - (\gamma + ik)De^{(\gamma + ik)b}.$$

Нетривиальные решения этой системы линейных уравнений существуют лишь тогда, когда определитель из коэффициентов при неизвестных равен нулю. Отсюда имеем

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \operatorname{sh} \gamma b \cdot \sin \beta a + \operatorname{ch} \gamma b \cdot \cos \beta a = \cos [k(a + b)]. \quad (10.39)$$

Более простое уравнение можем получить, представляя потенциал в виде очень узких, но высоких барьеров: $b \rightarrow 0$, $V_0 \rightarrow \infty$. Эти δ -подобные барьеры будут физически эквивалентны барьерам конечной высоты и ширины, если их коэффициенты прозрачности остаются неизмен-

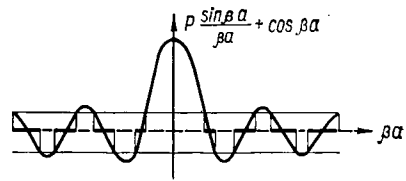


Рис. 10.17

ными. Поэтому величина $p = \gamma^2 ab/2$ не должна изменяться: $\lim_{b \rightarrow 0, \gamma \rightarrow \infty} (\gamma^2 ab/2) = p$. Следовательно, уравнение (10.39) приобретает следующий вид:

$$p \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a = \cos ka. \quad (10.40)$$

Волновые функции будут удовлетворять уравнению Шредингера только для тех значений β , которые являются решениями этого уравнения. Отсюда определяют разрешенные значения энергии в одномерной решетке.

Уравнение (10.40) можно решить и графически, как это показано на рис. 10.17. На нем представлен график величины, которая стоит в левой части равенства, в зависимости от βa при произвольно выбранном значении параметра $p = 3\pi/2$. Поскольку член $\cos ka$, который стоит в правой части уравнения (10.40), может принимать значения только в интервале от $+1$ до -1 , то действительными значениями будут лишь те, для которых величина $(p \sin \beta a / \beta a + \cos \beta a)$ не выходит за пределы указанного интервала. Эти возможные значения βa показаны на рис. 10.17 жирными линиями. Они определяют допустимые значения энергии в соответствии с обозначением $\beta = \sqrt{2mW}/\hbar$. Итак, получили ряд зон, разрешенных значений энергии электрона. С увеличением энергии они расширяются, а запрещенные зоны, наоборот, сужаются, при больших значениях энергии следует ожидать сплошного спектра разрешенных энергий.

Если в уравнении (10.40) заменить k на $-k$, то оно практически не изменится, так как $\cos ka = \cos(-ka)$. Поэтому не изменится и решение этого уравнения. Отсюда вытекает, что энергия W является четной функцией волнового числа k , т. е. $W(-k) = W(k)$. Уравне-

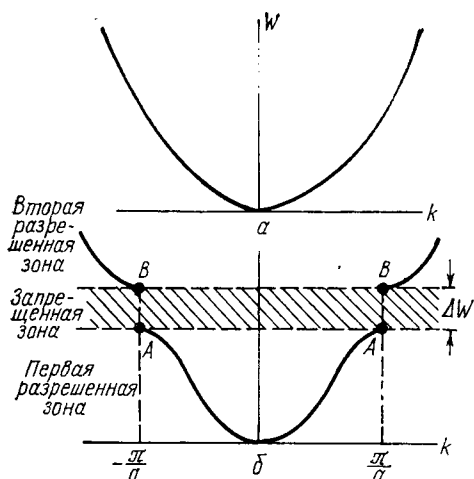


Рис. 10.18

ние (10.40) также не изменяется при замене $k \rightarrow k + 2\pi n/a$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Следовательно, энергия является еще и периодической функцией k

$$W(k) = W(k \pm 2\pi n/a).$$

Таким образом, все особенности энергетического спектра электрона проявляются в интервале, ограниченном неравенством

$$-\pi \leq ka \leq \pi, \quad (10.41)$$

где a — период одномерной решетки.

В трехмерной решетке (кристалле) интервал значений k , ограниченный неравенством (10.41), зависит от направления в той степени, в какой периодичность кристалла зависит от направления. Полная область изменения волнового вектора $\vec{k}$, определяемая неравенством (10.41), как уже известно, называется первой зоной Бриллюэна. В $\vec{k}$ -пространстве это геометрическое тело, форма которого определяется кристаллической структурой. Вторая зона Бриллюэна охватывает область волновых чисел k электрона, которая определяется неравенствами типа $\pi \leq ka \leq 2\pi$, $-2\pi \leq ka \leq -\pi$. Границы зон Бриллюэна соответствуют значениям $ka = \pm n\pi$, где n — целое число. При таких $k = \pm \pi/a$ и возникают разрывы в функции $W(k)$.

Таким образом, в модели свободных электронов волновой вектор волны

де-Бройля, описывающей электрон, удовлетворяет соотношению $W = \hbar^2 k^2 / 2m$ и при этом для любого значения энергии существует вещественное значение k .

Если свойства кристалла описаны с помощью волнового уравнения Шредингера, то, каков бы ни был вид периодического потенциала, оказывается, что одним энергиям соответствуют вещественные значения $\vec{k}$, а другим только мнимые значения $\vec{k}$.

Когда $\vec{k}$ вещественно, решение представляет бегущую волну, модулированную с периодом решетки. Эта волна распространяется по всему кристаллу без затухания, и средняя плотность электрического заряда $-e|\psi|^2$ имеет одно и то же значение в каждой единичной ячейке кристалла. Об электроны, находящемся в состоянии Блоха, говорят, что он обладает энергией, лежащей в одной из разрешенных энергетических зон твердого тела.

Как следует из равенства (10.38), для мнимых значений $\vec{k}$ функция Блоха не пригодна. Подстановка мнимого $\vec{k}$ приводит к тому, что для одного из направлений реального пространства волновая функция расходится. Таким образом, электрон, энергия которого удовлетворяет волновому уравнению для мнимого значения $\vec{k}$, не может свободно перемещаться в кристалле. Интервалы электронной энергии, для которых k должно быть мнимым (для точного потенциала), представляют собой энергетические щели или запрещенные зоны. Сказанное иллюстрируется рис. 10.18, на котором представлены графики зависимости энергии от волнового вектора для свободного электрона (а) и для линейной цепочки из одинаковых атомов (б), расстояние между которыми равно a . На графике показана энергетическая щель, обусловленная первым брэгговским отражением при $k = \pm \pi/a$.

10.5.2. Эффективная масса электрона

Во всех предыдущих расчетах в качестве массы электрона рассматривалась масса m свободного электрона. Однако

измерение параметров энергетических зон реальных металлов и другие измерения показывают, что электрон в состоянии трансляционного движения ведет себя не так, как если бы его масса точно равнялась m . Такому электрону необходимо приписать другое значение массы, зависящей от природы рассматриваемого материала. Эта величина, имеющая вполне определенное значение для данного материала, называется *эффективной массой электрона* m^* .

Исследование полного энергетического спектра электронов в твердом теле является сложной задачей как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении. В обычных условиях электроны проводимости находятся вблизи минимума $W(k)$, и для многих практических задач можем ограничиться данными об энергетическом спектре электрона в окрестности этого минимума. Предположим, что минимум энергии расположен при $k = 0$, то есть в центре зоны Бриллюэна. Разложим функцию $W(k)$ в ряд Маклорена, ограничившись для малых значений k квадратичным членом

$$W(k) \cong W(0) + \left(\frac{dW}{dk}\right)_{k=0} \cdot k + \left(\frac{d^2W}{dk^2}\right)_{k=0} \cdot \frac{k^2}{2}.$$

Равенство $\left(\frac{dW}{dk}\right)_{k=0} = 0$ является обязательным условием наличия экстремума при $k = 0$. Сравним это выражение с соотношением для свободного электрона $W(k) = \text{const} + \hbar^2 k^2 / 2m$.

Как видим, закон дисперсии $W(k)$ электрона в твердом теле подобен закону дисперсии свободного электрона. Роль массы здесь играет величина

$$m^* = \hbar^2 / \left(\frac{d^2W}{dk^2}\right)_{k=0}, \quad (10.42)$$

которую и называют *эффективной массой*.

Эффективная масса является одной из основных характеристик электрона в твердом теле как квазичастицы. Количественно она равна радиусу R кривизны зоны $W(p)$

$$m^* = R = \left(\frac{d^2W}{dp^2}\right)_{p=0}^{-1},$$

где p — квазиимпульс электрона.

Наиболее непосредственным методом определения эффективной массы является метод циклотронного резонанса. Подобно свободным электронам, электроны в твердом теле под влиянием магнитного поля движутся по спирали с периодом вращения $T = 2\pi m^* / eB$, где B — индукция магнитного поля. При этом на циклотронной частоте поля наблюдается максимум поглощения электромагнитных волн. По частотному положению максимума поглощения определяют m^* .

В общем трехмерном случае эффективная масса является тензором второго ранга

$$\left\| \frac{1}{m^*} \right\| = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 W}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 W}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 W}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 W}{\partial k_z^2} \end{bmatrix}.$$

Лишь в случае сферических поверхностей постоянных энергий $W(k)$ тензор вырождается в скалярную величину.

Для германия и кремния, например, поверхности постоянных энергий электрона являются эллипсоидами вращения, поэтому тензор эффективной массы можем привести к диагональному виду

$$\left\| \frac{1}{m^*} \right\| = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_t^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_l^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_l^*} \end{bmatrix},$$

где m_t^* и m_l^* соответственно поперечная и продольная эффективные массы. Для германия $m_t^* = 1,58m$, $m_l^* = 0,082m$, а величина анизотропии $m_l^*/m_t^* = 19,3$. Для кремния $m_t^* = 0,88m$, $m_l^* = 0,19m$, величина анизотропии $m_l^*/m_t^* = 5,2$. Здесь m — масса свободного электрона. Заметим, что $W(k) = W(k_F)$, где k_F определяется из уравнения $W_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$, то такая поверхность постоянных энергий называется *поверхностью Ферми*.

В заключение еще раз подчеркнем, что различие между m и m^* обусловлено взаимодействием электрона с решеткой.

10.5.3. Металлы, полупроводники и диэлектрики

Если изолированный атом, предположим, имеет невырожденные уровни энергии для электрона, то в системе из N независимых, т. е. расположенных на большем расстоянии один от другого атомов эти уровни будут N -кратно вырождены. В кристалле вследствие взаимодействия атомов вырождение снимается, и вместо N -кратно вырожденных уровней образуются зоны энергии, которые содержат N тесно расположенных уровней. Полная ширина разрешенной для электронов зоны энергий равна $\sim 10^{-19}$ Дж (~ 1 эВ), кристалл имеет $\sim 10^{23}$ атомов, следовательно, энергетическое расстояние между уровнями энергии в зоне порядка 10^{-42} Дж (10^{-23} эВ). Так как эта величина малая, то говорят о квазинепрерывном энергетическом спектре электрона в пределах одной зоны, и во многих задачах указанной дискретностью пренебрегают. Однако, как и в изолированных атомах, электроны в кристаллах подчиняются принципу Паули, поэтому при расчетах распределения электронов по уровням дискретность энергетического спектра и конечное число уровней в зоне необходимо учитывать.

Зоны, соответствующие заполненным оболочкам атома, будут согласно принципу Паули полностью заполненными. Поскольку в таких зонах нет свободных состояний, то электроны здесь не могут приобретать кинетическую энергию во

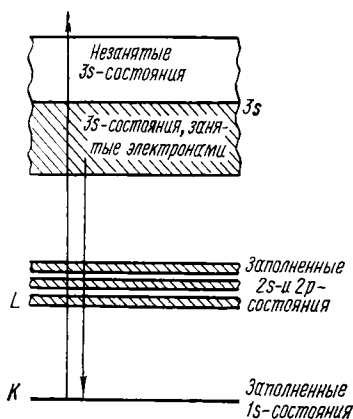


Рис. 10.19

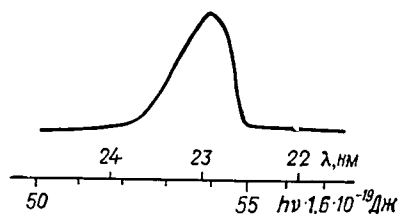


Рис. 10.20

внешнем электрическом поле, и, следовательно, они не являются электронами проводимости. Частично заполненные могут быть зоны, которые соответствуют внешним, или валентным электронам. Такие зоны обуславливают хорошую проводимость металлов. Атомы щелочных металлов имеют один валентный s -электрон. Эти электроны образуют широкую, наполовину заполненную s -зону. В качестве примера на рис. 10.19 показана одномерная зонная модель металлического Na.

Некоторые данные о структуре зон можем получить, рассматривая спектр излучения рентгеновских лучей. На рис. 10.19 большой стрелкой показан отрыв электрона из K -оболочки металла вследствие электронного столкновения. Обратная стрелка показывает переход $3s$ -электрона на свободный K -уровень (зоной его, видимо, еще называть не следует). Так возникает рентгеновское излучение из металла. Ширина полосы излучения определяет ширину заполненной части зоны проводимости. Для Na она равна $(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-19}$ Дж ($3,0 \pm 0,2$ эВ), для Mg — $(6,7 \pm 0,5) \times 10^{-19}$ Дж ($4,2 \pm 0,3$ эВ). Простейший спектр излучения дает литий, он представлен на рис. 10.20. Как видно, ширина заполненной части зоны проводимости для него $\cong 3,8 \cdot 10^{-19}$ Дж ($2,4$ эВ).

Расстояние K -уровня от зоны проводимости приблизительно равно $0,83 \times 10^{-17}$ Дж (52 эВ). Металлы Ag, Au и Cu — также одновалентные. Они отличаются от щелочных тем, что в атомах этих металлов валентная s -оболочка расположена сразу же за заполненной d -оболочкой. Если у щелочных металлов размеры ионов составляют лишь малую часть большого атомного объема, то у благородных металлов заполненные оболочки почти соприкасаются друг с дру-

гом, причем d - и s -зоны перекрываются. Красноватый цвет меди обусловлен полосой поглощения, которая захватывает коротковолновую часть видимой области спектра. Поглощение обусловлено переходами электронов между $3d$ -зоной и незаполненной частью $4s$ -зоны.

Из зонной теории, казалось бы, следует, что металлы Be, Mg, Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Hg не должны проводить ток. Валентная оболочка свободных атомов у этих элементов содержит два s -электрона. Этого как раз достаточно, чтобы заполнить зону. Однако в кристаллах этих элементов s -зона перекрывается с более высокой свободной зоной. Электроны частично переходят на дно верхней зоны, вследствие чего в кристалле возникают электроны, которые могут проводить электрический ток. Таким образом, металлы являются хорошими проводниками потому, что у них одна из зон (зона проводимости) лишь частично заполнена электронами. Более низкие заполненные зоны не принимают участия в перенесении электрического заряда. Этим объясняется плохая проводимость диэлектрика (изолятора), зонная схема которого представлена на рис. 10.21. Валентная зона в диэлектрике полностью заполнена и не может быть зоной проводимости. Прекрытых зон также нет, поэтому ток может возникнуть лишь при возбуждении электронов в более высокую пустую зону, которая теперь будет зоной проводимости. Так как для изоляторов ширина запрещенной зоны составляет свыше $5 \cdot 10^{-19}$ Дж (3 эВ), то термическая активизация проводимости заметна лишь при очень высоких температурах. При обычных условиях удельное сопротивление изоляторов достигает 10^{13} Ом · см. Примеси несколько уменьшают сопротивление изоляторов, однако не столь значительно, как это имеет место для полупроводников.

Зонная модель полупроводников подобна зонной модели изоляторов, но для них ширина запрещенной зоны меньше $5 \cdot 10^{-19}$ Дж (3 эВ). Специфической особенностью полупроводниковых материалов является их способность в широких границах изменять концентрацию носителей заряда по самым разным причинам: введение примесей, нагревание,

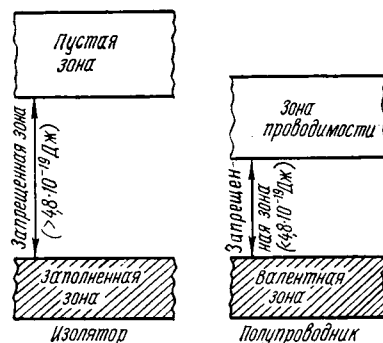


Рис. 10.21

световое возбуждение, инжекция электронов и т. д.

Полупроводниками считаются проводники электричества, которые имеют величину проводимости, среднюю между изоляторами и металлами. Этим определением удобно пользоваться как исходным, однако оно не является полным, поскольку не дает представления о том, какие вещества относятся к полупроводникам. Действительно, большинство полупроводников характеризуется промежуточными значениями проводимости. Однако удельная проводимость полупроводников может быть достаточно разной по величине: от 10^4 — 10^5 Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$, обычно присущей металлам до 10^{-12} Ом $^{-1}$ · см $^{-1}$, типичной для изоляторов. Некоторые из полупроводников почти также хорошо проводят электричество, как и металлы (особенно металлические сплавы). Между тем имеется ряд веществ, обладающих промежуточной проводимостью, которые можно считать полупроводниками. К ним относятся ионные проводники — растворы электролитов, органические вещества, содержащие воду, стекло и др.

Основной характеристикой, которая отличает полупроводники этого класса от металлов, является отрицательный температурный коэффициент электросопротивления. Иначе говоря, в отличие от металлов электросопротивление полупроводников, как правило, уменьшается при повышении температуры.

Проводимость σ вещества обуславливают два фактора: концентрация носителей тока n и их подвижность b : $\sigma = ebn$. При повышении температуры

подвижность, как правило, уменьшается. Для металлов n не зависит от температуры, чем и объясняется уменьшение электропроводности металлов с повышением температуры. В случае же полупроводников число носителей тока быстро увеличивается при повышении температуры. В этом и состоит основное отличие металла от чистого полупроводника. Большое количество примеси может привести к исчезновению этого отличия.

Металл — это главным образом проводник с постоянным количеством носителей тока; чистый полупроводник — это проводник, в котором количество носителей тока быстро увеличивается при повышении температуры.

10.5.4. Концентрация свободных носителей заряда в металлах и полупроводниках

В одноэлектронном приближении каждый электрон движется в поле самосогласованного потенциала как бы независимо от других. С точки зрения статистики одноэлектронное приближение отвечает модели идеального газа, а идеальный газ электронов в состоянии термодинамического равновесия подчиняется функции распределения Ферми — Дирака

$$f(W) = \frac{1}{\exp[(W - \mu)/k_0 T] + 1}, \quad (10.43)$$

где μ — химический потенциал, из расчета на 1 электрон, который представляет собой парциальный термодинамический потенциал Гиббса.

При абсолютном вырождении, возникающем при $T = 0$ К, уровень химического потенциала совпадает с уровнем Ферми, который является энергетической границей между полностью заполненными и абсолютно пустыми состояниями. Часто за уровень Ферми принимают положение уровня химического потенциала, когда абсолютное вырождение электронного газа отсутствует, и в этом случае формулы (10.43) и (10.27) тождественны (т. е. $W_F = \mu$).

Функция распределения $f(W)$ дает вероятность того, что состояние с энергией W занято. График функции пред-

ставлен на рис. 10.14. Независимо от температуры при $W = \mu$ $f = 0,5$.

Когда в системе имеется уровень энергии, совпадающий с положением уровня химического потенциала, то он будет наполовину заполнен электронами. Это следствие того, что сам уровень химического потенциала определяется из условия независимости полного числа электронов в кристалле от их распределения по энергиям. При этом условии не нарушается нейтральность кристалла в целом: полный электронный заряд, который нейтрализует положительный заряд ядер кристаллической решетки, остается неизменными.

В зонной модели полупроводников (изоляторов) электрон при переходе в зону проводимости оставляет вакантное место в валентной зоне — дырку. Из условия нейтральности вытекает, что дырка должна иметь положительный заряд. Оказывается, что такая дырка ведет себя как свободный носитель заряда. Функция распределения для дырок f' , очевидно, равна $1 - f$. Действительно, каждое из энергетических состояний занято либо электроном, либо дыркой, поэтому сумма вероятностей заполнения $f + f' = 1$.

В чистом полупроводнике число электронов в зоне проводимости равно числу дырок в валентной зоне. При этом наблюдается так называемая *собственная проводимость*, значение которой

$$\sigma = e(nb_n^0 + n_p b_p^0),$$

где n , n_p — концентрация электронов и дырок соответственно, а b_n^0 , b_p^0 — их подвижности. В этом случае $n = n_p$.

Количество электронов проводимости N можем найти, проинтегрировав вероятность заполнения состояний по всем возможным состояниям Z

$$N = \int f dZ. \quad (10.44)$$

Значение dZ выразим через элементы фазового пространства $d\Gamma$

$$dZ = 2 \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (10.45)$$

Здесь h^3 определяет объем элементарной ячейки фазового пространства, в котором могут расположиться не больше чем два

электрона с противоположными спинами: $d\Gamma = dp_x dp_y dp_z dx dy dz$, где p_x, p_y, p_z — проекции импульса на оси x, y, z соответственно. Учитывая (10.44) и (10.45), для концентрации электронов $n = \frac{N}{dx dy dz}$ имеем

$$n = \frac{2}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f dp_x dp_y dp_z,$$

или в сферической системе координат

$$n = \frac{2}{h^3} \int_0^{\infty} f p^2 dp \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

Пользуясь соотношением $W - W_n = p^2/2m_n^*$, где W_n — энергия зоны проводимости, можем перейти к интегрированию по энергиям. При этом имеем

$$n = \frac{8\sqrt{2}\pi m_n^{*3/2}}{h^3} \int_{W_n}^{\infty} f (W - W_n)^{1/2} dW. \quad (10.46)$$

Величина

$$(W - W_n)^{1/2} \frac{8\sqrt{2}\pi m_n^{*3/2}}{h^3} \equiv D_n$$

является энергетической плотностью состояний зоны, которая равна числу состояний на единичный интервал энергии $D_n = d\Gamma/dW$.

Как видно, плотность состояний растет в направлении глубины зоны. Аналогичное выражение имеем для плотности состояний дырок в валентной зоне

$$D_p = \frac{8\sqrt{2}\pi m_p^{*3/2}}{h^3} (W_p - W)^{1/2},$$

где W_p — энергетическое значение максимума валентной зоны, а m_p^* — эффективная масса дырок.

Рассмотрим два важных случая, когда интеграл (10.46) можем легко подсчитать. Первый случай, когда имеем дело с вырожденным электронным газом. При этом, как уже известно, для $W < \mu$ функция распределения $f = 1$, а для $W > \mu$ она резко падает до нуля

причем спад происходит в интервале $W - \mu$ порядка $k_0 T$.

Если $f = 1$, то после интегрирования уравнения (10.46) в пределах от W_n до μ получим

$$n = \frac{16\sqrt{2}\pi m_n^{*3/2}}{3h^3} (\mu - W_n)^{3/2}. \quad (10.47)$$

Соотношение (10.47) справедливо для металлов, где концентрация электронов $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, а также для легированных полупроводников, особенно для тех, где $m_n^* \ll m$. Действительно, малая эффективная масса, как и большая концентрация электронов, содействует вырождению. Вообще, математически состояние вырождения можем задать условием $\mu - W_n \gg k_0 T$.

Вырождение считаем значительным, когда $(\mu - W_n)/k_0 T \approx 5 \div 7$. Для типичного металла с $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и $m_n^* = m$ при комнатной температуре $(\mu - W_n)/k_0 T \approx 10^2$. Для полупроводника InSb, где $m_n^* = 0,013m$, вырождение возникает уже при $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($T = 300 \text{ K}$). При более низких температурах вырождение возникает для меньших n .

Второй случай — это так называемый *классический случай*. Он реализуется в полупроводниках при высоких температурах и малых концентрациях электронов. При таких условиях вероятность заполнения $f \ll 1$, а это означает, что квантовая статистика может быть заменена классической. Функция f будет намного меньше единицы, если $\exp[(W - \mu)/k_0 T] \gg 1$. Тогда $f \approx \exp[(\mu - W)/k_0 T]$, т. е. функция распределения переходит в классическое распределение Максвелла — Больцмана с постоянной нормирования $\exp(\mu/k_0 T)$. Теперь запишем выражение для концентрации электронов

$$\begin{aligned} n &= \frac{8\sqrt{2}\pi m_n^{*3/2}}{h^3} \int_{W_n}^{\infty} (W - W_n)^{1/2} \exp[(\mu - W)/k_0 T] dW = \frac{8\sqrt{2}\pi (m_n^* k_0 T)^{3/2}}{h^3} \times \\ &\times \exp(\mu/k_0 T) \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx, \\ x &= \frac{W - W_n}{k_0 T}. \end{aligned} \quad (10.48)$$

Интеграл, который входит в (10.48), является интегралом Эйлера или Г-функцией; $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$. Таким образом,

$$n = N_n e^{(\mu - W_n)/k_0 T}, \quad N_n = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_0 T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (10.48a)$$

Для концентрации дырок в валентной зоне полупроводников по аналогии с (10.48) запишем

$$n_p = N_p e^{(W_p - \mu)/k_0 T}, \quad N_p = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_0 T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Интересно отметить, что произведение nn_p не зависит от положения уровня химического потенциала. Для полупроводника с собственной проводимостью $nn_p = n_i^2 = n_{pi}^2$, а это означает, что концентрация свободных невырожденных носителей заряда в полупроводнике с собственной проводимостью (n_i , n_{pi}) определяется по формуле

$$n_i = n_{pi} = \sqrt{N_n N_p} e^{-(W_n - W_p)/2k_0 T}, \quad (10.49)$$

где $W_n - W_p$ — ширина запрещенной зоны W_g . Таким образом, температурная зависимость концентрации электронов и дырок имеет экспоненциальный характер. Произведение $N_n N_p$ в первом приближении можем считать независимым от температуры.

Температурная зависимость подвижности электронов и дырок в электрическом поле также слабая в сравнении с зависимостью экспоненциального множителя, поэтому для удельной электропроводимости можно записать

$$\sigma_i \cong \sigma_0 \exp(-W_g/2k_0 T).$$

Из наклона графика зависимости $\ln \sigma_i$ от $1/T$, который приблизительно является прямой линией, можем определить W_g .

В реальных полупроводниках электропроводность определяется наличием примеси в кристалле, особенно при низких температурах. Примеси, поставляющие электроны в зону проводимости, называются *донорами*, а те, которые захватывают электроны из валентной зоны, увеличивая число дырок в ней, называются *акцепторами*.

В широких пределах изменения концентрации электронов и дырок сохра-

няется справедливость соотношения (закон действующих масс) $nn_p = n_i n_{pi} = \text{const}$ как для донорных (n -типа), так и для акцепторных (p -типа) полупроводников. Итак, увеличение n за счет доноров приводит к уменьшению n_p и наоборот.

Проводимость n -типа возникает, например, тогда, когда собственные атомы кристалла, относящиеся к элементам IV группы (Ge, Si), частично замещены примесями, относящимися к элементам V группы (P, As, Sb). Тогда четыре из пяти валентных электронов примеси образуют валентные связи с четырьмя ближайшими атомами кристалла, а пятый оказывается слабо связанным с положительно заряженным ионом примеси. Сила этой связи будет в ϵ раз (ϵ — диэлектрическая постоянная) меньше, чем для точечных зарядов в вакууме.

Электрон, вращающийся вокруг примесного иона, имеет намного большую орбиту, чем в атоме водорода. По аналогии с последним для энергии примесей водородоподобной системы можем записать следующее уравнение:

$$W_d(n') - W_n = - \frac{e^4 m_n^*}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2 \hbar^2 n'^2},$$

где n' означает, как и для атома водорода, главное квантовое число. Знак «—» перед выражением свидетельствует о том, что уровни энергии примесных состояний расположены в запрещенной зоне.

Энергия ионизации $W_d(1)$ примесного атома $W_d(1) = \frac{W_H}{\epsilon^2} \left(\frac{m_n^*}{m} \right)$, где W_H — энер-

гия ионизации атома водорода. При ионизации электроны переходят с примесных уровней в зону проводимости, т. е. принимают участие в проводимости. Для Ge ($\epsilon = 16$, $m_n^* \cong 0,25 m$) $W_d(1) \cong 2 \times 10^{-21}$ Дж ($1,2 \cdot 10^{-2}$ эВ). Таким образом, примесные уровни, созданные элементами V группы в Ge, расположены близко около дна зоны проводимости. При комнатной температуре ($k_0 T \cong 4 \times 10^{-21}$ Дж) все они будут ионизированы. Поэтому уже $10^{-6}\%$ примеси дадут 10^{15} см^{-3} электронов в зоне проводимости. Одновременно концентрация собственных носителей заряда в Ge при комнатной

температуре составляет $n_i = n_{pi} = 2,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, незначительное количество примеси делает примесную проводимость полупроводникового материала преобладающей. При низких температурах, когда $W_d(1) \gg k_0 T$, концентрацию электронов проводимости, обусловленную донорами, определяют по формуле

$$n = \sqrt{N_d N_n} \exp[-W_d(1)/2k_0 T], \quad (10.50)$$

где N_d — концентрация примесных атомов — доноров. Обычно в этих условиях $n \ll N_d$, причем, что интересно, $n \sim N_d^{1/2}$. Формула (10.50) аналогична (10.49), которая определяет концентрацию собственных свободных носителей заряда. Сравнивая эти формулы, видим существенное количественное отличие между n и n_i . Для типичных полупроводников W_g приблизительно на два порядка больше W_d . Так как эти параметры являются показателями экспоненты, то даже при малой концентрации доноров, когда N_d на несколько порядков меньше N_n (для комнатной температуры $N_n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), примесная проводимость будет преобладающей. Заметим, что формула (10.50) справедлива лишь при низких температурах.

Элементы III группы (B, Al) в Ge и Si являются акцепторами. Примесный атом с тремя валентными электронами стремится захватить один электрон соседних атомов кристалла, чтобы заполнить четвертую ковалентную связь. Для этого необходима энергия $\sim 10^{-19} \text{ Дж}$ (0,6 эВ). Вследствие этого в валентной зоне возникает дырка. Система акцепторных водородоподобных уровней описывается формулой

$$W_p - W_a(n') = - \frac{m_p^* c^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 e^2 \hbar^2 n'^2}.$$

Уровни располагаются вблизи валентной зоны, как показано на рис. 10.22.

Рассматривая свойства полупроводников с точки зрения зонной теории, следует иметь в виду, что для случая реальных полупроводников необходимо учитывать сложный характер строения зонной структуры. Многие эффекты в полупроводниковых материалах существенно зависят от реальных форм изоэнергетических поверхностей в трехмерном

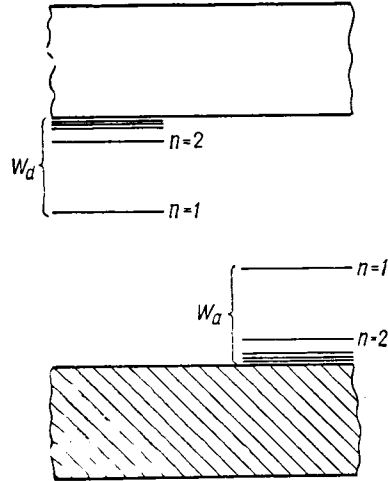


Рис. 10.22

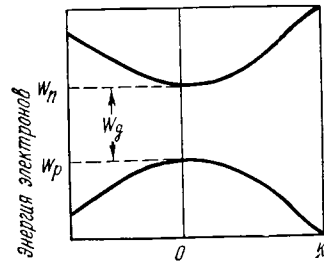


Рис. 10.23

$\vec{k}$ -пространстве. В идеализированной простой зонной структуре (рис. 10.23) одиночный минимум зоны проводимости реализуется при значении волнового вектора $\vec{k} = 0$. Для энергий, больших $W_n(\vec{k} \neq 0)$, можем нарисовать сферическую изоэнергетическую поверхность, концентрическую по отношению к центру зоны. В этом случае эффективная масса электрона в зоне проводимости m_n^* будет скалярной. Она не зависит от энергии, если энергия, т. е. $W - W_n$ возрастает пропорционально $\vec{k}^2$. Очевидно, что должны существовать другие незаполненные зоны при более высоких

* Указанные предположения следуют из формул для энергии электронов проводимости и дырок для параболических зон при $\vec{k} = 0$

$$W_n(k) = W_g + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_n^*}; \quad W_p(k) = - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_p^*}.$$

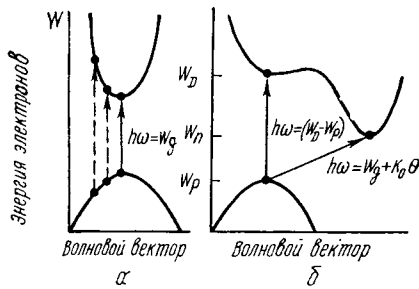


Рис. 10.24

значениях энергии, чем самая низкая зона проводимости. Предполагаем, что эти незаполненные зоны должны быть достаточно высокими и не нарушают простоты изображенной зоны. Подобным же образом полупроводник должен иметь некоторое число заполненных зон (на рис. 10.23 показана только самая верхняя из них). Предполагается, что она должна иметь форму, сравнимую с формой поверхности зоны проводимости, причем эти две зоны должны быть симметричны по отношению друг к другу (ось симметрии — ось волнового вектора). Максимум валентной зоны расположен также при $\vec{k} = 0$. Состояния с меньшими энергиями характеризуются скалярной эффективной массой m_p^* , не зависящей от энергии.

В действительности полупроводники всегда имеют более сложные зонные структуры. Точки в $\vec{k}$ -пространстве, соответствующие максимуму энергии валентной зоны W_p , могут соответствовать или не соответствовать точкам в $\vec{k}$ -пространстве, в которых расположен минимум энергии зоны проводимости W_n . Когда же такое совпадение (в центре или вне зоны Бриллюэна) существует, то говорят, что полупроводник обладает прямыми межзональными переходами валентная зона — зона проводимости. Например, сульфид кадмия и арсенид галлия обладают прямыми межзональными переходами, как и многие другие полупроводники, у которых W_n и W_p лежат в одних и тех же эквивалентных точках в $\vec{k}$ -пространстве, но не в центре зоны Бриллюэна. Сущность термина «прямые межзональные переходы» в том, что фотон с энергией $h\nu = W_g = W_n - W_p$ может

возбудить электрон из наивысшей заполненной валентной зоны прямо в одно из состояний, расположенное у самого дна зоны проводимости с помощью вертикального (в $\vec{k}$ -пространстве) перехода, как изображено на рис. 10.24, а.

Фотон с энергией, превышающей W_g , тоже может принимать участие в прямых вертикальных переходах, как это показано пунктирными стрелками на рис. 10.24, а. Созданные таким образом свободная дырка и свободный электрон обладают избыточной энергией $h\nu - W_g$ и, чтобы сохранить постоянство волнового вектора, должны будут несколько сместиться по шкале $\vec{k}$.

Такие полупроводники, как германий, кремний, обладают непрямыми межзональными переходами, поскольку минимум зоны проводимости в $\vec{k}$ -пространстве отдален от максимума валентной зоны. Прямые оптические переходы показаны на рис. 10.24, б как возможный случай, когда энергия фотонов превышает $W_D = W_p$, но электронно-дырочные пары с минимальной энергией образования не могут возникать в одноступенчатом (прямом) оптическом процессе. Однако не прямые или не вертикальные переходы происходят в таких случаях через промежуточное виртуальное состояние, а поэтому поглощение фотона сопровождается либо рождением, либо аннигиляцией решеточного колебания (фонона). Эта модель требует минимальной энергии фотона $W_g + k_0\Theta$ для непрямого перехода, который создает электронно-дырочную пару и фонон с энергией $k_0\Theta$ и импульсом $\hbar(\vec{k}_n - \vec{k}_p)$. Этот процесс может происходить при любой температуре. При нижнем значении пороговой энергии $W_g - k_0\Theta$ происходит другой процесс, в котором наряду с поглощением фотона поглощается фонон с импульсом $\hbar(\vec{k}_n - \vec{k}_p)$. Однако такой процесс ослабляется при низких температурах, когда нелегко получить необходимый фонон.

10.5.5. Сверхпроводимость

При охлаждении некоторых металлов и сплавов до достаточно низкой температуры (обычно лежащей в области тем-

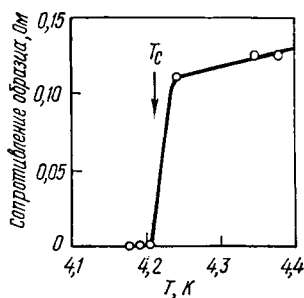


Рис. 10.25

ператур жидкого гелия) их сопротивление скачком падает до нуля. На рис. 10.25 приведены результаты экспериментов со ртутью. Заметим, что температурный интервал, в котором сопротивление уменьшалось до нуля, чрезвычайно узок. Температура, при которой происходит фазовый переход из состояния с нормальным электросопротивлением в сверхпроводящее, называется критической температурой T_c .

Электрическое сопротивление в сверхпроводящем состоянии равно или настолько близко к нулю, что не наблюдалось ослабление тока в сверхпроводящем кольце более года, вплоть до прекращения эксперимента. В некоторых сверхпроводящих материалах, особенно в тех, которые используются для сверхпроводящих магнитов, наблюдалось более быстрое уменьшение тока вследствие необратимых перераспределений магнитного потока в сверхпроводнике.

Магнитные свойства сверхпроводников столь же нетривиальны, как и электрические. Нулевое электрическое сопротивление достаточно хорошо характеризует сверхпроводящее состояние, но не объясняет его магнитных свойств. Экспериментально показано, что сверхпроводник в слабом магнитном поле ведет себя как идеальный диамагнетик, в объеме которого магнитная индукция равна нулю.

Если поместить образец в магнитное поле и охладить его ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние, то магнитный поток, первоначально пронизывающий образец, окажется вытолкнутым из него. Этот эффект называется *эффектом Мейснера*. На рис. 10.26 схематически показано различие в поведе-

нии идеального проводника и сверхпроводника в магнитном поле. Эти магнитные свойства играют важную роль в описании явления сверхпроводимости. Известно, что сверхпроводящее состояние представляет собой упорядоченное состояние электронов проводимости металлов. Упорядочение заключается в том, что электроны, свободные при температурах выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние, при охлаждении ниже этой температуры связываются в пары. Природа процесса образования электронных пар впервые была объяснена в 1957 г. Бардиным, Купером и Шриффером. Эту теорию сокращенно называют теорией БКШ.

Установлено, что сверхпроводимость — широко распространенное явление. Любой чистый металл ниже некоторой достаточно низкой критической температуры становится сверхпроводящим, хотя до настоящего времени не было, например, выявлено признаков сверхпроводимости для одновалентных щелочных и благородных металлов, несмотря на то, что исследования проводились до температур меньших, чем 0,1 К. Сверхпроводимость отсутствует также у ферромагнитных металлов. Магнитные примеси оказывают разрушающее воздействие на сверхпроводимость тела, в которое они вводятся. Сверхпроводимость может быть разрушена достаточно сильным магнитным полем. Пороговое или критическое магнитное поле, не-

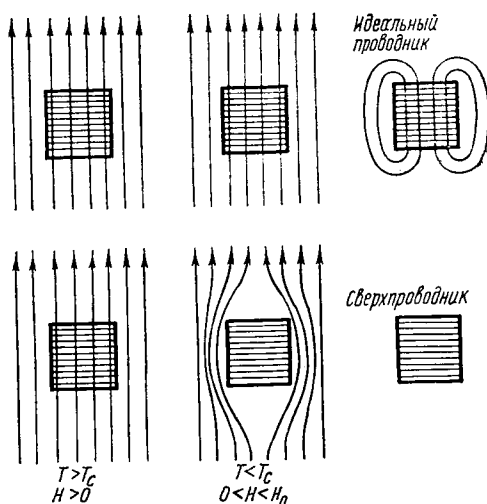


Рис. 10.26

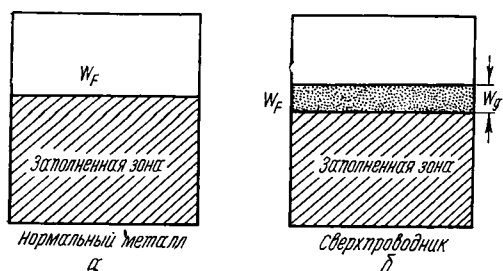


Рис. 10.27



Рис. 10.28

обходимое для разрушения сверхпроводимости, обычно обозначают через $H_c(T)$; величина критического поля зависит от температуры. При критической температуре критическое поле равно нулю: $H_c(T_c) = 0$.

Для всех сверхпроводников энтропия при охлаждении ниже T_c уменьшается. Это показывает, что сверхпроводящее состояние является более упорядоченным, чем нормальное, так как энтропия является мерой «разупорядочения» системы. Большинство электронов, термически возбужденных в нормальном состоянии, упорядочивается при переходе в сверхпроводящее состояние.

Для металлов в нормальном состоянии полная теплоемкость представляет собой сумму $C_p = AT + BT^3$, состоящую из члена, пропорционального T^3 , обусловленного колебаниями решетки, и члена, пропорционального T , отражающего температурную зависимость для фермиевского электронного газа. Вклад фононов в сверхпроводящем состоянии остается неизменным, однако электронная составляющая при этом более сильно зависит от температуры. Для некоторых сверхпроводников зависимость теплоемкости от температуры описывается формулой $C_p = A'e^{-A''/T} + B'T^3$, где A' , A'' и B' —

некоторые постоянные для данного материала. Наличие в первом члене экспоненты с показателем, пропорциональным $1/T$, говорит о том, что в данном случае возбуждение электронов связано с их переходом через энергетическую щель.

На рис. 10.27, а представлена зонная структура для металлов в нормальном состоянии, а на рис. 10.27, б — энергетическая щель вблизи уровня Ферми в сверхпроводящем состоянии. Энергетическая щель является характерной (но не универсальной) особенностью сверхпроводящего состояния. Теория БКШ позволяет объяснить наличие этой особенности. Энергетическая щель в сверхпроводниках отличается по своей природе от запрещенной зоны в диэлектриках. В диэлектриках наличие запрещенной зоны связано с кристаллической решеткой, в сверхпроводниках — с особенностью ферми-газа.

Эффект Мейснера показывает, что сверхпроводник ведет себя во внешнем поле B так, как если бы внутри образца $B = 0$. Этот важный результат не может быть получен из того факта, что сопротивление сверхпроводника равно нулю. По закону Ома $E = \rho j$ при конечном j и $\rho \rightarrow 0$ поле отсутствует. Из

уравнения Максвелла $\frac{dB}{dt} = -\text{rot} E = 0$ следует, что при нулевом сопротивлении $\frac{d\Phi}{dt} = 0$, т. е. магнитный поток

не изменится при переходе металла в сверхпроводящее состояние. Эффект Мейснера противоречит этому результату и дает основание считать, что идеальный диамагнетизм и отсутствие сопротивления являются двумя существенно независимыми свойствами сверхпроводящего состояния.

На рис. 10.28 показана кривая намагничивания для сверхпроводника, изготовленного в форме длинного твердого цилиндра и помещенного в продольное магнитное поле. Образцы, изготовленные из чистых материалов, которые описываются этой кривой, называются *сверхпроводниками I рода*, или мягкими сверхпроводниками.

Другие материалы описываются кривой, показанной на рис. 10.29, и называются *сверхпроводниками II рода*.

Обычно это сплавы или металлы переходной группы с большим электрическим сопротивлением, т. е. имеющие малую длину свободного пробега электронов в нормальном состоянии. Сверхпроводники II рода обладают сверхпроводящими электрическими свойствами вплоть до поля H_{c2} . Между нижним критическим полем H_{c1} и верхним H_{c2} плотность тока $B \neq 0$ и эффект Мейснера является неполным. Значение H_{c1} может более чем в 100 раз превышать значение критического поля H_c . В области напряженности полей между H_{c1} и H_{c2} линии потока пронизывают сверхпроводник, и он находится в вихревом состоянии.

В отличие от электрического поля, которое совсем не проникает в сверхпроводник, магнитное может проникать в сверхпроводник на глубину λ_L , которая обычно имеет порядок $10^{-6} - 10^{-5}$ см. В соответствии с феноменологической теорией электродинамики сверхпроводящего состояния глубина проникновения дается формулой $\lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}$, где n_s — плотность электронов в сверхпроводящем состоянии. При нулевой температуре сюда входят все электроны, однако по мере приближения температуры к T_c число сверхпроводящих электронов падает до нуля.

Глубина проникновения λ_L является фундаментальным параметром, характеризующим сверхпроводник. Другим не менее важным независимым параметром является собственная длина когерентности ξ_0 , определяемая по формуле $\xi_0 = \frac{2\pi v_F}{\pi W_g}$, где v_F — скорость электронов на поверхности Ферми.

Длина когерентности представляет собой расстояние, на протяжении которого в магнитном поле, меняющемся в пространстве, ширина энергетической щели не изменяется. Для существования промежуточного состояния у сверхпроводников II рода необходимо, чтобы длина когерентности, связанная с волновыми функциями сверхпроводящего состояния, была меньше, чем выведенная глубина проникновения λ_L . Волновые функции сверхпроводника I рода когерентны на расстояниях гораздо больших, чем глубина проникновения.

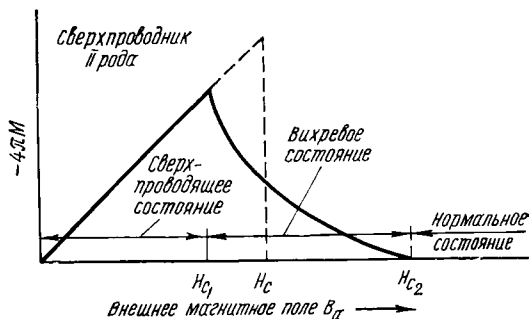


Рис. 10.29

Заметим, что сверхпроводимость наблюдается преимущественно у тех твердых тел, у которых обычная проводимость не слишком велика (т. е. электроны существенно рассеиваются фононами). Существует модель электрона, движущегося по решетке и непрерывно испускающего и поглощающего виртуальные фононы. Согласно этой модели предполагается, что электрон в металле возмущает в своей окрестности атомы, приводя их в колебательное движение, а возмущение решетки в свою очередь воздействует на электрон. Это позволило утверждать, что такой тип взаимодействия мог бы дать основное состояние с меньшей энергией, чем полностью невзаимодействующие электроны, и что такое сверхпроводящее основное состояние должно быть отделено от состояния с нормальной проводимостью энергетической щелью.

Если электрон-фононные взаимодействия существенны, то T_c будет пропорциональна температуре Дебая Θ для изотопа данного элемента. Это означает, что T_c будет изменяться как $M^{-1/2}$, где M — масса изотопа. Действительно, такой изотопический эффект был подтвержден экспериментально.

Купер рассмотрел последовательность событий, начинающуюся с того, что электрон деформирует решетку в своей окрестности. Это приводит к рождению фонона, который распространяется по кристаллу. Затем второй электрон включается во взаимодействие, поглощая фонон. Если обозначить начальный и конечный волновые векторы первого электрона через $\vec{k}_a$ и $\vec{k}_a^*$, а соответствующие волновые векторы для второго электрона — через

$\vec{k}_b$ и $\vec{k}_b^*$, то $\vec{k}_a - \vec{k}_a^* = \vec{k}_b^* - \vec{k}_b - \vec{k}_{\text{фон.}}$. На первый взгляд, можно было бы представить аналогичный закон сохранения и для энергии, приобретаемой одним электроном за счет ее убыли у второго электрона. Однако, поскольку процесс обмена фононами виртуальный, энергия сохраняется для всего кристалла, но энергия пары электронов не обязана после обмена оставаться такой же. Следовательно, было показано, что для пары электронов, находящихся под самой поверхностью Ферми, фоновый обмен, приводящий к сколь угодно слабому притягивающему взаимодействию, будет давать связанное состояние.

В теории БКШ показано, что при нулевой плотности тока преимущественные условия для конденсации в связанные пары имеют электроны с противоположно направленными спинами и противоположными значениями волнового вектора. В спаривание вовлекаются электроны, энергии которых отличаются от энергии Ферми не более чем на $k_0\Theta$.

Таким образом, взаимодействие электрон — решетка — электрон представляет собой притяжение и ведет к появлению энергетической щели такой ширины, что ее можно обнаружить экспериментально. Критическое поле, тепловые свойства и большинство электромагнитных свойств зависят от наличия этой щели. В специальных условиях сверхпроводимость может иметь место и без энергетической щели.

Куперовская пара симметрична относительно $\vec{k} = 0$ для сверхпроводника с нулевой плотностью тока. Для случая, когда имеется отличный от нуля постоянный ток, вся поверхность Ферми сдвинута как целое (вместе с окружающей ее энергетической щелью), и каждая куперовская пара обладает отличным от нуля количеством движения. В отличие от обычного электрического тока в нормальном проводнике этот сверхпроводящий ток не может быть ослаблен рассеивающим действием фонона или какого-либо локализованного дефекта. Энергетическая щель стабилизирует куперовские пары, препятствия малым изменениям полного количества движения. Таким образом, бесконечная проводимость

сверхпроводника для постоянного тока также хорошо объясняется теорией.

Согласно теории БКШ, энергетическая щель уменьшается до нуля по мере того, как температура приближается к T_c , поскольку доля электронов, находящихся в спаренных состояниях, падает с ростом температуры, что также подтверждается экспериментально.

§ 10.6. КВАЗИЧАСТИЦЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С КОЛЕБАНИЯМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Как известно, атомная динамика идеального кристалла описывается коллективными движениями. Примером таких движений служат как тепловые волны, так и движения обобществленных электронов. С квантовой точки зрения коллективное движение в кристалле эквивалентно газу некоторых частиц с энергией $W = \hbar\omega$ и импульсом $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Эти частицы называют в общем случае элементарными возбуждениями, или квазичастицами.

Следует отличать квазичастицы от тех реальных частиц (электронов, атомов, ионов), из которых в действительности построен кристалл. Квазичастицы — корпускулярная модель коллективных волновых движений. Формально они возникают в результате квантования волн, распространяющихся по периодической структуре; естественно, что они отражают специфику конкретной структуры. Квазичастицы существуют постольку, поскольку существует сама структура. Они не могут быть «вынуты» из кристалла, с разрушением кристалла они исчезают.

Представление кристалла в виде газа квазичастиц — сущность так называемого метода возбуждений. Этот метод является основным в современной теории твердого тела, так как он позволяет свести крайне сложную динамику большого коллектива сильно взаимодействующих реальных частиц к относительно простой динамике газа квазичастиц.

10.6.1. Типы квазичастиц

Коллективные движения могут иметь разную физическую природу, в связи с чем существуют различные типы частиц. Их можно разбить на две группы: квазичастицы коллективного и индивидуального происхождения. В первом случае квазичастицы не имеют ничего общего с реальными частицами; «появление» одной такой квазичастицы обусловлено движением всего коллектива реальных частиц. Во втором случае квазичастица «происходит» от отдельной реальной частицы, характеристики которой объясняются в результате ее обобществления коллективом.

Тепловые колебания решетки порождают упругие волны в кристалле. Квантование этих волн приводит к квазичастицам, называемым *фононами*. В упорядоченной магнитной структуре, например в ферромагнетике, возникают коллективные движения в виде так называемых спиновых волн, связанных с изменениями ориентации спиновых моментов ионов магнитной структуры. Квантование спиновых волн приводит к квазичастицам, называемым *магнонами*. В электронно-дырочном коллективе (электронно-дырочной плазме) возникают коллективные движения в виде так называемых плазменных волн, связанных с изменениями плотности плазмы. Квантование плазменных волн приводит к квазичастицам, называемым *плазмонами*. Фононы, магноны, плазмоны — примеры квазичастиц коллективного происхождения.

Примером квазичастиц другой группы могут служить электроны проводимости и дырки. Каждая такая квазичастица «происходит» (в одиночестве или в паре с другой квазичастицей) от определенного реального электрона, который совершил соответствующий квантовый переход. Здесь ярко проявляется соответствие между квазичастицей и «породившей» ее реальной частицей. Однако и в этом случае движение квазичастиц имеет коллективный характер, хотя и не столь очевидный, как в случае, например, фононов. Коллективный характер движения электронов проводимости или дырок проявляется в «размазаннос-

ти» по пространству их волновых функций, в невозможности локализации их вблизи какого-либо узла решетки, т. е. в обобществлении этих квазичастиц всем атомным коллективом, образующим кристалл.

В отличие от реальных частиц квазичастицы «живут» в дискретном пространстве, в периодической структуре. Дискретность пространства квазичастиц приводит к тому, что их импульс принимает физически различные значения лишь в пределах зоны Бриллюэна. Кроме того, пространство квазичастиц ограничено объемом кристалла; это приводит к квантованию импульса (правда, дискретность импульса относительно невелика и не всегда принимается во внимание).

Особенно велики различия между реальными частицами и квазичастицами коллективного происхождения. Для реальных частиц закон дисперсии универсален: $W = p^2/2m$ (для нерелятивистских частиц), $W = pc$ (для фотонов).

Что же касается квазичастиц коллективного происхождения, то для них закон дисперсии существенно зависит от свойств того конкретного «пространства», в котором эти квазичастицы «живут», т. е. от структурно-динамических особенностей данного кристалла. При этом закон дисперсии квазичастиц зависит также и от направления в кристалле.

К фононам приходят в результате квантования упругих волн. Если ω , $\vec{k}$, α — частота, волновой вектор и поляризация упругой волны, то соответствующие этой волне фононы имеют энергии $W = \hbar\omega$, импульс $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ и поляризацию α . Закон дисперсии $\omega = \omega_\alpha(\vec{k})$ для таких волн превращается в закон дисперсии фононов. В соответствии с наличием нескольких ветвей упругих колебаний говорят о наличии нескольких фононных ветвей; в частности, используют термины «акустические» и «оптические фононы».

Фононы могут возбуждаться в одном и том же состоянии в большом количестве, причем полное число фононов в системе не является постоянной величиной. Следовательно, с точки зрения статистики, фононы являются бозона-

ми (т. е. они подчиняются статистике Бозе

$$f(W) = \left[\exp\left(\frac{W - \mu}{k_0 T}\right) - 1 \right]^{-1}$$

независимо от статистики атомов, образующих кристалл, при этом $\mu = 0$). Таким образом, равновесный фононный газ описывается функцией

$$f(W) = [\exp(W/k_0 T) - 1]^{-1}.$$

Различия между фононами и фотонами сводятся к следующему. Эти квазичастицы имеют разную физическую природу: фотон — квант поля электромагнитной волны, фонон — квант поля решеточных колебаний. Фононы «существуют» в кристаллической решетке, бесмысленно говорить о пучке фононов, выходящем из кристалла. Импульс фонона квантуется и ограничен пределами зоны Бриллюэна; импульс фотона может принимать, в принципе, любые значения. Энергия фонона имеет предельное, характерное для выбранного кристалла, значение; для фотона не вводится понятие предельного значения энергии. Закон дисперсии фонона зависит от выбора кристалла и от выбора направления в данном кристалле. Безусловно, между фотонами и фононами имеется ряд аналогий. Фотон и фонон имеют одинаковые статистические свойства: они являются бозонами с химическим потенциалом, равным нулю. Фотон и фонон не имеют электрического заряда и массы покоя, локализованы в пространстве с точностью до длины волны.

Особенно много сходства между фотонами и дебаевскими фононами, т. е. фононами, рассматриваемыми в рамках модели Дебая. Длина волны таких фононов много больше параметра решетки, что позволяет заменить кристалл изотропной непрерывной средой. Поэтому закон дисперсии таких фононов ($W \sim \hbar k$) оказывается аналогичным закону дисперсии фотонов в вакууме ($W = pc$).

В заключение целесообразно сопоставить характерные величины энергий и импульсов фотонов и фононов. При длине волны света в 1 мкм энергия фотона составляет 1,2 эВ. Характерная максимальная энергия фонона порядка 0,01 эВ. Отсюда следует, что в области видимого и

особенно ультрафиолетового диапазона энергия фотона намного больше энергии фонона. В инфракрасной области эти энергии могут оказаться сопоставимыми (при λ света порядка и выше 10^2 мкм).

Обратимся к импульсам фотонов и фононов. При $\lambda = 1$ мкм волновой вектор фотона составляет примерно 10^5 см $^{-1}$. Характерная величина волнового вектора фонона соответствует размерам зоны Бриллюэна и, следовательно, равна $\pi/a \cong 10^8$ см $^{-1}$. Отсюда следует, что в области видимого, ближнего ультрафиолета и особенно инфракрасного диапазонов импульс фотона намного меньше импульса фонона. При этом предполагается, что роль фононов с волновыми векторами $|\vec{k}| \ll \pi/a$ обычно несущественна. Таким образом, если энергия фотона оказывается намного больше энергии фонона, то справедливо обратное утверждение: импульс фотона, как правило, меньше импульса фонона.

10.6.2. Взаимодействие квазичастиц

Взаимодействие квазичастиц обуславливает ряд физических явлений и приводит к появлению новых квазичастиц.

Фонон-фононное взаимодействие. Отсутствие взаимодействия между фононами соответствует гармоничности колебаний атомов (ионов) кристаллической решетки. Фонон-фононные взаимодействия объясняются ангармоничностью колебаний решетки. Они обуславливают ряд макроявлений, например, тепловое расширение кристаллов, появление линейного члена в теплоемкости кристаллов и др.

Электрон-фононное взаимодействие. В адиабатическом приближении колебания решетки и движения обобществленных кристаллом электронов рассматриваются порознь; иными словами, не учитывается электрон-фононное взаимодействие. При этом удастся корректно рассмотреть энергетические состояния кристалла. Однако из рассмотрения выпадает ряд важных эффектов, обусловленных взаимодействием электронов и фононов. Это взаимодействие проявляется в поглощении и испускании электроном фонона, что приводит, в част-

ности, к затуханию в кристаллах звуковых волн и к теплоспротивлению; в рассеянии электрона на фононе, что следует рассматривать как один из основных механизмов электросопротивления кристаллов; в обмене виртуальными фононами, происходящем между двумя электронами, что приводит к эффективному притяжению электронов и обуславливает эффект сверхпроводимости; в эффекте сопровождения электрона «облаком» фононов, которое может существенно изменить эффективную массу и привести к появлению новой квазичастицы — *полярона*.

Электронно-дырочное взаимодействие приводит к появлению квазичастиц, представляющих для квантовой электроники особый интерес. Эти квазичастицы называют *экситонами*.

Поглощение фотонов диэлектриками и полупроводниками может приводить, как известно, к рождению электронно-дырочных пар. При этом возможны две качественно различные ситуации:

1. Энергия фотона больше ширины запрещенной зоны ($\hbar\omega > W_g$); образовавшиеся электрон и дырка ведут себя самостоятельно — каждая из этих квазичастиц самостоятельно участвует в переносе электрического заряда.

2. Энергия фотона меньше ширины запрещенной зоны ($\hbar\omega < W_g$); родившийся электрон проводимости и дырка могут образовать в этом случае связанную пару с энергией связи $W_e = W_g - \hbar\omega$.

Эту связанную пару называют *экситоном*. Экситон электронейтрален и непосредственно в переносе электрического заряда не участвует. Образование экситонов объясняет поглощение света в диэлектриках, не приводящее к фотопроводимости (экситонное поглощение). Энергия связи W_e экситона квантуется как энергия любого связанного состояния. Кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой позволяет рассматривать экситон приближенно, как своеобразный водородоподобный «атом», уровни энергии которого определяются по формуле $W_e = -\frac{m'e^4}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2\epsilon_d^2n'^2}$, где

$$m' = \frac{m_e^* m_p^*}{m_e^* + m_p^*} \text{ — приведенная масса элект-}$$

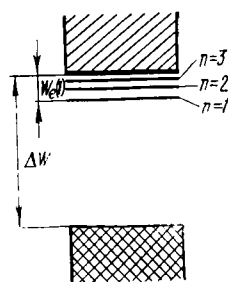


Рис. 10.30

рона и дырки, n' — целое число, ϵ_d — диэлектрическая проницаемость кристалла.

На рис. 10.30 показана структура экситонных уровней энергии вблизи дна зоны проводимости. Нижний экситонный уровень $n' = 1$ расположен на расстоянии $W_e(1) = \frac{m'e^4}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2\epsilon_d^2}$ от дна

зоны проводимости. Величина $W_e(1)$ — энергия, необходимая для разделения экситона, находящегося в основном состоянии, на свободные электрон и дырку. В кристалле с $\epsilon_d = 5$ и $m' = 0,5 m$ $W_e(1) = 0,25$ эВ. Экситон можно рассматривать как «возбужденный электрон», который все время остается вблизи образовавшейся дырки и характеризуется временем жизни $\approx 10^{-8}$ с. При определенных условиях, например, столкновении экситона с примесным атомом, возможна рекомбинация электрона и дырки и, как следствие, освобождение энергии возбуждения. Возможно также освобождение энергии с излучением при переходе экситона из возбужденных состояний ($n' > 1$) в основное ($n' = 1$). Таким образом, экситоны — это своеобразные «атомные аккумуляторы энергии», способные переносить энергию от одних точек кристалла к другим. Именно это свойство является важным для участия экситонов в различных процессах в кристаллах.

Степень пространственной локализации волновой функции экситона зависит от типа кристалла. Обычно «размеры» экситона существенно больше расстояния между узлами решетки. Однако в случае молекулярных кристаллов «размер» экситона может стать порядка указанного расстояния — здесь экситон

следует рассматривать как переходящее от молекулы к молекуле возбужденное состояние молекулы (так называемый экситон Френкеля).

Экситон-фононное взаимодействие. Весьма важен учет взаимодействия экситонов и фононов. Так, например, без учета этого взаимодействия трудно было бы объяснить экситонное поглощение света в кристалле. В самом деле, пусть при поглощении фотона возникает экситон, который не взаимодействует с фононами (а также с другими экситонами и примесями). Такой экситон, сохраняя импульс фотона, будет двигаться по кристаллу, дойдет до границы и в конечном итоге выйдет наружу, превратившись в фотон той же частоты. В действительности же порожденный фотоном экситон взаимодействует с другими квазичастицами и прежде всего с фононами. Наблюдаются случаи слабой экситонной связи, сильной и промежуточной. Эти взаимодействия и определяют характер поведения экситона в кристалле.

Фононы участвуют также и в самих процессах рождения и уничтожения экситона. В связи с этим различают экситоны, родившиеся при прямых и не прямых переходах. При прямом переходе уничтожается фотон, рождается экситон. При не прямом переходе уничтожается фотон, рождается экситон, кроме того, уничтожается либо рождается фонон. Условия сохранения энергии и импульса частиц имеют следующий вид:

для прямого перехода $\hbar\omega_v = W_s$, $\hbar\vec{k} = \vec{p}_s$, для непрямого перехода $\hbar\omega_v + \hbar\omega_\phi = W_s$, $\hbar\vec{k} + \vec{p}_\phi = \vec{p}_s$ либо $\hbar\omega_v = W_s + \hbar\omega_\phi$, $\hbar\vec{k} = \vec{p}_s + \vec{p}_\phi$, здесь $\hbar\omega_v$ и $\hbar\vec{k}$ — энергия и импульс фотона, $\hbar\omega_\phi$ и $\vec{p}_\phi$ — энергия и импульс фонона, W_s и $\vec{p}_s$ — энергия и импульс экситона (не следует путать W_s с энергией связи экситона $W_e(1)$, так как в случае прямых переходов $W_s = W_g - W_e(1)$ (рис. 10.30)).

Участие фонона весьма мало влияет на энергию экситона, но зато может существенно увеличить его импульс. Естественно, что уничтожение такого экситона возможно лишь в результате непрямого перехода путем рождения фо-

тона и рождения либо уничтожения фотона (фонон заберет «избыток» импульса экситона). Поскольку не прямые переходы менее вероятны, чем прямые, то отсюда следует, что «не прямые» экситоны «живут» дольше. Если время жизни «прямых» экситонов порядка 10^{-8} с, то для «не прямых» оно может возрасти до 10^{-3} с. Это позволяет создавать большие концентрации экситонов, накапливать их.

10.6.3. Взаимодействие электромагнитного излучения с колебаниями кристаллической решетки

До сих пор рассматривались процессы, при которых происходит исчезновение фотонов и возникновение фононов. Однако существуют явления, в которых взаимодействие электромагнитного излучения с веществом сводится к процессам рассеяния фотонов с созданием (или уничтожением) фононов. Такие эффекты очень слабы, поскольку они определяются ангармоническими взаимодействиями электромагнитного поля с кристаллической решеткой. Примером рассеяния фотонов на колебаниях решетки является известное явление комбинационного рассеяния (КР). Поскольку КР происходит с участием колебаний кристаллической решетки, с помощью этого явления можем получить важную информацию о динамике движения атомов и молекул кристалла.

При изучении КР в кристаллах это рассеяние обычно представляют как процесс взаимодействия квазичастиц. Например, стоксово КР можно описать как процесс распада кванта света $\hbar\omega_0$ на оптический фонон $\hbar\Omega$ и фотон $\hbar\omega'$; антистоксово рассеяние — как столкновение кванта света $\hbar\omega_0$ и оптического фонона $\hbar\Omega$, в результате которого возникает квант света $\hbar\omega''$. Законы сохранения энергии и квазиимпульса для этих процессов имеют вид

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega' + \hbar\Omega, \quad \hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k};$$

$$\hbar\omega_0 + \hbar\Omega = \hbar\omega'', \quad \hbar\vec{k}_0 + \hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}''.$$

Здесь $\vec{k}_0$, $\vec{k}'$, $\vec{k}''$ — волновые векторы квазичастиц падающего и рассеянного

излучения, $\vec{k}$ — волновой вектор оптического фонона. Отметим, что вместо оптического фонона в процессе рассеяния могут участвовать и другие квазичастицы кристалла, например акустические фононы, магноны, плазмоны и т. д.

Из приведенных уравнений следует, что модуль волнового вектора оптического фонона, участвующего в рассеянии, имеет тот же порядок величины, что и модуль волнового вектора фотона, т. е. $|\vec{k}| \ll \pi/a$, где a — линейный размер элементарной ячейки. Таким образом, изучение спектров КР — первого порядка (здесь при рассеянии фотона создается или уничтожается один оптический фонон), по существу, является изучением спектра длинноволновых оптических фононов ($|\vec{k}| \cong 0$).

В дальнейшем были обнаружены также спектры КР второго порядка, дающие ценную информацию о фононах с $\vec{k} \neq 0$, т. е. о фононах всей зоны Бриллюэна. Однако ввиду больших экспериментальных трудностей (особенно из-за малой интенсивности) спектры КР второго порядка были исследованы лишь для небольшого числа кристаллов. Открытие лазеров — источников монохроматического направленного поляризованного излучения — привело к совершенно новым возможностям в спектроскопии КР. В КР второго порядка участвуют одновременно два фонона. При этом осуществляются следующие процессы:

1. Фотон $\hbar\omega_0$ (падающее излучение) распадается на фотон $\hbar\omega'$ (рассеянное излучение) и два фонона $\hbar\Omega_1$ и $\hbar\Omega_2$. Законы сохранения энергии и квазиимпульса для такого процесса имеют вид

$$\begin{aligned}\hbar\omega_0 &= \hbar\omega' + \hbar\Omega_1 + \hbar\Omega_2, \\ \hbar\vec{k}_0 &= \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2.\end{aligned}$$

2. Фотон $\hbar\omega_0$ взаимодействует с фононом $\hbar\Omega_1$. В результате рассеяния получается фотон $\hbar\omega''$ и фонон $\hbar\Omega_2$. Законы сохранения имеют вид

$$\begin{aligned}\hbar\omega_0 + \hbar\Omega_1 &= \hbar\omega'' + \hbar\Omega_2, \\ \hbar\vec{k}_0 + \hbar\vec{k}_1 &= \hbar\vec{k}'' + \hbar\vec{k}_2.\end{aligned}$$

3. Фотон $\hbar\omega_0$ взаимодействует одновременно с двумя фононами $\hbar\Omega_1$ и $\hbar\Omega_2$.

Законы сохранения принимают вид

$$\begin{aligned}\hbar\omega_0 + \hbar\Omega_1 + \hbar\Omega_2 &= \hbar\omega'', \\ \hbar\vec{k}_0 + \hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 &= \hbar\vec{k}''.\end{aligned}$$

Поскольку при этих процессах абсолютная величина волновых векторов фотонов мала по сравнению с размерами первой зоны Бриллюэна, то для волновых векторов фононов, участвующих в процессах рассеяния, приближенно выполняется соотношение $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = 0$ или $\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = 0$.

Из последних равенств следует, что в процессе комбинационного рассеяния второго порядка могут принимать участие фононы не только начала первой зоны Бриллюэна, но и любой ее точки, в частности, лежащей на границе зон. Таким образом, изучение спектров второго порядка позволяет получить информацию о фононном спектре всей первой зоны Бриллюэна.

Некоторые типы оптических колебаний кристаллической решетки вызывают в кристаллах появление электронной поляризации. Такие колебания называются полярными. Полярные колебания ионов кристаллической решетки сопровождаются возникновением электромагнитных волн, сильно взаимодействующих с механическими колебаниями. Уравнения движения для полярных колебаний поэтому должны описывать как смещение ионов друг относительно друга, так и компоненты электромагнитного поля. Совместное решение уравнений для относительных смещений ионов и уравнений Максвелла для случая кубического ионного кристалла позволило установить для этого случая зависимость частоты ω от величины волнового вектора. Полученный закон дисперсии в области малых значений волновых векторов и соответствующий центру зоны Бриллюэна ($|\vec{k}| \ll \pi/a$, где a — период кристаллической решетки) представлен на рис. 10.31. Горизонтальная сплошная линия 1 представляет собой ветвь продольного оптического фонона ω_L . Сплошные кривые 4 и 5 соответствуют решению для поперечных колебаний. Штриховые линии 2 и 3 представляют собой дисперсию электромагнитной волны (фотонов) и

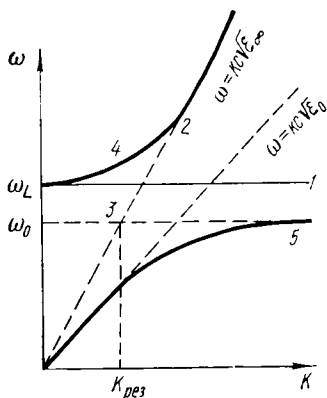


Рис. 10.31

поперечных оптических фононов $\omega_T \equiv \omega_0$ соответственно, при неучете взаимодействия между ними (ω_0 — собственная частота дипольно-активного колебания кристаллической решетки).

Интересной особенностью закона дисперсии фотонов и фононов является то, что их графики (пунктирные линии 2 и 3 на рис. 10.31) пересекаются. В точке пересечения ($\omega = \omega_0$ и $k = k_{\text{рез}}$) частоты и волновые векторы (длины волн) колебаний различной природы совпадают. Поэтому при наличии даже малого взаимодействия между этими колебаниями должен наблюдаться некий резонанс, существенно влияющий как на электромагнитные, так и на механические процессы в изучаемой системе.

Действительно, взаимодействие между фотонами и фононами в кристалле приводит к возникновению двух ветвей 4 и 5 (рис. 10.31). Из рисунка видно, что при частотах $\omega \gg \omega_L$ верхняя дисперсионная ветвь переходит в дисперсионную ветвь фотонов в кристалле, описываемую выражением $\omega = kc/\sqrt{\epsilon_\infty}$ (ϵ_∞ — диэлектрическая постоянная на частотах, значительно больших ω_0 , но меньших, чем частоты электронных переходов). Возникающие в кристалле электромагнитные волны с такими частотами не могут вовлечь в движение решетку вследствие ее инертности. Энергия колебаний в этом случае носит электромагнитный характер. При $k \rightarrow 0$ частота поперечных колебаний решетки, описываемых верхней дисперсионной кривой 4, стремится к частоте продольного опти-

ческого фонона ($\omega \rightarrow \omega_L$), и энергия кванта в этом случае носит в основном механический характер.

При частотах $\omega \ll \omega_0$ нижняя ветвь 5 описывается законом дисперсии электромагнитных волн с некоторой статической диэлектрической проницаемостью ϵ (рис. 10.31). При столь низкочастотных колебаниях решетка успевает полностью подстраиваться к электромагнитному полю, вызывая лишь уменьшение скорости электромагнитной волны. Но поскольку частота далека от резонансной, механические смещения ионов малы, и энергия возбуждений в основном носит электромагнитный характер. Наоборот, при $\omega \rightarrow \omega_0$, $k \gg k_{\text{рез}}$ смещения ионов велики, и энергия квантов возбуждения носит механический характер. Область частот между ω_0 и ω_L соответствует $\epsilon < 0$; электромагнитное излучение, частота которого попадает в данный интервал, не проходит через кристалл — в этой области наблюдается полоса сильного оптического отражения. Однако в области промежуточных значений волновых векторов $\vec{k}$ ($k \sim k_{\text{рез}}$) поперечные колебания решетки смешиваются с электромагнитными колебаниями. Энергия такого смешанного состояния имеет электромагнитно-механическую природу, и соответствующие кванты называются *поляритонами*. Таким образом, фотоны и фононы в среде могут рассматриваться как предельные случаи поляритонов. В общем случае поляритоны описывают дисперсию реальных фотонов в среде при наличии в ней полярных (дипольноактивных) колебаний.

Заметим, что исследование рассеяния света на поляритонах необходимо проводить под малыми углами ϕ по отношению к возбуждающему излучению. При изменении угла рассеяния ϕ будет изменяться и величина волнового вектора $\vec{k}$ поляритона, участвующего в рассеянии, а следовательно, и частота рассеянного света. Безусловно, для наблюдения КР света на поляритонах необходимо, чтобы в кристалле существовали фононы дипольно-активные (что необходимо для возникновения поляритонов) и комбинационно-активные. Такими свойствами обладают оптические фо-

ноны в кристаллах без центра симметрии.

Впервые КР света на поляритонах экспериментально наблюдалось в 1965 г. В настоящее время КР света является эффективным методом исследования характеристик спектра поляритонных возбуждений и их изменений в результате взаимодействия поляритонов с другими элементарными возбуждениями и многочастотными состояниями в твердом теле.

Рассеяние фотонов, при котором возникают или уничтожаются акустические фононы, называется эффектом Мандельштама — Бриллюэна. Из-за большого различия скоростей звука и света изменение энергии фотонов при таком рассеянии ничтожно мало. Поэтому для на-

блюдения рассеяния Мандельштама — Бриллюэна необходимо использовать аппаратуру высокого разрешения и источники света с высокой степенью монохроматичности.

Ангармонические члены, которые ответственны за рассматриваемое рассеяние, весьма малы, поэтому эффективность такого рассеяния света также ничтожно мала. Применение мощных источников излучения — лазеров позволяет создавать условия для возникновения так называемого вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна, при котором наблюдается когерентное усиление ультразвуковых колебаний за счет искусственного увеличенного рассеяния фотонов.

Глава

11

ОПТИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ (ЛАЗЕРЫ)

В 1964 г. за разработку и создание квантовых генераторов (лазеров) советским ученым, сотрудникам Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР Н. Г. Басову и А. М. Прохорову и американскому ученому Ч. Х. Таунсу была присуждена Нобелевская премия по физике.

Название «лазер» представляет собой аббревиатуру от английских слов — Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, что означает: усиление света с помощью вынужденного излучения.

Как по физическим принципам работы, так и по названию лазер является оптическим аналогом мазера (§ 7.5).

Лазерное излучение, в отличие от шумового, характеризуется высокой когерентностью и монохроматичностью. С помощью лазеров можно создавать потоки поляризованного света достаточно

большой мощности и острой направленности. Перечисленные особенности лазерного излучения определяют основные направления использования оптических квантовых генераторов. Большое значение имеет изучение различных нелинейных эффектов. Возможность их экспериментального исследования обусловлена большой интенсивностью лазерного излучения, которое при фокусировке может создавать поля с напряженностью порядка 10^8 В/м и более.

В результате исследований оптических квантовых генераторов и эффектов, связанных с использованием лазерного излучения, возникло относительно новое направление в физике — лазерная спектроскопия. Высокие темпы ее развития обусловлены возможностью использования достижений квантовой электроники оптического диапазона для решения принципиально новых проблем науки и техники.

Рассмотрим процесс распространения параллельного пучка света в некоторой среде, которая характеризуется коэффициентом поглощения $k(\nu)$. Интенсивность светового потока изменяется согласно закону Бугера — Ламберта — Бера

$$I(\nu) = I_0 \exp(-k(\nu)x), \quad (11.1)$$

где ν — частота.

Коэффициент поглощения $k(\nu)$ можем связать с вероятностью перехода между соответствующими уровнями энергии и их заселенностью. Пусть среда, в которой распространяется свет, содержит центры поглощения, характеризующиеся двумя уровнями энергии W_1 и W_2 , между которыми возможен оптический переход на частоте ν (рис. 11).

Роль таких центров поглощения выполняют атомы, ионы, молекулы, экситоны и др. частицы. Эти центры представляют собой газ или центры активации некоторой матрицы, которая может быть жидкостью или твердым телом.

Обозначим коэффициенты Эйнштейна для спонтанных и вынужденных переходов через A и B , а вероятности неоптических переходов между уровнями 1 и 2 — P_{12} и P_{21} ; уровни считаем невырожденными. Таким образом, имеем $B_{12} = B_{21} = B$ и $A_{21} = A$.

Если отсутствует внешнее возбуждение, частицы находятся в равновесии с окружающей средой и фоном теплового излучения с плотностью ρ_0 . Заселенность уровней 1 и 2 со временем не изменяется, хотя частицы непрерывно совершают переходы из основного состояния в возбужденное и наоборот. При этом выполняются соотношения

$$N_1 + N_2 = N, \quad (11.2)$$

$$N_2 = N_1 \exp(-h\nu/kT), \quad (11.3)$$

$$dN_1 = -dN_2 = -(P_{12} + B\rho_0)N_1 dt + (P_{21} + A + B\rho_0)N_2 dt = 0. \quad (11.4)$$

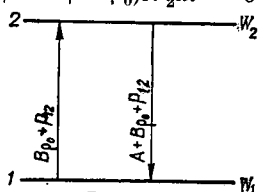


Рис. 11.1

Уравнение (11.2) отражает постоянство общего количества частиц N в единице объема, часть которых находится в состоянии 1 (N_1), а другая (N_2) — в состоянии 2. Соотношение (11.3) соответствует распределению Больцмана по уровням 1 и 2, разделенным энергетическим интервалом $h\nu = W_2 - W_1$, при температуре T . Равенство (11.4) характеризует динамическое равновесие, поэтому $dN_1 = -dN_2 = 0$.

Из соотношений (11.3) и (11.4) вытекает, что

$$= (P_{21} + A + B\rho_0) \exp(-h\nu/kT).$$

Исходя из того, что последнее соотношение выполняется и при $A = B = \rho_0 = 0$, можем записать равенства

$$B\rho_0 = (A + B\rho_0) \exp(-h\nu/kT), \quad (11.5)$$

$$P_{12} = P_{21} \exp(-h\nu/kT), \quad (11.6)$$

которые являются следствием принципа детального равновесия.

Облучим систему светом частоты ν и плотности ρ , что обусловит дополнительные вынужденные переходы между уровнями 1 и 2. Если облучение проводить достаточно долго, то установится новое стационарное распределение частиц по уровням 1 и 2. Для этого случая уравнение баланса запишем так:

$$dN_2 = -(A + B\rho_0 + B\rho + P)N_2 dt + (B\rho_0 + B\rho + P e^{\frac{h\nu}{kT}})N_1 dt = 0, \quad (11.7)$$

где $P = P_{21}$. Из этого выражения легко получить соотношение между заселенностями уровней 1 и 2 в режиме стационарного облучения

$$N_2 = N_1 \frac{B\rho_0 + B\rho + P \exp(-h\nu/kT)}{A + B\rho_0 + B\rho + P}. \quad (11.8)$$

Обозначим в выражении (11.8) числитель дроби через X , а знаменатель через Y . Учитывая соотношение (11.2), получим

$$N_1 = NY/(X + Y), \quad N_2 = NX/(X + Y). \quad (11.9)$$

Из уравнений (11.8), (11.9) следует, что при действии возбуждающего излучения нарушается больцмановское распределение частиц по уровням. При этом под действием падающего излучения воз-

никают вынужденные переходы вверх Z_{12} и вниз Z_{21} . Количество таких переходов в единице объема за единичный отрезок времени (в соответствии с (5.110)) определяется из равенства

$$Z_{12} = B\rho N_1, \quad Z_{21} = B\rho N_2. \quad (11.10)$$

Если сечение светового потока, распространяющегося в среде, обозначить через σ , то на пути dx в объеме σdx поглотится энергия $h\nu Z_{12}\sigma dx$ и выделится $h\nu Z_{21}\sigma dx$. Определим интенсивность светового потока как энергию, которая проходит через площадку σ за единицу времени. Связь между интенсивностью I и плотностью энергии ρ определяется соотношением $I = \rho c\sigma$, где c — скорость света в среде. Отсюда следует, что I численно равно энергии, содержащейся в объеме площадью σ и высотой $c \cdot 1c$. Переходы, которые происходят в объеме σdx под действием падающего излучения, приведут к изменению интенсивности падающего потока на величину dI , определяемую из соотношения $dI = -h\nu Z_{12}\sigma dx + h\nu Z_{21}\sigma dx$. Это равенство, учитывая (11.10), запишем так:

$$dI = (-N_1 + N_2) B\rho c \frac{h\nu}{c} dx, \quad (11.11)$$

или

$$dI = (N_2 - N_1) \frac{Bh\nu}{c} I dx. \quad (11.11a)$$

Продифференцировав выражение (11.1), получим $dI = -k(\nu)I dx$. Приравняв последнее соотношение к формуле (11.11), найдем

$$k(\nu) = (N_1 - N_2) B h \nu / c. \quad (11.12)$$

Если плотность падающего излучения не очень велика, то в уравнении (11.7) пренебрегаем значением $B\rho$, и формула (11.7) переходит в (11.4). При этом с достаточной точностью выполняется соотношение (11.3), согласно которому $N_1 > N_2$. Выполнение условия $N_1 > N_2$ соответствует $k(\nu) > 0$, т. е. в этом случае световой поток ослабляется.

Если создать такие условия, что $N_2 > N_1$, то $k(\nu) < 0$, и интенсивность светового потока будет увеличиваться. Формально условие $N_2 > N_1$ будет выполнено, если в выражении (11.3) считать абсолютную температуру T отрица-

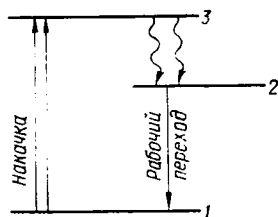


Рис. 11.2

тельной. Это понятие часто используют для анализа работы генераторов СВЧ диапазона. Особенностью состояния системы при $T < 0$ является повышенная концентрация частиц (атомов) в возбужденном состоянии. Поскольку при $T < 0$ имеем $N_2 > N_1$, что не соответствует обычному больцмановскому распределению, говорят об инверсной заселенности состояний 1 и 2 при отрицательной температуре. Инверсию заселенностей можем получить методом накачки.

Существует несколько методов накачки. Наиболее существенные из них: а) сортировка, вследствие которой происходит разделение атомов, находящихся в состояниях 1 и 2 (она применяется в основном в приспособлениях, использующих атомные или молекулярные пучки); б) электрический разряд; в) химическая реакция; г) действие электромагнитного поля.

Очень часто последний метод используется в оптических квантовых генераторах. Рассмотрим случай, когда атомы, характеризующиеся двумя уровнями 1 и 2, (рис. 11.1) освещаются светом с частотой $\nu = \nu_{12}$, т. е. $h\nu = W_2 - W_1$. Пусть ρ велико, поэтому в выражении (11.7) величинами A , $B\rho$, P по сравнению с $B\rho$ можем пренебречь. Тогда $N_2 \approx N_1$, что соответствует $T \rightarrow \infty$. Таким образом, в двухуровневой системе при больших ρ нельзя создать инверсию заселенностей, которая соответствует $T < 0$. Инверсию заселенности для уровней 1 и 2 можем получить в трехуровневой системе. Пусть имеем, кроме уровней 1 и 2, еще уровень 3, расположенный выше уровня 2 (рис. 11.2). Будем облучать атомы светом с частотой, соответствующей переходу $1 \rightarrow 3$. Прежде чем написать уравнение, описывающее стационарную заселенность при наличии накачки, сделаем некоторые упрощения,

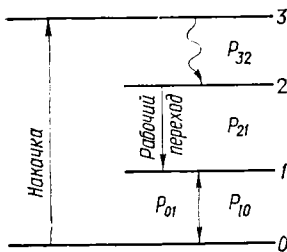


Рис. 11.3

которые справедливы в тех случаях, когда расстояния между уровнями 1—2 и 2—3 соответствуют оптическому диапазону. Считаем, что переходы вверх совершаются только под действием облучения. Через P в этом случае обозначим полную вероятность переходов между уровнями, которая равна сумме вероятностей переходов с излучением и без него. Для системы из трех уровней (рис. 11.2), на которую действует источник накачки, будут справедливы уравнения

$$\begin{aligned} dN_2 &= (-N_2 P_{21} + N_3 P_{32}) dt = 0, \\ dN_3 &= (\rho B_{13} N_1 - \rho B_{31} N_3 - P_{31} N_3 - \\ &\quad - P_{32} N_3) dt = 0, \\ N_1 + N_2 + N_3 &= N. \end{aligned}$$

Пусть выполняется неравенство $P_{31} \ll P_{32}$, тогда величиной P_{31} можем пренебречь. Введем обозначения $P_{21} = 1/\tau_2$, $P_{32} = 1/\tau_3$. Величины τ_2 и τ_3 , обратные вероятностям P_{21} и P_{32} , являются средними временами существования атомов в состояниях 2 и 3 соответственно (глава 5). Считаем, что статистический вес уровней 1 и 3 одинаков. Учитывая, что $B_{13} = B_{31} = B$, из предыдущей системы уравнений получим

$$N_1 = \frac{1 + \tau_3 \rho B}{1 + (2\tau_3 + \tau_2) \rho B} N, \quad (11.13)$$

$$N_2 = \frac{\tau_2 \rho B}{1 + (2\tau_3 + \tau_2) \rho B} N, \quad (11.14)$$

$$N_3 = \frac{\tau_3 \rho B}{1 + (2\tau_3 + \tau_2) \rho B} N, \quad (11.15)$$

$$\frac{N_2 - N_1}{N} = \frac{(\tau_2 - \tau_3) \rho B - 1}{1 + (2\tau_3 + \tau_2) \rho B}. \quad (11.16)$$

Анализируя эти выражения, легко прийти к выводу, что для 3-уровневой системы можно получить инверсную за-

селенность, т. е. $N_2 > N_1$ при выполнении условий

$$\tau_3 \ll \tau_2, \quad \tau_2 \rho B > 1. \quad (11.17)$$

Из полученных условий вытекает, что эффективность накачки возрастает с увеличением τ_2 . Возникновению инверсной заселенности в рассмотренном случае можно дать следующее объяснение. За счет накачки устанавливаются непрерывные последовательные переходы $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$. В этом замкнутом цикле переход $2 \rightarrow 1$ имеет малую вероятность, если τ_2 велико. Вследствие этого частицы накапливаются в состоянии 2 за счет обеднения состояния 1.

Для лазеров большое значение имеют 4-уровневые системы. Схема переходов в таких системах представлена на рис. 11.3. Основному состоянию соответствует нулевой уровень. Накачка совершается за счет освещения образца светом, частота которого соответствует переходу $0 \rightarrow 3$. Переход $3 \rightarrow 2$ совершается с большой вероятностью (P_{32}), как и переход $1 \rightarrow 0$ (P_{10}). Эти переходы могут происходить без излучения. Рабочим переходом является переход $2 \rightarrow 1$.

Будем считать, что расстояния между уровнями 1, 2 и 3 достаточно велики, и при обычных температурах заметной может быть заселенность лишь уровня 1. Предположим, что все уровни имеют одинаковый статистический вес. По аналогии с 3-уровневой схемой запишем систему уравнений

$$\begin{aligned} dN_3 &= [\rho B (N_0 - N_3) - \\ &\quad - P_{32} N_3] dt = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dN_2 &= [P_{32} N_3 - \\ &\quad - P_{21} N_2] dt = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dN_1 &= [P_{21} N_2 + P_{10} N_0 - \\ &\quad - P_{10} N_1] dt = 0, \end{aligned}$$

$$N_0 + N_1 + N_2 + N_3 = N,$$

которая соответствует стационарной накачке. В третьем уравнении этой системы можно пренебречь членом $P_{21} N_2$, поскольку он слабо влияет на заселенность уровня 1. Решая эту систему уравнений, получим выражение для разности заселенностей уровней 2 и 1:

$$N_2 - N_1 = \left(\frac{\tau_2}{\tau_3} - \frac{\eta}{\rho B \tau_3} \right) N_3, \quad (11.18)$$

где $\eta = \exp [-(W_1 - W_0)/kT]$, $\tau_2 = 1/P_{21}$,
 $\tau_3 = 1/P_{32}$, $\frac{1}{\tau_3} = \rho B + \frac{1}{\tau_3'}$.

Заселенность уровня 3 (N_3) определяется из соотношения

$$N_3 = \left(\frac{n+1}{\rho B \tau_3'} + \frac{\tau_2}{\tau_3} + 1 \right)^{-1} N.$$

Анализируя (11.18), можем сделать вывод, что инверсия заселенности существует при $\rho B > \eta \tau_3 / \tau_2 \tau_3'$. Если $\tau_3 \approx \tau_3'$, то условие инверсной заселенности запишем так:

$$\rho B > \eta / \tau_2. \quad (11.19)$$

Сравним полученное выражение с условием инверсной заселенности для 3-уровневой системы. Это условие в соответствии с формулой (11.17) приведем к виду $\rho B > 1/\tau_2$. Оно отличается от (11.19) отсутствием фактора Больцмана η . Значение η зависит от разности энергий уровней 1 и 0. Если $W_1 - W_0 \gg kT$, то $\eta \ll 1$, и инверсии заселенности можем достичь при меньших уровнях накачки, чем для случая 3-уровневой системы. Вообще говоря, если предположить в случае 4-уровневой системы, что $W_1 \approx W_0$, то $\eta = 1$, т. е. приходим к случаю трех уровней.

Рассмотрим интересный случай 4-уровневой системы. Это касается центров люминесценции молекулярного или квазимолекулярного типа. В таких центрах уровни 0 и 1 принадлежат основному электронному состоянию, уровни 2—3—возбужденному. Энергетическое различие между уровнями 0—1 и 2—3 обусловлено тем, что они характеризуются разным запасом колебательной энергии в основном электронном состоянии (уровни 0 и 1) и в возбужденном состоянии (уровни 2 и 3). Общие закономерности, которые содержатся в формулах (11.18) и (11.19), остаются справедливыми и в этом случае. Однако в связи с тем, что оптические переходы совершаются между двумя электронными состояниями, такую систему иногда называют 2-уровневой со стоксовым смещением. В этом названии отражено то обстоятельство, что согласно правилу Стокса максимум спектра люминесценции (переход 2→1 рис. 11.3) смещен в длинноволновую

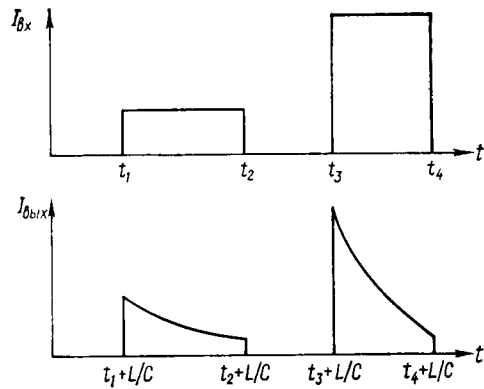


Рис. 11.4

сторону относительно максимума спектра поглощения (переход 0→3).

Ранее были рассмотрены некоторые методы накачки, которые дают возможность создать в среде инверсную заселенность. Такую среду часто называют активной средой. Если сквозь активную среду проходит свет, для которого $h\nu = W_2 - W_1$, то согласно выражению (11.1) будет происходить усиление света, поскольку при $T < 0$ для активной среды коэффициент поглощения $k(\nu) < 0$. Таким образом, активная среда с отрицательным показателем поглощения действует как квантовый усилитель света.

Интенсивность света, распространяющегося в активной среде, должна расти в соответствии с (11.1) по экспоненциальному закону. Это будет справедливым лишь тогда, когда сквозь среду с инверсной заселенностью проходит импульс света с бесконечно малой длительностью. Если импульс света имеет конечную длительность, то необходимо учитывать, что при прохождении его конечной части заселенность среды изменится под действием начальной части импульса. Процесс усиления оказывается более сложным и описывается нелинейными уравнениями. Качественно прохождение импульса света сквозь слой активного вещества толщиной L можем объяснить на примере прямоугольных импульсов. На рис. 11.4 изображена форма импульса на входе в активную среду (I_{0x}) и на выходе ($I_{0b/x}$). Интенсивность переднего фронта импульса возрастает соответ-

а задний фронт имеет меньшую интенсивность. При этом спад амплитуды импульса от переднего фронта до заднего оказывается тем большим, чем выше была начальная амплитуда импульса света до входа в активную среду. Рассмотрим, что происходит, когда световые импульсы проходят сквозь активную среду большой длины. В этом случае, когда L достаточно велико, интенсивность переднего фронта импульса на выходе будет пропорциональна L . Сначала, когда импульс недостаточно интенсивен, его передний фронт возрастает экспоненциально. Затем интенсивность увеличивается настолько, что под действием переднего фронта происходят все возможные переходы из возбужденного состояния. Упрощенный анализ этого процесса можно сделать следующим образом. Пусть, например, в 3-уровневой системе с помощью накачки достигнуто условие $N_2 > N_1$. Такая среда облучается светом, который отвечает переходу $2 \rightarrow 1$. Согласно выражению (11.12) $k(\nu) < 0$. Следовательно, будет происходить усиление света. Учитывая (11.9) для $k(\nu)$, напомним уравнение

$$k(\nu) = \frac{Y - X}{Y + X} NB \frac{h\nu}{c},$$

зависящее от ρ соответственно формуле (11.8). Подставляя вместо X и Y их значения, получим

$$k(\nu) = \frac{-k_0(\nu)}{1 + \alpha I}. \quad (11.20)$$

В этой формуле через α обозначен коэффициент, который можно найти, группируя все члены с ρ и учитывая соотношение $I = \rho c \sigma$. Формула (11.20) отражает зависимость коэффициента поглощения от интенсивности I . При малых значениях I имеем $k(\nu) = -k_0(\nu)$. Величина $k_0(\nu)$ полностью зависит от внутренних свойств среды. Если $k(\nu) = -k_0(\nu)$, то согласно (11.1) получим экспоненциальный рост по закону Бугера — Ламберта — Бера.

Чтобы выяснить, как влияет зависимость $k(\nu)$ от I на усиление света, запишем закон Бугера в дифференциальном виде $dI = -k(\nu)I dx$ и подставим вместо $k(\nu)$ его значение из формулы (11.20).

Тогда $dI/I + \alpha dI = k_0(\nu) dx$. Интегрируя это выражение и учитывая начальные условия ($I = I_0$ при $x = 0$), получим

$$1/\alpha (\ln I - \ln I_0) + I = I_0 + x k_0(\nu)/\alpha. \quad (11.21)$$

При больших усилениях разностью логарифмов можно пренебречь. В этом случае $I \approx I_0 + k_0(\nu)x/\alpha$. Отсюда вытекает, что даже при малых значениях I_0 на выходе ($x = L$) получаем значительную интенсивность светового потока. Обязательное условие для этого — большое значение коэффициента усиления и большая протяженность (L) активной среды. Если выполняются эти условия, то роль I_0 играет спонтанное излучение возбужденных атомов. Это излучение, распространяясь в произвольных направлениях, усиливается активной средой.

Так как в рассмотренном случае I_0 мало, то для создания интенсивных потоков необходимы большие слои активной среды. Однако это энергетически невыгодно. Выгоднее увеличить путь луча в активной среде за счет многократного отражения от зеркальных поверхностей слоя. В ряде случаев эту идею можно реализовать, ограничив активную среду плоскими зеркалами, параллельными друг другу. Таким образом, получим интерферометр Фабри — Перо, заполненный средой, в которой при достаточном уровне накачки достигают инверсии заселенностей уровней 1 и 2.

Если в таких условиях уровень накачки недостаточен для достижения инверсии заселенностей, то будет иметь место люминесценция вещества, которая соответствует переходу $2 \rightarrow 1$. Эта люминесценция отличается от люминесценции того же вещества вне интерферометра Фабри — Перо. Вместо обычного спектра люминесценции в направлениях, близких к направлению оси интерферометра, наблюдаются дискретные наборы узких линий, которые расположены в пределах контура полосы люминесценции и отвечают резонансным частотам интерферометра. Этот эффект проявляется при произвольных интенсивностях возбуждения и не связан с наличием уси-

ления в среде. Его можно объяснить на основании классического рассмотрения взаимодействия излучателя с полем собственного излучения. Возможен и другой подход к выяснению этого процесса. Интерферометр Фабри — Перо будем рассматривать как резонатор для электромагнитного излучения. Характер электромагнитного поля в резонаторе зависит от параметров последнего. Существуют открытые и закрытые резонаторы. Если в резонаторе нет потерь электромагнитного излучения, то такой резонатор называют идеальным. Реальные резонаторы могут в определенной степени приближаться к идеальным.

Рассмотрим для простоты закрытый идеальный резонатор в виде прямоугольного параллелепипеда с длиной L и сторонами сечения a , b . Поместим начало координат в одной из вершин параллелепипеда. Ось z направим вдоль ребра L , а оси x и y — вдоль ребер a , b (рис. 11.5).

Волновое уравнение для однородной диэлектрической среды имеет вид

$$\Delta \vec{E} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (11.22)$$

где Δ — оператор Лапласа; $\vec{E}$ — вектор напряженности электрического поля. Решение волнового уравнения должно удовлетворять определенным граничным условиям. Для абсолютно проводящих стенок, которые идеально отражают, граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} E_x &= 0 \text{ при } y = 0, z = 0 \\ &\text{и при } y = b, z = L, \\ E_y &= 0 \text{ при } x = 0, z = 0 \\ &\text{и при } x = a, z = L, \\ E_z &= 0 \text{ при } x = 0, y = 0 \\ &\text{и при } x = a, y = b. \end{aligned} \quad (11.23)$$

Решения уравнения (11.22) представим в виде

$$E_x = E_{0x} \cos k_x x \cdot \sin k_y \cdot y \sin k_z \cdot z \sin \omega t, \quad (11.24)$$

$$E_y = E_{0y} \sin k_x x \cdot \cos k_y \cdot y \cdot \sin k_z \cdot z \sin \omega t, \quad (11.25)$$

$$E_z = E_{0z} \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \cos k_z \cdot z \sin \omega t, \quad (11.26)$$

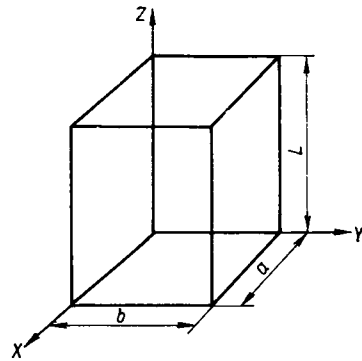


Рис. 11.5

где: $k_x = \pi n_x / a$, $k_y = \pi n_y / b$, $k_z = \pi n_z / L$, n_x , n_y , n_z — целые числа. При этом должно выполняться соотношение

$$\begin{aligned} n_x^2 / a^2 + n_y^2 / b^2 + n_z^2 / L^2 &= 4\pi^2 \varepsilon / c^2 = \\ &= 4 / \lambda^2. \end{aligned} \quad (11.27)$$

Это решение (11.24)—(11.27) определяет спектр частот закрытого резонатора и описывает три системы стоячих волн в направлениях x , y , z . В технике сверхвысоких частот применяют обозначения TM , TE и TEM для разных типов колебаний, которые устанавливаются в резонаторе. Эти обозначения используют и для частот оптического диапазона. Символом T обозначают трансверсальную, т. е. поперечную волну. Таким образом, TE — поперечная электрическая волна; TM — поперечная магнитная волна; TEM — поперечная электромагнитная волна. Такие колебания электромагнитного поля называют модами. Таким образом, количество мод определяет количество типов колебаний электромагнитного поля. В многолучевом интерферометре Фабри — Перо, в котором зеркала перпендикулярны к оси z , устанавливаются волны, когда n_x и n_y имеют величину порядка нескольких единиц; n_z при этом велико и его можно определить из (11.27). Пренебрегая величинами n_x^2 / a^2 и n_y^2 / b^2 , получим

$$n_z = 2L / \lambda, \quad (11.27a)$$

т. е. n_z равно количеству полуволн, укладываемых в интервале L . Возникший тип колебаний можно характеризовать набором чисел n_x , n_y и n_z . В соответствии с этим для волн типа TEM ука-

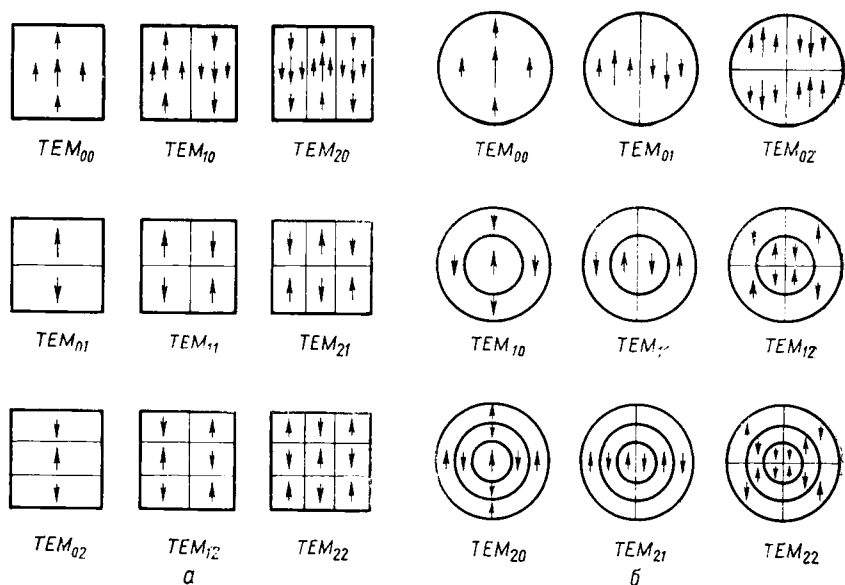


Рис. 11.6

зывают индексы, другими словами, тип колебаний обозначают TEM_{mnq} . Здесь величины m и n соответствуют количеству узловых линий, которые можно определить из решения системы уравнений (11.24) — (11.26), если заданы n_x и n_y . Как правило, $q = n_z$ и очень велико для случая интерферометра Фабри — Перо. Поэтому часто ограничиваются только индексами m и n .

Если в (11.24) — (11.26) положить $E_z = 0$, $n_x = 0$ и $n_y = 1$, то получим волну TEM_{00} . Давая другие значения величинам n_x и n_y , получим другие типы колебаний. На рис. 11.6 приведены конфигурации электрических полей для некоторых типов колебаний, которые устанавливаются в интерферометрах Фабри — Перо с круглыми и прямоугольными зеркалами.

Различают два вида потерь, характеризующих каждую оптическую моду резонатора. Потери при отражении обусловлены несовершенством зеркал и тем, что часть пучка лазера выходит за его пределы. Потери за счет дифракции обусловлены тем, что часть световой энергии проходит мимо зеркал. Этот вид потерь непосредственно связан с отсутствием боковых стенок в интерферометре Фабри — Перо, который, таким образом, является открытым резонатором.

Дифракционные потери минимальны для мод типа TEM_{00} . Потери увеличиваются с уменьшением числа Френеля, которое определяется из соотношения

$$\Phi = r^2/L\lambda, \quad (11.28)$$

где r — радиус зеркал; L — расстояние между ними. Число Φ приблизительно равно количеству зон Френеля, которые наблюдаются на одном зеркале из центра другого зеркала. Его можно представить также как отношение угловых размеров зеркала к угловым размерам первого дифракционного максимума.

Дифракционные потери в значительной степени зависят от типа резонатора. В резонаторе с плоскими зеркалами они больше, чем в конфокальном. Конфокальный резонатор состоит из двух сферических зеркал одинаковой кривизны. Фокусные точки зеркал совмещены. Расстояние между зеркалами равно радиусу кривизны их поверхностей.

Преимущества конфокального резонатора можно обосновать в приближении геометрической оптики. С этой точки зрения мода представляет собой луч, который «захвачен» в пространстве между двумя зеркалами. В резонаторе с плоскими зеркалами лучи, непараллельные оси, выходят за пределы резонатора

(рис. 11.7, а). В конфокальном резонаторе лучи, близкие к оси, остаются «захваченными» при достаточно больших углах наклона (рис. 11.7, б).

В случае резонатора с плоскими зеркалами спектр собственных частот определяется из равенства (11.27). Можно показать, что в отличие от резонаторов с плоскими зеркалами спектр собственных частот конфокального резонатора определяется равенством

$$2q + (1 + m + n) = 4L/\lambda. \quad (11.29)$$

Потери в реальных резонаторах за счет несовершенства зеркал, неоднородности среды, неточности в юстировке могут существенно повлиять на моды резонатора. Потери мощности в резонаторе характеризуют с помощью понятия добротности. Добротность тесно связана со временем затухания электромагнитных волн в резонаторе. Обозначим энергию, накопленную в резонаторе, через W . Вследствие неминуемых потерь наблюдается уменьшение накопленной энергии, что можно описать уравнением,

$$dW = -1/\tau_\phi W dt \quad (11.30)$$

интегрируя которое, получим

$$W = W_0 \exp(-t/\tau_\phi). \quad (11.31)$$

В этих формулах величину τ_ϕ можно рассматривать как среднее время существования фотона в резонаторе. Добротность связана с τ_ϕ соотношением

$$Q = \omega \tau_\phi. \quad (11.32)$$

Оценим значение τ_ϕ для интерферометра Фабри — Перо с плоскими зеркалами. Будем считать, что основные потери обусловлены неполным отражением от зеркал. Коэффициент отражения зеркал обозначим через R , а расстояние между ними — через L . Потери при однократном отражении составляют $(1 - R)W$, а за единицу времени увеличатся пропорционально количеству отражений c/L (c — скорость света). Таким образом, потери в единицу времени

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{c(1-R)}{L} W. \quad (11.33)$$

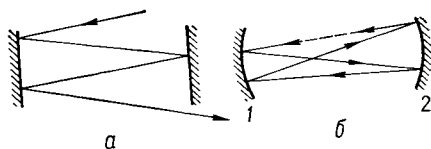


Рис. 11.7

Сравнивая выражения (11.30) и (11.33), получим

$$\tau_\phi = L/c(1 - R). \quad (11.34)$$

Положив $L = 0,3$ м, $R = 0,98$ для газобразной среды имеем $\tau_\phi = 5 \cdot 10^{-8}$ с. Для длины волны $\lambda = 632,8$ нм, на которой обычно совершается генерация гелий-неонового лазера

$$Q = 1,5 \cdot 10^8.$$

Если в рассмотренном интерферометре диаметр зеркал равен примерно 0,02 м, то потери за счет дифракции оказываются на порядок меньше и, следовательно, ими можно пренебречь.

Приведенная оценка потерь касается случая, когда активную среду, которая заполняет резонатор, можно считать нейтральной. Если за счет накачки в среде получают отрицательный коэффициент поглощения, то, пренебрегая потерями в резонаторе, получим соотношение

$$dW = (N_2 - N_1)Bh\nu W dt. \quad (11.35)$$

Это выражение можем получить из уравнения (11.11), учитывая, что $I = \rho c \omega$, $dx/c = dt$, $W = \rho V$, где V — объем резонатора. Учитывая одновременно потери и возрастание энергии в резонаторе за счет активной среды, вместо выражений (11.30) и (11.35) получим более общее уравнение

$$dW = (N_2 - N_1)Bh\nu W dt - 1/\tau_\phi W dt. \quad (11.36)$$

Из последнего равенства найдем выражение для минимальной разности заселенностей $(N_2 - N_1)_n$, которая необходима для возникновения генерации в резонаторе. Пороговым условием для возникновения генерации является равенство потерям и излучаемой мощ-

ностей, т. е. $dW = 0$. При этом из (11.36) получим

$$(N_2 - N_1)_n = \frac{1}{h\nu B\tau_\phi} = \frac{1}{hBQ}. \quad (11.37)$$

Выполнение соотношения (11.37) говорит о том, что потери мощности в резонаторе полностью компенсируются вынужденными переходами в активной среде.

Следует обратить внимание на то, что мы использовали так называемый спектральный коэффициент Эйнштейна B . Этот коэффициент зависит от ν , чем, в основном, и определяется зависимость коэффициента поглощения $k(\nu)$ от частоты в выражении (11.12). Коэффициент B приобретает наибольшее значение в области максимума полосы излучения, которая соответствует переходу $2 \rightarrow 1$.

Так как в выражении (11.37) B находится в знаменателе, то постепенный рост разности $N_2 - N_1$ приводит в первую очередь к возникновению генерации на собственных частотах резонатора, которые соответствуют максимуму полосы излучения. Интегральный коэффициент Эйнштейна связан со спектральным коэффициентом соотношением

$$B_\nu = \int B(\nu) d\nu = B(\nu_0) \Delta\nu. \quad (11.38)$$

Здесь интегрирование проводится по всему контуру спектральной линии; $B(\nu_0)$ — значение спектрального коэффициента в максимуме линии; $\Delta\nu$ — полуширина линии (полосы).

Если переходы совершаются между уровнями i и k , которые имеют определенную ширину, то используют спектральные коэффициенты Эйнштейна

$$A_{ik}(\nu), B_{ik}(\nu), B_{ki}(\nu).$$

Для спектральной вероятности спонтанного излучения запишем выражение

$$A_{ik} = A_{ik}(\nu_0) \varphi_A(\nu).$$

Функция $\varphi_A(\nu)$ определяет контур линии излучения, если рассматривать зависимость от частоты количества излученных фотонов на единицу интервала частот. Для спектральной вероятности поглощения

$$B_{ki}(\nu) = B_{ki}(\nu_0) \varphi_B(\nu),$$

где $\varphi_B(\nu)$ соответствует контуру линии поглощения; $A_{ik}(\nu_0)$ и $B_{ki}(\nu_0)$ — максимальные значения спектральных коэффициентов Эйнштейна. На функции $\varphi_A(\nu)$ и $\varphi_B(\nu)$ накладываются следующие условия:

$$\varphi_A(\nu_0) = \varphi_B(\nu_0) = 1.$$

Для спектральных коэффициентов выполняется соотношение Эйнштейна (см. гл. 5)

$$A_{ik}(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i} B_{ki}(\nu).$$

Для достаточно узких спектральных линий ν можно заменить на ν_0 . Учитывая связь между $B_{ki}(\nu)$ и $B_{ki}(\nu_0)$ и то, что предыдущее соотношение выполняется для всех значений ν , получим

$$\varphi_A(\nu) = \varphi_B(\nu).$$

Это означает, что контуры линий поглощения и излучения совпадают. Используя предыдущее соотношение, а также связь между спектральными и интегральными коэффициентами Эйнштейна (11.38), найдем

$$\frac{A_{ik}}{B_{ki}} = \frac{A_{ik}(\nu)}{B_{ki}(\nu)} = \frac{8\pi h \nu_0^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i}.$$

Отсюда вытекает, что интегральные A_{ik} и B_{ik} коэффициенты для линий и узких полос (для которых $\nu \approx \nu_0$) связаны также, как и спектральные. Это утверждение, как и уравнение (11.38), справедливо также по отношению к коэффициентам B_{ki} и $B_{ki}(\nu)$.

Учитывая соотношение (11.38), условие пороговой заселенности (11.37) для возникновения генерации в максимуме линии можно записать в виде

$$(N_2 - N_1)_n = \frac{\Delta\nu}{h\nu_0\tau_\phi B_n}. \quad (11.39)$$

Количество мод, на которых одновременно возникает генерация, зависит от потерь в резонаторе и от инверсии заселенностей. Сказанное иллюстрирует рис. 11.8. На нем изображен контур линии $\text{Ne } \lambda = 632,8 \text{ нм}$. Вдоль оси ординат отложена в относительных единицах мощность, которая выделяется в активной среде за счет отрицательного поглоще-

ния. Уровень потерь взят примерно постоянным для разных мод резонатора, созданного двумя плоскими зеркалами интерферометра Фабри — Перо. Зеркала находятся на расстоянии $L = 0,6$ м. В верхней части контура вертикальными линиями изображены собственные частоты резонатора, соответствующие аксиальным модам. Расстояние между частотами аксиальных мод, соответствующих числам n_z , которые отличаются на единицу, можно определить из уравнения (11.27, а)

$$\delta\nu = \frac{c\Delta n_z}{2L} = \frac{c}{2L}. \quad (11.40)$$

Для $L = 0,6$ м получим $\delta\nu = 250$ МГц. Проведенная количественная оценка $\delta\nu$ показывает, что в пределах полуширины линии могут расположиться несколько мод резонатора. Если принять специальные меры для увеличения потерь на всех модах, кроме одной, то можно получить одномодовый режим генерации.

В реальных резонаторах различные моды в режиме генерации являются взаимосвязанными. Это приводит к передаче энергии от одной моды к другой. Связь между различными типами колебаний обусловлена рядом причин. Одна из них — несовершенство резонатора (дефекты в активной среде, aberrации зеркал). У твердотельных лазеров, где атомы активной среды зафиксированы в пространстве, связь мод может быть обусловлена пространственной модуляцией инверсной заселенности. Это явление состоит в том, что стоячая электромагнитная волна в резонаторе обедняет уровень 2 в местах, соответствующих пучностям напряженности электрического поля. Такое состояние содействует возникновению новых типов колебаний, для которых полученное пространственное распределение инверсии является благоприятным.

Многомодовый характер генерации, который часто наблюдается в случае твердотельных лазеров, часто затрудняет теоретическое описание зависимости интенсивности лазерного луча от времени.

Излучение лазера, как уже подчеркивалось, характеризуется высокой сте-

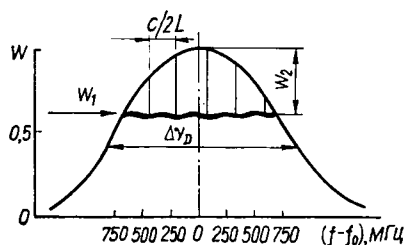


Рис. 11.8

пенью направленности и монохроматичности. Если требуется иметь особо монохроматичный источник света, то необходимо, чтобы в лазере возбуждалась только одна мода, например, TEM_{00} .

Теоретическая спектральная ширина излучения, созданного с помощью одномодового лазера непрерывного действия, имеет нижнюю границу, обусловленную спонтанным излучением (люминесценцией) в ту же моду, на которой наблюдается генерация. Граничная ширина линии $\Delta\nu_L$ определяется выражением

$$\Delta\nu_L \geq \frac{2\hbar\nu(\delta\nu_c)^2}{P[1 - \exp(\hbar\nu/kT_e)]}, \quad (11.41)$$

где P — мощность спектральной линии; $\delta\nu_c$ — ширина полосы пассивного резонатора, которая практически всегда значительно меньше, чем ширина линии люминесценции; T_e — эффективная отрицательная температура, которая определяет заселенность состояний 2 и 1. Оценка $\Delta\nu_L$ с помощью выражения (11.41) дает величину порядка 10^{-3} Гц и меньше.

Однако на практике ширина полосы оказывается значительно большей. Она имеет, в лучшем случае, несколько герц. В газовых лазерах уширение обуславливается флуктуациями плотности и оптических характеристик газа. Влияют также тепловые колебания механических элементов конструкции лазера, что приводит к изменению L и, соответственно, к изменению частоты моды. Кроме этого, к уширению линии приводят случайные колебания конструкции и температурный дрейф, изменяющие температурные параметры лазера.

У твердотельных импульсных лазеров ширина линии определяется длительностью импульса.

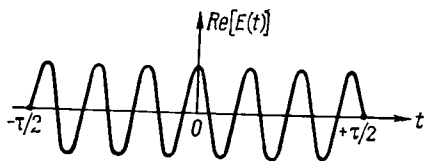


Рис. 11.9

Рассмотрим световой импульс как волновой цуг длительностью τ . На рис. 11.9 графически изображен цуг волны. Он представляет собой гармоническое колебание $E(t)$ частоты ν_0 на отрезке $-\tau/2 \leq t \leq \tau/2$, или в комплексном виде

$$E(t) = E_0 \exp(i2\pi\nu_0 t), \quad |t| \leq \tau/2, \quad (11.42)$$

$$E(t) = 0, \quad |t| > \tau/2.$$

Согласно теореме Фурье, такой цуг можем представить в виде непрерывной суммы бесконечного количества синусов, не ограниченных во времени. Согласно последнему утверждению запишем

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu) \exp(+i2\pi\nu t) d\nu, \quad (11.43)$$

где $f(\nu)$ — распределение по амплитуде монохроматических компонент. Распределение этих составляющих по энергиям определяется выражением $|f(\nu)|^2$. Величины $f(\nu)$, согласно свойствам преобразований Фурье, находят из соотношения

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \exp(-i2\pi\nu t) dt. \quad (11.44)$$

Подставляя в выражение (11.44) значение $E(t)$ из равенства (11.42), имеем

$$f(\nu) = E_0 \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \exp[-i2\pi(\nu - \nu_0)t] dt =$$

$$= E_0 \tau \frac{\sin u}{u}, \quad (11.45)$$

где $u = \pi(\nu - \nu_0)\tau$. Распределение энергии по частотам найдем из выражения

$$|f(\nu)|^2 = E_0^2 \tau^2 \frac{\sin^2 u}{u^2}, \quad (11.46)$$

а полуширину кривой распределения — из условия первого минимума $|f(\nu)|^2 = 0$ при $u = \pm\pi$, откуда имеем

$$\Delta\nu = 1/\tau. \quad (11.47)$$

Таким образом, спектральная полуширина цуга волн (светового лазерного импульса) обратно пропорциональна его длительности.

Длительность цуга τ называют также временем когерентности. С этим понятием тесно связано понятие длины когерентности l , которая определяется равенством

$$l = c\tau, \quad (11.48)$$

где c — скорость света. С понятием длины когерентности связана предельно допустимая разность хода интерферирующих лучей. Для того чтобы интерференционная картина была контрастной, разность хода должна быть меньше длины когерентности. Пользуясь соотношениями (11.47) и (11.48), можно оценить длину когерентности, если известна полуширина линии $\Delta\nu$. В качестве примера возьмем очень узкую линию естественного излучения кадмия $\lambda = 643,8$ нм. Полуширина этой линии $\Delta\lambda = 0,0013$ нм, или в единицах частоты

$$\Delta\nu = \frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda = 10^3 \text{ МГц.}$$

Для этого значения $\Delta\nu$ из формул (11.47) и (11.48) имеем $l \approx 0,3$ м. В случае лазерного излучения, согласно сказанному ранее, полуширина линии может быть $\Delta\nu \approx 10^2$ Гц, что соответствует длине когерентности $l \approx 3000$ км.

Приведенная численная оценка свидетельствует о значительно большей ($\sim 10^7$ раз) временной когерентности лазерного излучения по сравнению с естественным светом. Указанная оценка относится к излучению газовых лазеров. В случае твердотельных лазеров длина когерентности имеет величину от 1 м (для лазера с модулированной добротностью) до нескольких десятков метров.

Для характеристики лазерных систем часто пользуются такими понятиями, как квантовый выход и коэффициент полезного действия (к. п. д.) лазера. Выбор схемы уровней активного центра и метода накачки в существенной мере влияет на величину к. п. д. лазера.

Предположим, что активный центр описывается схемой из четырех уровней (рис. 11.3). На рисунке: 0 — основной уровень; 1 и 2 — соответственно нижний

и верхний рабочие уровни: 3 — уровень, заселяющийся под действием накачки. Допустим, что вся мощность накачки поглощается активными центрами. В этом идеальном случае к. п. д. лазера оказывается максимальным, он равен отношению энергии $h\nu$ высвечиваемого фотона к энергии $W_{\text{возб}}$, затраченной на возбуждение одного активного центра $\eta' = h\nu/W_{\text{возб}}$. Величину η' называют квантовым выходом лазера. В действительности не вся мощность накачки поглощается активными центрами. Часть мощности рассеивается, а часть поглощается неактивными частицами. Поэтому в выражении для к. п. д. лазера должен быть множитель, характеризующий долю мощности накачки, поглощаемую активными центрами; обозначим эту долю через γ . Кроме того, не все возбуждаемые активные центры попадают на верхний рабочий уровень 2; часть из них перейдет с уровня 3 на уровень 1 или уровень 0. В результате в выражении для к. п. д. лазера появится множитель, характеризующий долю поглощаемой активными центрами мощности накачки, затраченную на «полезное» возбуждение, т. е. на возбуждение тех активных центров, которые попадают в итоге на уровень 2. Обозначим эту долю β . Наконец, не все активные центры, оказавшиеся на уровне 2, пройдут через рабочий переход; часть из них перейдет с уровня 2 сразу на уровень 0. В результате выражение для к. п. д. лазера пополнится еще одним множителем — отношением числа активных центров, прошедших через рабочий переход, к числу активных центров, возбужденных на уровень 2. Обозначим это отношение через f . Таким образом, выражение для к. п. д. лазера имеет вид

$$\eta = \gamma\beta f h\nu / W_{\text{возб}}.$$

При увеличении доли мощности накачки, поглощаемой активными центрами, увеличивается множитель γ . Применяя активные среды, где маловероятны «паразитные» переходы типа $3 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 0$, можно увеличить множители β и f . Обычно используется накачка, характеризующаяся высокой селективностью, которая обуславливает заселение только уровня 3.

Традиционно лазеры классифицируют по типу активной среды, распределяя их по четырем основным группам: газовые, жидкостные, твердотельные, полупроводниковые. Более точная классификация должна учитывать еще и используемый метод накачки. В настоящее время наиболее широко используются следующие типы накачки: оптическая, с использованием самостоятельного электрического разряда, электроионизационная, тепловая, химическая и рекомбинационная.

Следует, однако, иметь в виду, что вопросы создания инверсии должны рассматриваться с учетом не только процессов возбуждения, но и процессов релаксации (опустошения) энергетических уровней.

Заметим, что в некоторых типах лазеров избирательность релаксации рабочих уровней играет особую важную роль в создании инверсии. Так, например, в ионных лазерах принципиально важно относительно быстрое радиационное опустошение нижних рабочих уровней, в молекулярных и электроионизационных важна релаксация нижних рабочих уровней за счет неупругих столкновений, а в газодинамических — за счет адиабатического расширения газа.

Следует также принимать во внимание режим генерации. Вопросы опустошения уровней приобретают особую остроту в случае непрерывной генерации (стационарная генерация), тогда как в импульсных лазерах на первый план выдвигаются обычно вопросы, связанные с избирательностью заселения рабочих уровней.

При импульсной накачке, когда инверсия реализуется лишь в течение некоторых промежутков времени, быстрое опустошение нижнего рабочего уровня может оказаться несущественным. Предположим, что при включении импульса возбуждения скорость заселения верхнего рабочего уровня оказывается выше скорости заселения нижнего уровня. В этом случае лазер может работать за счет инверсии, возникающей в начале импульса возбуждения.

Отсюда следует, что в режиме импульсной накачки возможно получение генерации в большем числе сред и наибольшем числе переходов в данной среде, нежели при стационарной накачке. В частности, реализуется генерация на так называемых самоограниченных переходах. Самоограниченными переходами называют переходы, где верхним рабочим уровнем служит первый резонансный уровень активного центра, а нижним является метастабильный уровень.

Отношение скоростей заселения рабочих уровней в случае самоограниченных переходов особенно благоприятно, причем именно вследствие метастабильности нижнего рабочего уровня. Дело в том, что эффективные сечения возбуждения электронами по оптически запрещенным переходам, как правило, много меньше, чем по разрешенным. В результате вероятность электронного возбуждения первого резонансного (верхнего рабочего) уровня оказывается существенно более высокой, чем вероятность возбуждения метастабильного (нижнего рабочего) уровня. Именно поэтому лазеры, работающие на основе самоограниченных переходов, отличаются весьма высокими значениями коэффициента усиления. Благодаря этому обстоятельству указанные лазеры могут работать в режиме сверхсветимости, т. е. без использования зеркал резонатора или же с одним зеркалом.

Импульсная накачка позволяет реализовать импульсные режимы генерации. При этом удастся осуществить исключительно сильную концентрацию во времени и пространстве излучаемой световой энергии. Так, например, реализованы режимы генерации мощных сверхкоротких световых импульсов длительностью 10^{-11} — 10^{-12} с и пиковой мощностью до 10^{12} Вт.

В практике применения лазеров импульсные режимы генерации встречаются заметно чаще, чем непрерывные. Твердотельные и жидкостные лазеры работают обычно в импульсных режимах; при этом используется как импульсная, так и непрерывная накачка. Непрерывная генерация характерна для газовых лазеров, однако и тут наблюдается

повышение интереса к импульсной генерации.

В заключение отметим весьма эффективный механизм опустошения нижнего рабочего уровня, основанный на использовании в качестве активных центров так называемых *разлетных молекул*. Разлетная молекула — это молекула, основное состояние которой является неустойчивым. Такая молекула может существовать лишь в электронно-возбужденных состояниях. При переходе из электронно-возбужденного состояния в основное она диссоциирует (происходит разлет молекулы на атомы).

Известно, что атомы инертных газов не образуют молекул. Для создания молекул Ag_2 , Kr_2 , Xe_2 , которые существуют только в возбужденных состояниях, необходимо затратить энергию.

Активная среда на разлетных молекулах — это среда с постоянно пустующим нижним рабочим уровнем. Генерация на переходах из устойчивого электронно-возбужденного в неустойчивое основное состояние реализована на молекулах инертных газов и галогенидах инертных газов (так называемые эксимерные лазеры). Использовались молекулы Kr_2 , Xe_2 , XeF , XeCl , KrF , ArF и др. Эксимерные лазеры интересны, в частности, тем, что позволяют получать генерацию в ультрафиолетовой области спектра. Например, в лазере на молекулах ArCl наблюдалась генерация на $\lambda = 0,175$ мкм, а в лазере на Ar_2 — на $\lambda = 0,126$ мкм.

11.2.1. Оптическая накачка. Твердотельные лазеры

Оптическая накачка предполагает возбуждение активных центров при поглощении активной средой излучения от некоторого специального источника света. Метод оптической накачки широко применяется в различных типах твердотельных и жидкостных лазеров. Он используется также в газовых лазерах.

Различают некогерентную и когерентную оптические накачки. При некогерентной накачке используется некогерентное накачивающее излучение; его источником могут служить газоразрядные импульсные лампы, лампы непрерывного горения (газоразрядные и накалива-

ния), искровые разрядники, пламя и т. д. При когерентной накачке источником накачивающего излучения служит вспомогательный лазер.

Для повышения эффективности оптической накачки стараются использовать в качестве «уровня возбуждения» достаточно широкую энергетическую полосу или группу уровней и обеспечить при этом соответствие полосы перехода в канале возбуждения максимуму в спектре излучения лампы накачки. Применяют также *метод сенсibilизации*, заключающийся в добавлении в матрицу наряду с основными (генерирующими) ионами ионов другого типа — ионов-сенсibilизаторов, которые могут достаточно эффективно поглощать излучение накачки и затем передавать поглощенную энергию основным ионам-активаторам.

Лазер на рубине. Впервые лазерная генерация была осуществлена на рубине. Благодаря большой механической прочности и теплопроводности кристаллов рубина, возможности выращивания кристаллов высокого оптического качества лазеры на рубине до сих пор широко используются на практике.

Рубин — окись алюминия Al_2O_3 (матрица) с примесью ионов Cr^{3+} (активные центры). В лазерах обычно используют розовый рубин с содержанием хрома 0,05 %.

На рис. 11.10 показана схема уровней иона хрома в рубине. В процессе накачки возбуждаются состояния ${}^4F_1$ и ${}^4F_2$. Каждое из них изображено на рисунке в виде некоторой энергетической полосы, что связано с «размытием» соответствующих энергетических состояний (следствие малости времени жизни активных центров в указанных состояниях). Активные центры быстро переходят из состояний ${}^4F_1$ и ${}^4F_2$ на два близко расположенных метастабильных уровня, обозначаемых как $2\bar{A}$ и $\bar{E}$ (расстояние между уровнями составляет 29 см^{-1})*. Эти уровни играют роль верхних рабочих уровней. При переходе из состояний ${}^4F_1$ и ${}^4F_2$ на верхние рабочие уровни ионы хрома передают

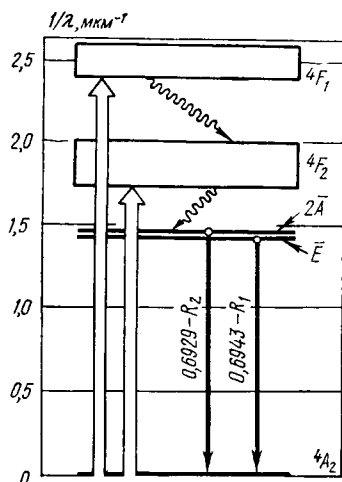


Рис. 11.10

часть своей энергии кристаллической решетке (неоптические переходы показаны на рисунке волнистыми стрелками). Нижний рабочий уровень обозначен как ${}^4A_2$; он является также основным уровнем (нижний рабочий уровень состоит из двух подуровней с расстояниями между ними $0,39 \text{ см}^{-1}$). Из рисунка видно, что лазер на рубине может быть описан трехуровневой рабочей схемой. На рис. 11.11, а представлен спектр поглощения рубина для случаев, когда излучение накачки распространяется параллельно (кривая 1) и перпендикулярно (кривая 2) оптической оси кристалла. В спектре поглощения наблюдаются две широкие линии с максимумами при $0,41 \text{ мкм}$ и $0,55 \text{ мкм}$, отвечающие возбужденным состояниям ${}^4F_1$ и ${}^4F_2$ соответственно. Штриховой линией показан спектр излучения источника накачки — ртутной лампы, откуда видно, что спектр поглощения рубина и излучение ртутной лампы сильно перекрываются, что обеспечивает высокую селективность возбуждения и увеличивает долю полезно расходуемой мощности излучения накачки.

На рис. 11.11, б приведен спектр люминесценции ионов хрома в рубине. В спектре наблюдаются две линии $0,6943 \text{ мкм}$ (R_1 — линия, соответствующая переходу $\bar{E} \rightarrow {}^4A_2$) и $0,6929 \text{ мкм}$ (R_2 — линия, соответствующая переходу $2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$).

* Приведенные обозначения термов для иона Cr^{3+} в рубине получены на основании классификации электронных состояний иона в кристаллическом поле определенной симметрии.

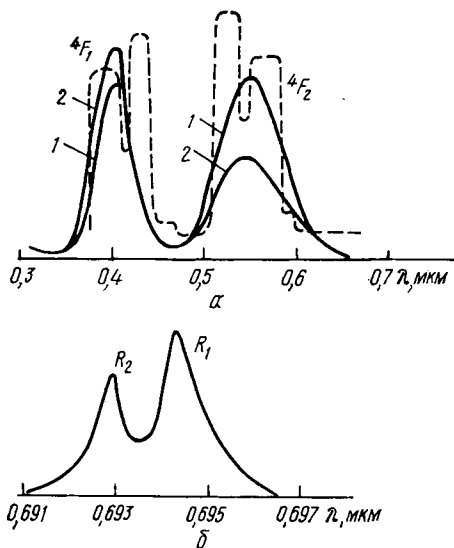


Рис. 11.11

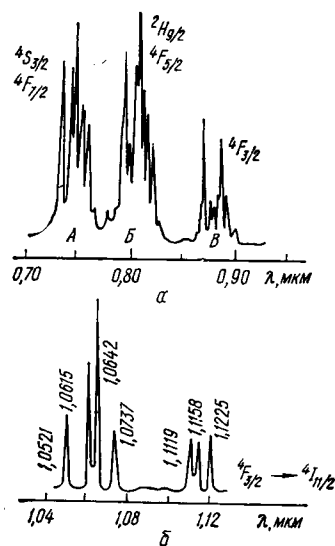


Рис. 11.13

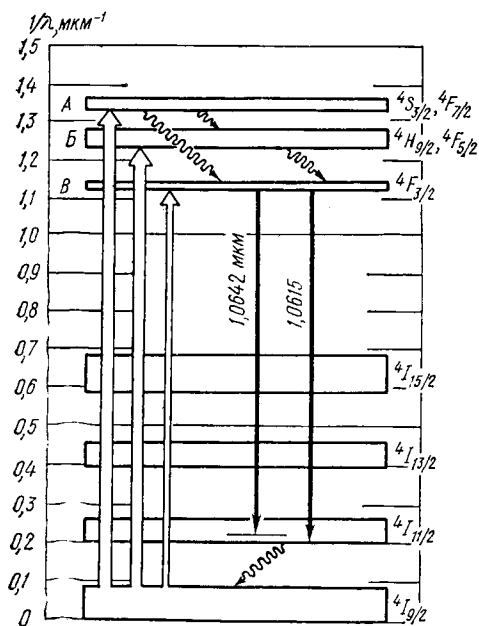


Рис. 11.12

Лазер на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом. Одним из наиболее широко используемых в настоящее время твердотельных лазеров является лазер, в котором матрицей служит иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$, а активатором — ионы Nd^{3+} .

Этот кристалл (обычно его обозначают ИАГ : Nd^{3+}) имеет сравнительно низ-

кий порог возбуждения и высокую теплопроводность, что позволяет реализовать генерацию при большой частоте следования импульсов, а также генерацию в непрерывном режиме. К. п. д. лазера достигает нескольких процентов. Основные переходы иона неодима в гранате представлены на рис. 11.12. Здесь показаны в виде «энергетических полос» уровни иона Nd^{3+} . Каждой полосе соответствует группа относительно узких энергетических уровней, возникших в результате расщепления данного уровня в электрическом поле кристаллической решетки граната.

В процессе накачки ионы Nd^{3+} переходят из основного состояния, соответствующего уровню $4I_{9/2}$, в три группы состояний А, Б, В (см. рис. 11.12). Этим трем группам состояний отвечают три полосы в спектре поглощения, представленном на рис. 11.13, а. Тонкая структура полос отражает эффект штарковского расщепления уровней. $4F_{3/2}$ является верхним рабочим «уровнем». Ионы неодима излучают кванты света, переходя с этого «уровня» на уровни $4I_{9/2}$, $4I_{11/2}$, $4I_{13/2}$, $4I_{15/2}$. Основная доля энергии (60%) излучается в переходе $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$. На рис. 11.13, б представлен спектр люминесценции для перехода $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$, который состоит из 7 линий, наиболее интенсивные из них 1,0615 и 1,0642 мкм.

При упрощенном рассмотрении лазера

ИАГ: Nd^{3+} можно пользоваться 4-уровневой рабочей схемой. Основной «уровень» — $^4I_{9/2}$, нижний рабочий «уровень» — $^4I_{11/2}$, верхний — $^4F_{3/2}$, «уровни» возбуждения — $^4F_{7/2}$ и $^4F_{5/2}$. Заметим, что для свободного иона переходы $F \rightarrow I$ запрещены в дипольном приближении, поскольку при таких переходах орбитальное квантовое число иона неодима изменяется на 3; следовательно, состояния, соответствующие F -термам, являются метастабильными.

Для накачки лазеров ИАГ: Nd^{3+} часто применяются криптоновые лампы. В отдельных случаях в решетку граната вводят сенсibilизатор — ионы хрома — и используют ксеноновые лампы. Хром в гранате имеет две широкие полосы поглощения (при длинах волн 0,43 и 0,59 мкм), хорошо согласующиеся со спектром излучения ксеноновых ламп. Возбужденные ионы хрома передают энергию возбуждения активным центрам — ионам неодима. Относительно большое время передачи энергии от хрома к неодиму (около 6 мс) позволяет использовать такой метод повышения эффективности накачки лишь в режиме непрерывной генерации.

11.2.2. Лазеры на органических красителях

Оптическая накачка используется также для возбуждения жидкостных лазеров. Наиболее широкое распространение получили лазеры на жидких растворах органических красителей. Кроме того, в качестве жидких активных сред используют жидкости, активированные ионами редкоземельных элементов (например, Eu^{3+} , Nd^{3+}). Различают два типа таких жидкостей — металлоорганические (хелатные) и неорганические (апротонные).

В настоящее время лазерная генерация получена более чем на 200 различных красителях. Общий диапазон длин волн, генерируемых различными красителями, 0,3—1,3 мкм. Существенно, что ширина полосы люминесценции у красителей достаточно велика — она имеет порядок 0,1 мкм. Ширина же генерируемой линии может быть порядка всего лишь 10^{-4} мкм и даже меньше. Положе-

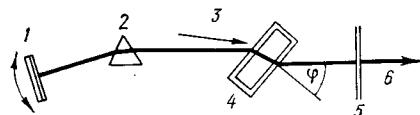


Рис. 11.14

ние генерируемой лазером длины волны в пределах ширины полосы люминесценции можно плавно варьировать, т.е. можно осуществлять в пределах примерно до 0,1 мкм плавную перестройку длины волны генерации. При этом может быть использована зависимость положения линии генерации красителя от концентрации молекул красителя в растворе, температуры раствора, коэффициентов отражения зеркал резонатора. Чаще всего для перестройки длины волны генерации применяют селективный резонатор, т.е. резонатор, внутри которого наряду с активной средой находится спектрально-селективный элемент (дисперсионная призма, дифракционная решетка, интерферометр Фабри — Перо). На рис. 11.14 изображен лазер на красителе с плавной перестройкой длины волны генерации при помощи дисперсионной призмы. Здесь 4 — кювета с красителем, 3 — накачивающее излучение (от вспомогательного лазера), 6 — выходное излучение, 5 — выходное зеркало резонатора, 2 — призма, 1 — поворачивающееся относительно призмы отражающее зеркало.

Для возбуждения красителя чаще всего применяют когерентную накачку излучением твердотельных лазеров (ИАГ: Nd^{3+} , стекло с неодимом, рубин), работающих в импульсном режиме. К. п. д. лазеров на красителях достигает десятков процентов. Для этанольного раствора родамина 6 G при накачке второй гармоникой лазера на стекле с неодимом был реализован к. п. д., равный 75 %.

Наряду с импульсной применяют также непрерывную когерентную накачку. Для этого обычно используют аргоновый лазер. Применяется также некогерентная оптическая накачка лазеров на красителях — при помощи, например, трубчатых и коаксиальных импульсных ламп. Лазеры с ламповой накачкой имеют к. п. д. порядка 1 %.

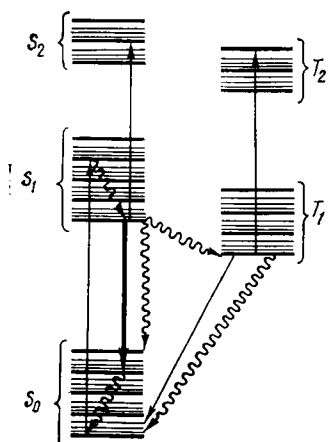


Рис. 11.15

При рассмотрении механизма создания инверсии в лазере на красителе пользуются предельно упрощенной, в определенном смысле условной рабочей схемой, отражающей лишь некоторые принципиальные стороны картины квантовых переходов в молекуле красителя. Эта схема дана на рис. 11.15. Здесь колебательные уровни показаны толстыми, а вращательные — тонкими горизонтальными прямыми. Колебательно-вращательные состояния сгруппированы около электронных состояний, которые на рисунке обозначены как S_0 , S_1 , S_2 , T_1 , T_2 . Состояние S_0 — основное. При возбуждении происходит переход одного из электронов молекулы в возбужденное состояние. Если спин этого электрона остается антипараллельным спину остальной части молекулы, то говорят о синглетных электронных состояниях (S_0 , S_1 , S_2). Если же при возбуждении спин электрона переворачивается и оказывается параллельным спину остальной части молекулы, то говорят о триплетных электронных состояниях (T_1 , T_2). Синглет-триплетные переходы менее вероятные, нежели синглет-синглетные или триплет-триплетные переходы. На рис. 11.15 переходы показаны стрелками: прямые стрелки обозначают оптические переходы (жирная стрелка — лазерный переход), а волнистые — неоптические переходы.

Оптическая накачка переводит молекулу из электронного состояния S_0 в состояние S_1 . Возбужденная моле-

кула быстро (за время порядка 10^{-11} с) безызлучательно релаксирует на нижний колебательный уровень состояния S_1 , отдавая избыток энергии растворителю. Далее молекула может совершать либо излучательный переход (лазерный), либо один из следующих: переход $S_1 \rightarrow S_2$, связанный с дополнительным поглощением излучения накачки; безызлучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$ (внутренняя конверсия); безызлучательный переход $S_1 \rightarrow T_1$ (синглет-триплетная конверсия). Синглет-триплетная конверсия может приводить затем к дополнительному поглощению излучения накачки на переходе $T_1 \rightarrow T_2$. Наряду с последним переходом возможны также безызлучательный и излучательный переходы $T_1 \rightarrow S_0$. С точки зрения создания инверсии важен учет всех указанных переходов. Переходы $S_1 \rightarrow S_2$ приводят к дополнительному расходованию энергии накачки. Безызлучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$, а также переходы $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ уменьшают число молекул, высвечивающихся в рабочем переходе.

11.2.3. Накачка с использованием самостоятельного электрического разряда в разреженных газах

Для возбуждения газовых лазеров широко применяется метод накачки, использующий самостоятельный электрический разряд в активной среде. Такие лазеры принято называть газоразрядными.

Различают три типа газоразрядных лазеров: генерирующие на переходах между уровнями ионов — ионные лазеры (длина волны генерации от 0,3 до 1 мкм); генерирующие на переходах между уровнями нейтральных атомов; (λ генерации от 0,4 до 100 мкм и больше); генерирующие на переходах между уровнями молекул — молекулярные лазеры. Последний тип лазеров имеет наиболее широкий диапазон длин волн генерации. Молекулярные лазеры, работающие на переходах между вращательными уровнями одного и того же электронного и колебательного состояния, генерируют в области от 10 до нескольких сотен микрометров. Молекулярные

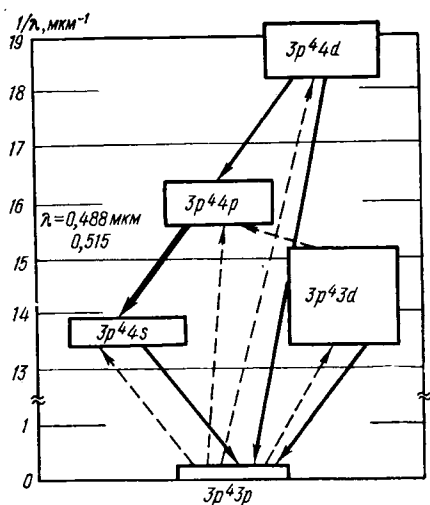


Рис. 11.16

лазеры, работающие на переходах между колебательными уровнями одного и того же электронного состояния, генерируют, в основном, в диапазоне 5—50 мкм. В случае генерации на электронных переходах молекулярные лазеры дают длину волны излучения от 0,2 до 1 мкм.

Аргоновый лазер. В качестве примера рассмотрим лазер, генерирующий на переходах Ar II (Ar^+). На рис. 11.16 показаны основные переходы иона Ar^+ , играющие роль в создании инверсии в аргоновом лазере; штриховые стрелки — переходы, связанные с электронным возбуждением, непрерывные — оптические переходы. На рисунке изображены 5 групп состояний, каждое из которых характеризуется определенной электронной конфигурацией, а именно: $3p^4 4s$, $3p^4 4p$, $3p^4 3p$ ($3p^5$), $3p^4 3d$, $3p^4 4d$. Группа состояний с электронной конфигурацией $3p^4 4s$ соответствует нижнему рабочему «уровню» (4s-уровень). Группа состояний с конфигурацией $3p^4 4p$ соответствует верхнему рабочему «уровню» (4p-уровень). Группа состояний с конфигурацией $3p^4 3p$ соответствует основному «уровню» (3p-уровень). Термин «уровень» употребляется здесь в кавычках, так как каждой электронной конфигурации отвечают несколько энергетических уровней иона.

На рабочем переходе $4p \rightarrow 4s$ излучаются 8 линий. Наиболее интенсивными являются голубая линия с длиной вол-

ны 0,488 мкм и зеленая — 0,515 мкм. Верхний рабочий «уровень» возбуждается за счет нескольких процессов: а) перехода $3p \rightarrow 4d \rightarrow 4p$, б) перехода $3p \rightarrow 3d \rightarrow 4p$, в) перехода $3p \rightarrow 4p$ (соответственно каскадное, ступенчатое и прямое электронное возбуждения). Инверсия возникает за счет того, что нижние рабочие состояния релаксируют значительно быстрее, чем верхние. Релаксация рабочих уровней происходит главным образом за счет спонтанного испускания. При этом существенно, что переход $4p \rightarrow 3p$ запрещен в дипольном приближении и что рабочие уровни расположены достаточно высоко по отношению к основному состоянию. Таким образом, в аргоновом лазере инверсия возникает не за счет преимущественного заселения верхних рабочих состояний, а за счет преимущественного опустошения нижних рабочих состояний.

Лазер на гелий-неоне. Лазер на гелий-неоне явился исторически первым газовым лазером. Генерация происходит на переходах между уровнями нейтральных атомов неона. Наряду с неоном в состав активной газовой среды входит буферный газ — гелий. Давление газовой смеси имеет порядок 1 мм рт. ст., причем парциальное давление гелия примерно в 5—10 раз выше давления неона.

На рис. 11.17 показаны основные переходы в активной среде гелий-неонового лазера. Здесь штриховые стрелки —

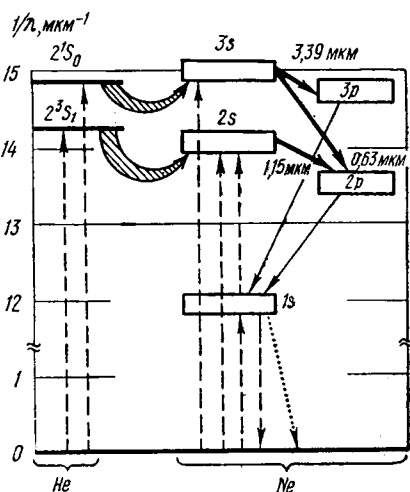


Рис. 11.17

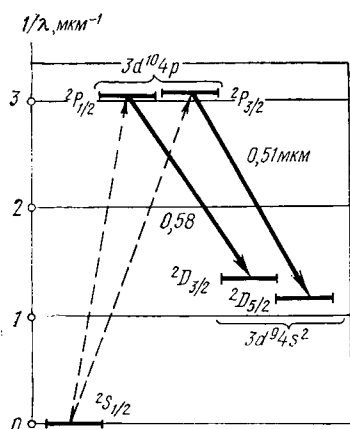


Рис. 11.18

переходы, связанные с электронным возбуждением или девозбуждением, непрерывные — оптические переходы, пунктирная стрелка — переход, связанный с пристеночным девозбуждением, полукруглые стрелки — резонансная передача энергии возбуждения от атомов гелия к атомам неона. Изображенные на рисунке энергетические полосы для атома неона соответствуют, как и в случае аргонового лазера, определенным электронным конфигурациям и, следовательно, состоят из нескольких уровней. На рисунке использованы обозначения электронных конфигураций (обозначения по Пашену): 1s-полоса соответствует конфигурации $2p^53s$, 2s-полоса — конфигурации $2p^54s$, 3s-полоса — конфигурации $2p^55s$, 2p-полоса — конфигурации $2p^53p$, 3p-полоса — конфигурации $2p^54p$. Все s-полосы состоят из четырех уровней, а p-полосы — из десяти. Роль верхних рабочих уровней играют полосы 3s и 2s, а нижних — полосы 2p и 3p. Основные рабочие переходы $3s \rightarrow 3p$ (3,39 мкм), $2s \rightarrow 2p$ (1,15 мкм), $3s \rightarrow 2p$ (0,6328 мкм — красная линия). Инверсия в гелий-неоновом лазере возникает за счет того, что скорость заселения верхних рабочих уровней значительно выше заселения нижних. Решающим фактором является при этом резонансная передача энергии от гелия к неону. Столкновение атома неона с атомом гелия, находящимся на уровне 2^1S_0 , может привести к возбуждению одного из уровней атома неона в 3s-полосе; столкновение с атомом ге-

лия в состоянии 2^3S_1 может привести к возбуждению уровня атома неона в 2s-полосе. Релаксация нижних рабочих уровней (полосы 2p и 3p) происходит за счет спонтанного испускания — с переходом атомов неона в полосу 1s. Спонтанные переходы в полосу 1s с верхних рабочих уровней (полосы 3s и 2s) запрещены в дипольном приближении. Релаксация уровней в 1s-полосе происходит за счет процессов электронного девозбуждения, а также за счет столкновений атомов неона со стенками трубки. Последние процессы весьма существенны; не случайно мощность генерации лазера на гелий-неоне обратно пропорциональна диаметру газоразрядной трубки.

Лазер на парах меди. В качестве еще одного примера газоразрядного лазера на атомных переходах остановимся на лазере на парах меди. Он интересен, в частности, тем, что относится к типу лазеров, генерирующих на самоограниченных переходах. Для образования паров меди и для создания инверсии используется импульсный разряд.

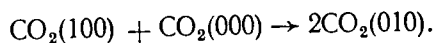
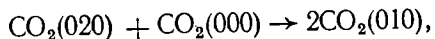
Схема уровней атома меди показана на рис. 11.18. Штриховые стрелки — переходы, связанные с электронным возбуждением; непрерывные — оптические переходы, на которых наблюдается лазерная генерация (0,51 и 0,58 мкм). Верхний рабочий уровень (атомные уровни $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ конфигурации $3d^{10}4p$) есть первый резонансный уровень атома меди. Нижние рабочие уровни $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$, им соответствует конфигурация $3d^94s^2$, — метастабильные; переходы между этими уровнями и основным уровнем $^2S_{1/2}$ оптически запрещены. Напомним, что вероятность электронного возбуждения по оптически запрещенным переходам много меньше, чем по разрешенным. Поэтому электроны газоразрядной плазмы будут весьма эффективно возбуждать верхние рабочие состояния меди, практически не возбуждая при этом нижние. В результате на этапе начального развития импульса возбуждения возникает сильно выраженная инверсия на рабочем переходе.

Молекулярный лазер на двуокиси углерода (CO₂-лазер). Молекулярные лазеры на двуокиси углерода позволяют получать высокие мощности в непрерыв-

ном режиме (до 10 кВт и выше), они характеризуются исключительно высоким значением к. п. д. (до 40 %). Активная среда CO_2 -лазера — смесь нескольких компонентов: двуокиси углерода, молекулярного азота и различных добавок (гелий, пары воды и др.). Активные центры — молекулы CO_2 , излучающие на переходах между колебательными уровнями основного электронного состояния. Азот играет роль буферного газа, молекулы которого резонансно передают энергию возбуждения молекулам CO_2 . Для возбуждения CO_2 -лазеров обычно применяют тлеющий разряд; используется также импульсный разряд. Молекула CO_2 , как известно, характеризуется тремя типами колебаний: симметричными ω_1 , деформационными ω_2 и антисимметричными ω_3 . Обозначим колебательные состояния молекулы CO_2 набором трех колебательных квантовых чисел v_1, v_2, v_3 . Эти числа равны кратности возбуждения соответственно симметричных, деформационных и антисимметричных колебаний молекулы CO_2 .

Механизм возникновения инверсии в CO_2 -лазере поясняет рис. 11.19, где показаны уровни молекулы CO_2 , отвечающие трем типам колебаний, а также первый возбужденный колебательный уровень молекулы азота. Верхним рабочим уровнем является уровень (001), нижним — уровни (020) и (100). На переходе (001) $\rightarrow$ (100) генерируется излучение с длиной волны 10,4 мкм, а на переходе (001) $\rightarrow$ (020) — с длиной волны 9,4 мкм. Возбуждение уровня (001) происходит за счет неупругих столкновений молекулы CO_2 с электронами (электронное возбуждение) и с возбужденными молекулами N_2 (резонансная передача энергии). Последние возбуждаются в столкновениях с электронами.

Релаксация уровней (020) и (100) происходит в основном за счет резонансной передачи энергии невозбужденным молекулам CO_2 — с накоплением молекул CO_2 в состоянии (010) (см. переходы, обозначенные на рис. 11.19, буквой r)



Релаксация уровня (010) — наиболее

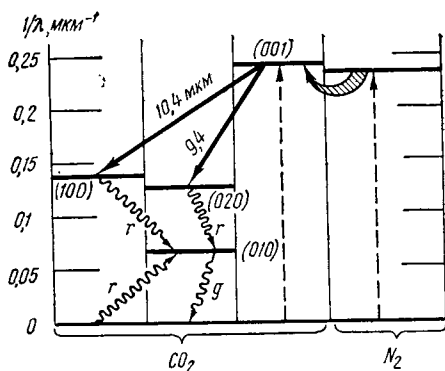


Рис. 11.19

слабое место системы. Основным механизмом релаксации этого уровня — газокINETИЧЕСКИЙ механизм передачи энергии молекулам H_2O или атомам He (см. переход, обозначенный на рис. 11.19 буквой g). Таким образом, неупругие столкновения молекул CO_2 (010) со специально вводимыми в газовую смесь добавками играют важную роль в создании инверсии.

Рассмотренные ОКГ характеризуются, как известно, остро направленным пучком когерентного излучения. Острая направленность пучка, обусловленная наличием резонатора, широко используется для решения ряда практических и теоретических задач. Между тем, в отдельных случаях желательно иметь источник когерентного монохроматического излучения, равномерно расходящегося в радиальных направлениях от оси прибора или по всем направлениям внутри сферы, центром которой является центр активной среды. Так, в последнее время был создан новый лазер на молекулах красителя — «плоский» или «гало»-лазер.

«Гало»-лазер представляет собой установленный на плоской кварцевой пластине стеклянный цилиндр с частично прозрачными внутренними стенками, наполненный красителем и освещаемый снизу светом от лазера накачки (530 нм). «Гало» излучается тонким придонным слоем раствора красителя, возбужденного светом накачки в плоскости этого слоя. Таким образом, такой «гало»-лазер дает равномерное, в форме диска (отсюда и название), равномерно расходящееся в

радиальных направлениях от оси прибора когерентное монохроматическое излучение. Длина волны «гало»-излучения зависит от вида красителя. Излучение возникает, когда мощность накачки превышает некоторое пороговое значение, зависящее от диаметра цилиндра и концентрации красителя; порог уменьшается с уменьшением диаметра и увеличением концентрации.

Излучение накачки состоит из цепочки (протяженностью ~ 1 мкс) импульсов длительностью от 15 пс до 25 нс каждый с пиковой мощностью ~ 450 кВт. В свою очередь «гало»-излучение возникает также в виде последовательности импульсов с длительностью от 1,5 до 4 нс и мощностью 100 кВт. Когда краситель возбуждается одиночными импульсами накачки, то генерация исчезает и наблюдается лишь «гало»-сверхизлучение (т. е. когерентно усиленное спонтанное излучение) с теми же пространственными параметрами, что и у лазерного «гало», но большей длительности и спектральной ширины.

Предполагается, что такой лазер может стать основой для системы оптической связи одновременно между несколькими объектами, расположенными в одной плоскости. В литературе имеются сведения о возможности создания сферического лазера (лазер-«лампа»), излучающий когерентный монохроматический свет равномерно по всем направлениям, внутри сферы, центр которой совпадает с центром активной среды.

В заключение отметим, что в настоящее время разработан и используется, кроме ранее рассмотренных, еще ряд различных методов накачки лазерных систем. Все они имеют определенную специфику и являются полезными при получении генерации на определенных длинах волн. Речь идет, например, о *газовых лазерах с широкополосной оптической накачкой*, у которых газовые активные среды характеризуются узкими линиями поглощения — шириной 10^{-6} мкм и менее (лазеры на парах цезия).

Интересные результаты получены на *газовых лазерах высокого давления, использующих электроионизационный метод накачки*. Достаточно сказать, что

электроионизационный СО-лазер характеризуется высоким к. п. д. — до 50 %. Практически важные параметры получены на *газодинамических лазерах*. Например, существующие газодинамические CO_2 -лазеры дают рекордную мощность излучения, достигающую в непрерывном режиме 100 кВт. К сожалению, к. п. д. газодинамических лазеров невелик — он не превышает 1 %. Неослабевающий интерес к *химическим лазерам* объясняется как практической важностью эффективного прямого преобразования химической энергии в световую, так и возможностью использования этих лазеров для изучения химических процессов и кинетики реакций.

В настоящее время активно исследуются вопросы теории и практической реализации лазеров на рекомбинирующей плазме. Эти лазеры называют плазменными или рекомбинационными. Импульсные плазменные лазеры созданы, в частности, на ионизированных парах щелочноземельных металлов. В качестве примера отметим плазменный лазер на стронций-гелии, генерирующий на переходах между уровнями ионов Sr^+ . Основными линиями генерации являются линии 0,416 мкм и 0,413 мкм.

Достаточно широкое применение получили лазеры, у которых в качестве активной среды используя полупроводниковые материалы. В таких системах используется инжекция носителей тока через p - n -переход в полупроводниках. Этот способ позволяет непосредственно превращать электрический ток в когерентное излучение с высоким к. п. д. Такого типа оптический квантовый генератор построен на арсениде галлия (GaAs), который генерирует в области 0,842 мкм. Генерация излучения наблюдалась и на других полупроводниковых материалах, например в InAs — на длине волны 3,100 мкм, в InP — на длине волны 0,910 мкм, в InSb — на длине волны 5,200 мкм.

Заметим, что в полупроводниковых генераторах кроме инжекционного метода накачки используют и другие, например, оптическую накачку и ударную ионизацию. Последний метод был использован на образцах ZnTe и GaAs с примесью марганца.

§ 11.3. ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Использование лазеров как источников света дало возможность достичь излучательной мощности на единицу частоты, единичный телесный угол и на единицу площади на много порядков больше мощности существующих тепловых источников. В связи с этим были обнаружены различные так называемые *нелинейные эффекты*, которые ранее не наблюдались. Вместе с тем, эти нелинейные эффекты не были для ученых полной неожиданностью. Академик С. И. Вавилов — один из наиболее выдающихся советских физиков — уже в 1944 г. отмечал, что реальная оптика вещества нелинейна. В своей известной книге «Микроструктура света» он писал, что нелинейность в поглощающей среде должна наблюдаться не только в абсорбции. Последняя связана с дисперсией, поэтому скорость распространения света в среде, вообще говоря, также должна зависеть от световой мощности. По той же причине, в общем случае, должна наблюдаться зависимость от световой мощности, т. е. нарушение суперпозиции и в других оптических свойствах среды — в двойном преломлении, дихроизме, вращательной способности и т. д.

Первые опыты, в которых было обнаружено уменьшение коэффициента поглощения при высокой плотности мощности светового излучения, были проведены С. И. Вавиловым (совместно с В. Л. Левшиным) в 1925 г. При достигнутых в то время плотностях мощности величина обнаруженного эффекта составила всего 1,5 %. В настоящее время эффект просветления поглощающей среды широко используется для модуляции добротности резонатора лазера и генерации «гигантских» импульсов.

С точки зрения классической теории нелинейные эффекты обусловлены нелинейными характеристиками диэлектриков в достаточно сильных полях. Для сравнительно слабых полей справедливым является соотношение

$$P = \varepsilon_0 \alpha E, \quad (11.49)$$

где α — диэлектрическая восприимчивость; P — наведенная электрическая

поляризация; E — напряженность электрического поля. В сильных полях соотношение (11.49) становится неправильным, так как величина α оказывается зависимой от E . Нелинейные свойства среды можно описать, если разложить P в ряд по степеням E . Соответствующее выражение будет иметь вид

$$P = \varepsilon_0 (\alpha E + \alpha_1 E^2 + \alpha_2 E^3 + \dots). \quad (11.50)$$

Для изотропной среды α — скалярная величина; в общем случае, когда необходимо учитывать анизотропию среды, α является тензором второго ранга. Величины α_1 и α_2 в общем случае являются также соответственно тензорами третьего и четвертого рангов. Первый член выражения (11.50) характеризует обычные линейные эффекты, а второй и третий ответственны за нелинейные эффекты второго и третьего порядков. К ним относятся такие процессы, как двухфотонное поглощение, генерация гармоник, вынужденное комбинационное рассеяние и др. — эти эффекты исследуются в нелинейной оптике.

Процессы второго и третьего порядков наблюдаются лишь под влиянием очень сильных полей. Вероятность процессов второго порядка так относится к вероятности процессов первого порядка, как $(E/E_a)^2$, где $E_a \sim 10^{10}$ В/м — электрическое поле внутри атома. Подобные величины электрических полей, как мы уже знаем, могут быть созданы с помощью ОКГ. Фокусировка луча, соответствующего гигантскому импульсу лазера, дает возможность достичь напряженности порядка 10^7 — 10^{10} В/м.

С точки зрения квантовой теории в процессах первого порядка принимает участие один фотон. В таких явлениях может поглощаться (или излучаться) один фотон при переходе системы из одного энергетического состояния в другое. В процессах второго порядка переходы происходят с одновременным участием двух фотонов.

Например, во время двухфотонного поглощения система из начального состояния 1 переходит в конечное состояние 2 через промежуточное «виртуальное» состояние, которое на рис. 11.20 обозначено пунктиром.

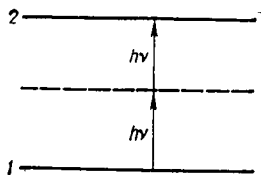


Рис. 11.20

Правила отбора для одноквантового перехода и двухквантового различны. В случае одноквантового электрического дипольного перехода разрешенный переход возможен между состояниями различной четности. В случае двухквантового перехода разрешенный переход возможен между состояниями одинаковой четности. Экспериментально двухфотонное поглощение наблюдалось, например, в парах цезия. Излучение рубинового лазера обуславливало переход $6^2S_{1/2} \rightarrow 9^2D_{3/2}$. Энергетическое расстояние между этими уровнями в два раза больше энергии фотона рубинового лазера и составляет около $5,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. В дипольном приближении одноквантовый переход между указанными уровнями запрещен.

11.3.1. Вынужденное комбинационное рассеяние

К процессам второго порядка относится явление вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Этот процесс (рис. 11.21) состоит из одновременного поглощения фотона $h\nu_p$ и излучения фотона $h\nu_\alpha$ при условии, что

$$\nu_p - \nu_\alpha = \nu_{21} = (W_2 - W_1)/h.$$

Схема экспериментальной установки, с помощью которой можно наблюдать явление ВКР, представлена на рис. 11.22, а. Свет от лазера I с модулированной добротностью, который дает мощное излучение, фокусируется на кювете II с исследуемой жидкостью (исследуе-

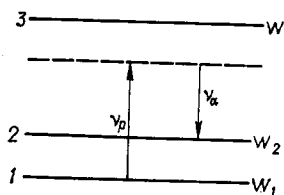


Рис. 11.21

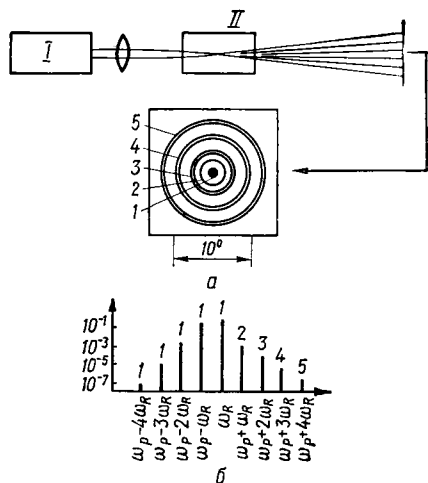


Рис. 11.22

мыми веществами могут быть жидкости, газы, кристаллы и даже порошки). Под действием светового потока большой интенсивности возникает вынужденное комбинационное рассеяние, которое отличается от спонтанного комбинационного рассеяния: 1) оно возникает только при интенсивности возбужденного пучка, превышающей некоторую пороговую величину; 2) компоненты выходного излучения весьма монохроматичны, особенно если спектр падающего лазерного излучения содержит одну частоту; 3) эффективность преобразования частоты ν_p в частоту ν_α достигает очень высоких значений — порядка 10—20 % при достаточно высоких входных мощностях.

Стоксовы компоненты излучаются в основном в направлении возбуждающего излучения. Антистоксовы компоненты излучаются не в направлении возбуждающего излучения, а под некоторым углом к нему, по поверхности конуса, осью которого является возбуждающий пучок. Эти две особенности углового распределения показаны на рис. 11.22, а. Характерно, что интенсивность антистоксовых линий в спектре ВКР приблизительно равна интенсивности стоксовых линий (рис. 11.22, б).

Качественно генерацию стоксовой и антистоксовой линий ВКР можно объяснить, исходя из представления о модуляции падающей световой волны когерентными колебаниями молекул. Количественные оценки показывают, что под

действием светового импульса рубинового лазера с плотностью мощности 10 МВт/см^2 может возникать растяжение или сжатие связей в молекулах. При этом относительное изменение длин связей может достигать величин порядка 10^{-4} от их равновесного значения. Колебания молекул совершаются синхронно. Вследствие этого в рассеивающем объекте возникают упругие волны с частотой, которая равна собственной частоте ν_{21} колебаний молекулы. Это приводит к пространственным изменениям диэлектрической проницаемости. Чередование сжатий и растяжений в упругой волне соответствует изменениям диэлектрической постоянной. Такие чередования образуют пространственную фазовую решетку.

На фазовой решетке возникает рассеяние света. Поскольку изменение диэлектрической проницаемости зависит от времени, то и амплитуда рассеянной волны будет зависеть от времени. Рассеянную световую волну с амплитудой, которая изменяется по синусоидальному закону, можно представить в виде двух волн с частотами $\nu_p \pm \nu_{21}$. Действительно, можно записать рассеянную волну с изменяющейся амплитудой в виде

$$E = E_0 \cos \omega_{21} t [\cos (\omega_p t - k_p x)], \quad (11.51)$$

где $\omega_{21} = 2\pi\nu_{21}$, $\omega_p = 2\pi\nu_p$, $k_p = 2\pi/\lambda_p$.

Выражение (11.51) можем записать еще и так:

$$E = \frac{1}{2} E_0 \cos [2\pi (\nu_p - \nu_{21}) t - k_p x] + \frac{1}{2} E_0 \cos [2\pi (\nu_p + \nu_{21}) t - k_p x]. \quad (11.52)$$

Таким образом, получим стоксову ($\nu_p - \nu_{21}$) и антистоксову ($\nu_p + \nu_{21}$) компоненты комбинационного рассеяния. Рассматривая каждую из этих компонент как возбуждающее излучение, согласно (11.52) получим компоненты $\nu_p \pm m\nu_{21}$, где $m = 1, 2, 3 \dots$

11.3.2. Генерация гармоник

Еще один нелинейный процесс — генерация второй гармоники — показан на рис. 11.23. Фотоны с энергией $h\nu_1$ поглощаются за счет двухфотонных переходов, тогда как фотон с энергией $h\nu_2 = 2h\nu_1$ излучается во время третьего

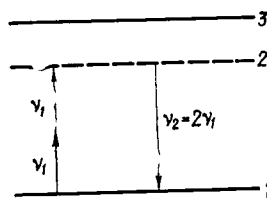


Рис. 11.23

однофотонного перехода. Ранее при анализе двухфотонного поглощения было показано, что такой процесс возможен между состояниями с одинаковой четностью. Следовательно, основное состояние 1 и «виртуальное» состояние 2 (рис. 11.23) должны иметь одинаковую четность, если рассматривать этот процесс как двухфотонное поглощение. С другой стороны, эти же состояния должны иметь разную четность, чтобы был возможен однофотонный переход с излучением фотона $h\nu_2$. Эти два требования, которые являются взаимоисключающими, одновременно можно удовлетворить лишь тогда, когда к рассматриваемым уровням понятие четности неприменимо. Это возможно в системах, у которых нет центра инверсии, в частности, в кристаллах, решетки которых не имеют центра инверсии, а также в системах, к которым приложено внешнее электрическое поле, которое нарушает симметрию системы относительно операции инверсии.

Еще одно условие, необходимое для генерации второй гармоники, состоит в том, что кристалл должен быть прозрачным как для основной частоты, так и для частоты второй гармоники. С точки зрения классической теории процесс генерации второй гармоники можно объяснить следующим образом. Для плоской световой волны, которая падает от квантового генератора, запишем следующее выражение:

$$E = E_0 \exp [i (\omega_1 t - k_1 x)].$$

В соответствии с (11.50) эта волна возбуждает в кристалле волну поляризации. Поскольку напряженность поля в луче лазера очень велика, то необходимо учитывать нелинейность характеристик диэлектрика. Наличие нелинейности приводит к тому, что волна поля-

ризации оказывается ангармоничной. Второй член выражения (11.50) имеет вид

$$\alpha_1 E_0^2 \exp [i(2\omega_1 t - 2k_1 x)]. \quad (11.53)$$

Итак, волна поляризации включает в себя гармонику с частотой $2\omega_1$. Эта волна поляризации излучает электромагнитную волну с частотой $\nu_2 = 2\nu_1$. Иными словами, слой диэлектрика, через который проходит луч лазера, можно рассматривать как совокупность вторичных источников, излучающих свет с частотой $\nu_2 = 2\nu_1$, причем между источниками, расположенными на передней грани кристалла ($x = 0$) и в его глубине на расстоянии x от грани по ходу луча, существует разность фаз

$$\Delta\phi_1 = 2k_1 x = 4\pi x/\lambda_1, \quad (11.54)$$

где λ_1 — длина волны с частотой ν_1 в диэлектрике. Между волнами с частотой ν_2 , которые излучаются источниками, расположенными на передней грани кристалла и в его глубине на расстоянии x от грани, также существует некоторая разность фаз $\Delta\phi$. Она зависит от расстояния x и от разности фаз источников (11.54). Учитывая эти обстоятельства, выражение для $\Delta\phi$ запишем в виде

$$\Delta\phi = 2\pi x/\lambda_2 - 4\pi x/\lambda_1,$$

где λ_2 — длина волны света с частотой $\nu_2 = 2\nu_1$ в диэлектрике. Если n_1 и n_2 — показатели преломления для волн λ_1 и λ_2 , то $\lambda_2 = \lambda/2n_2$, $\lambda_1 = \lambda/n_1$, где $\lambda/2$ и λ — длины волн света с частотами ν_2 и ν_1 в вакууме. Учитывая значение λ_2 и λ_1 , для $\Delta\phi$ получим

$$\Delta\phi = \frac{4\pi x}{\lambda} (n_2 - n_1). \quad (11.55)$$

На выходе из диэлектрика, в котором луч проходит путь x_0 , электромагнитные колебания от его разных слоев складываются со сдвигом фаз, зависым от x (11.55). Амплитуда колебаний будет пропорциональна E_0^2 (см. 11.53), частота колебаний — ν_2 , сдвиг фаз $\Delta\phi$.

С точностью до постоянной каждое колебание, которое пришло от слоя dx , можем записать в виде

$$E_0^2 \exp [i(\omega_2 t + \Delta\phi)] dx. \quad (11.56)$$

Результат сложения всех колебаний получим, интегрируя выражение (11.56)

$$E_0^2 \exp(i\omega_2 t) \int_0^{x_0} \exp \left[i \frac{4\pi x}{\lambda} (n_2 - n_1) \right] dx = \\ = E_0^2 x_0 \frac{\sin \theta}{\theta} \exp [i(\omega_2 t + \theta)], \quad (11.57)$$

$$\text{где } \theta = \frac{2\pi x_0}{\lambda} (n_2 - n_1).$$

Из последнего уравнения следует, что амплитуда второй гармоники периодически изменяется при сравнительно малых изменениях x_0 . Действительно, амплитуда второй гармоники A определяется множителем при экспоненте в выражении (11.57)

$$A = E_0^2 x_0 \sin \theta / \theta. \quad (11.58)$$

Интенсивность (мощность) второй гармоники зависит от квадрата амплитуды

$$A^2 = E_0^4 x_0^2 \sin^2 \theta / \theta^2. \quad (11.59)$$

Анализ функции $\sin^2 \theta / \theta^2$ показывает, что она имеет максимум при выполнении условия $\theta = 0$, откуда вытекает

$$n_2 = n_1, \quad (11.60)$$

или условия $\theta = m \frac{\pi}{2}$, откуда получим

$$x_0 = \frac{m}{4} \frac{\lambda}{n_2 - n_1}, \quad (11.61)$$

где m — нечетное число. Соотношения (11.60) и (11.61) представляют собой условия согласованности фаз при генерации второй гармоники. В большинстве случаев $n_2 \neq n_1$ и условие (11.61) может быть выполнено путем изменения наклона кристалла относительно луча. Условие (11.60) выполняется в одноосных кристаллах, у которых двойное лучепреломление больше величины дисперсии. В одноосном кристалле выбирают такое направление, при котором $n_2 = n_1$. При этом плоскости поляризации для соответствующих лучей взаимно перпендикулярны.

11.3.3. Самофокусировка излучения

К нелинейным эффектам относятся и явления самофокусировки или самоканализации лазерного луча. Схема-

тически эффект самофокусирования представлен на рис. 11.24. Пучок света 1 от лазера попадает в среду 2. Сначала пучок при определенных условиях самофокусируется, а затем распространяется в виде нити диаметром 2—100 мкм. Иными словами, влияние среды на пучок лазерного света приводит к уменьшению его поперечного сечения. Это явление связано с тем, что в условиях сильных полей, которыми характеризуются лазеры, показатель преломления оказывается зависимым от напряженности поля E . Эта зависимость имеет вид

$$n = n_0 + n_1 E^2. \quad (11.62)$$

Она обусловлена действием нескольких эффектов, в частности, эффекта Керра в переменном поле пучка лазера. Вследствие этого происходит переориентация анизотропных молекул, поэтому показатель преломления n при действии сильного поля отличается от показателя n_0 для слабых полей. Аналогичным образом влияет электрострикционный эффект, вследствие которого в поле возникают изменения макроскопической плотности вещества. Кроме того, при сильных полях электронная поляризуемость молекул будет нелинейной.

Эффект Керра проявляется в основном в жидкостях. В твердых телах преобладающим является электрострикционный эффект. Действие указанных эффектов приводит к увеличению n в областях большой интенсивности пучка. В этих областях фронт волны будет отставать от фронта волн в областях с меньшей интенсивностью света. Искривление фронта и соответствующее изменение направления распространения лучей и приводит к самофокусировке пучка лучей. Фокусирование обуславливает увеличение интенсивности света и возрастание n в соответствии с (11.62). За пределами пучка показатель преломления заметно меньше, что создает условия для полного внутреннего отражения на границе пучка. Последнее и обуславливает его самоканализацию.

Экспериментально явление самофокусировки наблюдалось при исследовании вынужденного комбинационного рассеяния. Формирование светового шнура

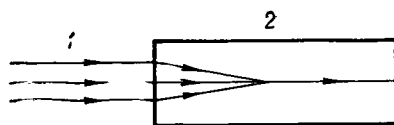


Рис. 11.24

малого сечения приводит к возникновению ВКР при энергиях заметно ниже пороговой.

11.3.4. Голография

Голография — метод когерентной оптики, основанный на использовании излучения лазеров.

Высокая пространственно-временная когерентность излучения лазеров сделала их незаменимыми источниками света в голографии. Метод голографии, открытый в 1947 г., получил значительное развитие в связи с открытием лазеров. Подобно фотографии, голография дает возможность фиксировать на фотопластинке или другом фоточувствительном слое информацию о совокупности предметов. Однако голографический метод отличается от фотографического способом записывания информации на фотопластинку, количеством этой информации, способом восстановления изображения.

Обычно описывают поле световой волны в некоторой плоскости (x, y) при помощи комплексной скалярной функции

$$E(x, y, t) = E_0(x, y, t) \exp[i\psi(x, y, t)].$$

В амплитуде $E_0(x, y, t)$ содержится амплитудная, а в фазе $\psi(x, y, t)$ — фазовая информация, переносимая световой волной через плоскость (x, y) . Напомним, что форма волнового фронта определяется фазой $\psi(x, y, t)$. Например, в случае плоской волны, распространяющейся вдоль оси z , функция ψ не зависит от координат x, y . Для получения оптического изображения объекта помещают в плоскости (x, y) некоторый фотодетектор (фоточувствительный слой) и облучают его световой волной, отраженной от объекта или прошедшей сквозь него. Световая волна, попадающая, например, на фотопластинку, содержит как амплитудную, так и фазовую

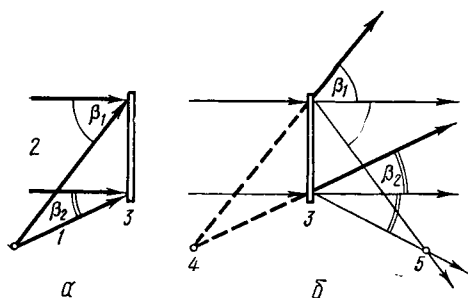


Рис. 11.25

информацию. На фотопластинке фиксируется интенсивность волны

$$I = \overline{EE^*} = \overline{E_0^2(x, y, t)} \equiv E_0^2(x, y)$$

(если I зависит только от пространственных координат, то предполагается, что усреднение по времени экспозиции уже выполнено). Таким образом, регистрируется только амплитудная информация. Тем не менее современная оптика утверждает, что если световая волна обладает достаточно высокой когерентностью, то можно записать на фотопластинке как амплитудную, так и фазовую информацию, применив метод голографии, впервые предложенный Габором.

В основе метода голографии лежит интерференционный принцип. В результате интерференции исследуемой (объектной) волны со вспомогательной (опорной) возникает результирующая волна, амплитуда которой содержит информацию как об амплитуде, так и о фазе объектной волны. Когерентность световых волн требуется для создания интерференционной картины в плоскости фотопластинки.

Рассмотрим пример (рис. 11.25, а): объектная волна 1 есть сферическая волна от точечного объекта (на рисунке показаны два луча — под углами β_1 и β_2), опорная волна 2 — плоская волна, падающая нормально к поверхности фотопластинки 3.

В общем случае опорная волна может падать наклонно и не быть плоской. В результате интерференции указанных волн на поверхности фотопластинки будет наблюдаться тонкая система интерференционных полос; эта система полос

фиксируется, после чего фотопластинка превращается в голограмму рассматриваемого здесь точечного объекта. Заметим, что расстояние между соседними темными полосами на голограмме равно $\lambda/\sin \beta$, где β — угол, под которым падает волна на данный участок голограммы, λ — длина волны объектной и опорной (тонкость интерференционной картины требует применения фотоматериалов с высоким разрешением порядка 10^3 мм^{-1} и выше).

Информация об объекте хранится в виде интерференционной картины, зафиксированной на голограмме. Чтобы восстановить эту информацию, необходимо осветить голограмму опорной волной (рис. 11.25, б). При этом возникнут две дифрагированные волны (голограмма играет роль своеобразной дифракционной решетки), причем в каждой точке голограммы угол дифракции будет равен тому углу β , под которым в эту точку падал при записи голограммы объектный луч. Из рис. 11.25, б видно, что одна дифрагированная волна формирует мнимое изображение объекта 4, а другая — действительное изображение 5. Заметим, что дифрагированная волна, формирующая мнимое изображение, является исходной объектной волной, восстановленной с голограммы.

В методе голографии информация передается по «цепочке»: объект → световая волна объекта → фотопластинка (голограмма) → световая волна объекта → глаз. Таким образом, в глаз наблюдателя приходит световая волна фактически от самого объекта; это означает, что на голограмме удается зафиксировать всю информацию, содержащуюся в объектной волне.

Рассмотрим используемую на стадии записи голограммы (рис. 11.26, а) интерференцию в плоскости (x, y) объектной волны $E_0(x, y) \exp[i\psi(x, y, t)]$ и опорной волны $\exp[iky \sin \beta]$. Последняя выбрана плоской, падающей на голограмму под углом β , ее амплитуда принята равной единице. На фотопластинке фиксируется интенсивность

$$\begin{aligned} I(x, y) &= |E_0 \exp(i\psi) + \exp(iky \sin \beta)|^2 = \\ &= 1 + E_0^2 + E_0 \exp(i\psi - iky \sin \beta) + \\ &\quad + E_0 \exp(-i\psi + iky \sin \beta). \end{aligned}$$

Пусть на стадии считывания (восстановления) через голограмму проходит волна $\exp(iky \sin \beta)$ (рис. 11.26, б). Непосредственно за голограммой поле волны описывается функцией $E'(x, y) = I(x, y) \exp(iky \sin \beta)$. Учитывая предыдущее уравнение, получим

$$E'(x, y) = (1 + E_0^2) \exp(iky \sin \beta) + E_0 \exp(i\psi) + E_0 \exp(-i\psi + 2iky \sin \beta).$$

Второе слагаемое в правой части последнего уравнения — восстановленная объектная волна, дающая мнимое изображение; третье слагаемое — волна, дающая искаженное действительное изображение. Искаженность изображения заключается в его псевдоскопичности, оно как бы «вывернуто наизнанку» — точки объекта, расположенные дальше от наблюдателя, представляются ему находящимися ближе. Для получения неискаженного действительного изображения необходимо восстанавливать голограмму волной $\exp(-iky \sin \beta)$, т. е. волной, направленной навстречу начальной опорной волне (рис. 11.26, в). В этом случае световое поле за голограммой имеет вид

$$E' = (1 + E_0^2) \exp(-iky \sin \beta) + E_0 \exp(i\psi - 2iky \sin \beta) + E_0 \exp(-i\psi).$$

Таким образом, возможны две схемы восстановления: в схеме на рис. 11.26, б получают неискаженное мнимое, а в схеме на рис. 11.26, в — неискаженное действительное изображение объекта.

До сих пор предполагалось, что фотодетектор, используемый для записи голограммы, представляет собой двумерную среду. Это справедливо до тех пор, пока толщина светочувствительного слоя сравнима с расстоянием между соседними интерференционными полосами. Если же толщина слоя много больше, то проявляются специфические свойства фотодетектора как трехмерной среды. В связи с этим различают обычную, или двумерную голографию (плоские голограммы), и трехмерную голографию (объемные голограммы). Метод трехмерной голографии предложен Денисюком.

Если в область пересечения объектного и опорного световых пучков внести

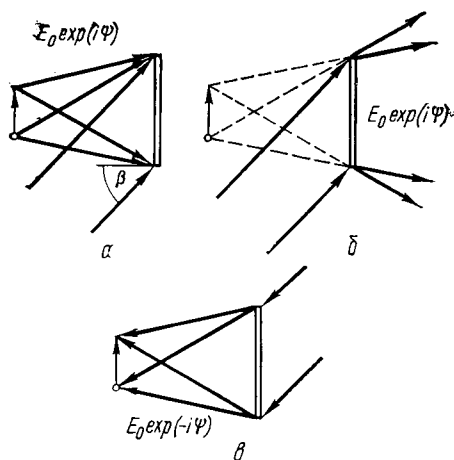


Рис. 11.26

светочувствительную плоскость, то на ней будет зафиксирована система интерференционных полос; если же в указанную область внести светочувствительный объем, то в нем будет зафиксирована система интерференционных поверхностей. В первом случае имеем плоскую голограмму, а во втором — объемную. Система интерференционных поверхностей объемной голограммы способна отражать световые пучки, что и наблюдается на стадии считывания голограммы. Пучки, отраженные от этих поверхностей, будут усиливать друг друга лишь при условии синфазности. Отсюда следует, что объемная голограмма проявляет избирательность по отношению к длине волны считывающего светового пучка: условие синфазности выполняется лишь для той длины волны, которая использовалась на стадии записи голограммы. Следовательно, возможно восстановление объемной голограммы в белом свете — голограмма сама «выберет» из сплошного спектра ту длину волны, которая сможет восстановить записанное изображение. Если на стадии записи использовалось несколько определенных длин волн, то при считывании голограммы в белом свете в восстановленном изображении будут присутствовать соответствующие длины волн; это дает возможность получать цветные изображения.

Методы голографии быстро развиваются и сейчас их широко используют

в научных исследованиях. Так, голографическими методами исследуются различные деформации и неоднородности, создан метод голографической спектроскопии.

* * *

Лазеры используются в дальномерах локоаторах, следящих системах и системах связи. Для успешного использования ОКГ в этих системах необходимо применять модуляцию лазерного излучения. Модулировать излучение ОКГ можно с помощью изменения его амплитуды, фазы, частоты или поляризации.

Среди амплитудных методов модуляции широко используют модуляцию по уровню накачки, модуляцию добротности резонатора, интерференционную модуляцию с использованием эффектов Керра (квадратичный оптический эффект) и Поккельса (линейный электрооптический эффект, который наблюдается в кристаллах, не имеющих центра инверсии). Частотная модуляция может происходить с помощью использования эффектов Штарка и Зеемана.

Используется модуляция различного характера. Например, в дальномерах применяют как импульсную, так и синусоидальную модуляцию. В системах связи модуляция может быть без поднесущей и с поднесущей частотами. В первом случае луч лазера модулируется непосредственно сигналом, который несет информацию. Во втором случае сигнал, несущий информацию, модулирует колебания СВЧ, которые затем используются для модуляции оптического излучения. Этот способ дает возможность полнее использовать преимущества оптических систем связи. Такая система модуляции расширяет полосу передачи частот до десятков гигагерц и больше. Если считать ширину полосы $5 \cdot 10^9$ Гц, то этого будет достаточно для обеспечения 10^6 одновременных телефонных разговоров, так как передача одного раз-

говора может быть обеспечена полосой ширины 5 кГц.

Использовать ОКГ для локации целесообразно по ряду причин. Остронаправленное излучение лазера дает возможность значительно повысить разрешающую способность по углам. Теоретическая разрешающая способность по углам у оптических локоаторов в 10^{10} раз больше, чем у локоаторов СВЧ-диапазона. Лазерные локоаторы практически мало подвержены влиянию искусственных помех. Они могут работать непосредственно вблизи друг друга и не создавать взаимных помех. Положительной характеристикой их является малая масса и габариты.

Основным недостатком лазерных локоаторов является большое затухание излучения в неустойчивую погоду (туман, дождь, снег).

Параллельно с разработкой методов модуляции излучения ведутся исследования по созданию методов управления направлением распространения луча. Такие системы называют *дефлекторами*. Их применяют в локации, вычислительной технике. Одно из возможных применений дефлектора — замена электронного луча в телевидении световым лучом.

Широко используется лазерное излучение для обработки материалов. С помощью сфокусированного излучения сваривают различные материалы и производят их микрообработку. Таким способом обрабатывают различные материалы, в частности, биологического происхождения.

Высокая монохроматичность лазерного излучения дает возможность использовать его для создания эталонов длины и частоты, а также как источник для спектроскопических исследований с большой разрешающей способностью. Применение лазеров как источников света в интерференционных исследованиях значительно повышает их точность. Большая интенсивность излучения дает возможность вести исследования по рассеянию света на свете.

Люминесценция. Основные закономерности

Термин люминесценция происходит от латинского *Lumen* (*Lumenis*) — свет. Явление люминесценции заключается в свечении вещества под действием какого-либо источника энергии, воздействующего на данное вещество. Такой источник называют источником возбуждения люминесценции.

Принято классифицировать люминесценцию по типу возбуждения, что имеет большое практическое значение. В частности, катодолюминесценция, рентгенолюминесценция и ионолюминесценция возникают при облучении веществ катодными, рентгеновскими и ионными пучками соответственно. Свечение, появляющееся при химических реакциях, называется хемилюминесценцией. Если химические реакции, вызывающие свечение, протекают в биологических объектах, то свечение называют биолюминесценцией. Электролюминесценция возбуждается электрическими сигналами, триболюминесценция возникает при растирании или раздавливании некоторых кристаллов. Один из важных видов люминесценции — фотолюминесценция — возбуждается потоками световых квантов.

Люминесценция отличается от других типов свечения, например, от теплового излучения, рэлеевского и комбинационного рассеяния. Люминесценцией называют излучение света телами, избыточное над тепловым при той же температуре и имеющее длительность, значительно превышающую период колебаний световых волн.

По характеру физических процессов, происходящих в люминесцирующем веществе, удобно выделить внутрицентровую и рекомбинационную люминесценцию. Под центром люминесценции понимают обычно такое образование из атомов или ионов, которое характеризуется определенным набором электронных энергетических состояний. Роль центра люминесценции могут играть отдельные атомы, ионы, молекулы и более сложные их ассоциаты типа комплексов или кластеров. Электронные переходы между энергетическими состояниями центра люминесценции обуславливают поглощение возбуждающего излучения и испускание люминесцентного излучения. В случае внутрицентральной люминесценции акт поглощения возбуждающего кванта света и испускание люминесцентного излучения происходят в одном и том же центре люминесценции.

В случае рекомбинационной люминесценции в процессе возбуждения могут появляться электроны и ионизованные центры люминесценции. Люминесценция возникает за счет последующей их рекомбинации. В результате такого процесса пространственно разделенные центры люминесценции «обмениваются» электронами.

В исследовании закономерностей явления люминесценции большой вклад внесли советские ученые С. И. Вавилов и В. Л. Левшин.

Энергетический и квантовый выходы люминесценции

Понятие выхода люминесценции впервые было введено С. И. Вавиловым. Выход люминесценции определяет эффективность преобразования возбуждающего излучения в люминесцентное. Энергетический выход люминесценции определяется отношением излучаемой веществом энергии $W_{\text{л}}$ к поглощенной энергии возбуждения $W_{\text{п}}$

$$\eta_{\text{эн}} = W_{\text{л}}/W_{\text{п}}. \quad (1)$$

Под квантовым выходом люминесценции понимают отношение числа квантов люминесценции, излученных веществом $N_{\text{л}}$, к числу поглощенных квантов возбуждающего света $N_{\text{п}}$

$$\eta_{\text{кв}} = N_{\text{л}}/N_{\text{п}}. \quad (2)$$

Энергетический и квантовый выходы связаны простым соотношением. Поскольку $W_{\text{л}} = h\bar{\nu}_{\text{л}}N_{\text{л}}$ и $W_{\text{п}} = h\bar{\nu}_{\text{п}}N_{\text{п}}$, то

$$\eta_{\text{эн}} = \eta_{\text{кв}} \bar{\nu}_{\text{л}}/\bar{\nu}_{\text{п}}, \quad (3)$$

где $\bar{\nu}_{\text{л}}$ и $\bar{\nu}_{\text{п}}$ — средние значения частот квантов люминесцентного и поглощенного излучений соответственно.

Для определения $\eta_{\text{эн}}$ и $\eta_{\text{кв}}$ по формулам (1) и (2) необходимо измерить абсолютные значения величин, входящих в правые части формул (1) и (2). В связи с этим часто $\eta_{\text{эн}}$ и $\eta_{\text{кв}}$ определяемые по формулам (1) и (2), называют абсолютным энергетическим и квантовым выходами соответственно. Их экспериментальное определение представляет трудную задачу. Наиболее точные первые измерения выполнил С. И. Вавилов. Он установил, что в

пределах полосы поглощения энергетический выход люминесценции растет пропорционально длине волны возбуждающего излучения. Из соотношения (3) следует, что при этом квантовый выход остается постоянным. С. И. Вавилов сформулировал закон, согласно которому люминесценция может сохранять постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинную, чем она сама. Выход люминесценции резко уменьшается при обратном преобразовании длинных волн в короткие.

Значительный интерес представляет определение не абсолютного выхода, а его относительных изменений в зависимости от какого-либо физического параметра, например температуры. Выход при этом измеряется с точностью до некоторой константы и называется относительным выходом.

Квантовый выход люминесценции зависит от соотношения вероятностей излучательных A и безызлучательных Q переходов

$$\eta_{\text{кв}} = A/(A + Q). \quad (4)$$

В ряде случаев вероятность безызлучательных переходов зависит от температуры по закону

$$Q = Q_0 \exp(-\Delta W/kT), \quad (5)$$

где ΔW — энергетический барьер, через который осуществляются безызлучательные переходы. Формула (4) с учетом (5) приобретает вид

$$\eta_{\text{кв}} = A/[A + Q_0 \exp(-\Delta W/kT)] \quad (6)$$

и называется формулой Мотта. Исследования зависимости квантового выхода от температуры позволяют определить величину энергетического барьера для безызлучательных переходов по графику

$$\ln(\eta_{\text{кв}}^{-1} - 1) = \ln(Q_0/A) - \Delta W/kT.$$

Законы затухания люминесценции

Если люминесцирующее вещество облучать потоком возбуждающего излучения постоянной интенсивности, то мощность люминесценции будет иметь также постоянное значение. Мгновенное прекращение возбуждения приведет к затуханию люминесценции. Затухание люминесценции длится некоторое время, которое часто называют временем послесвечения. Это время варьируется в широких пределах в зависимости от конкретного вещества — от 10^{-9} с для многих красителей типа родамина и флуоресцеина до нескольких суток для некоторых кристаллофосфоров.

Кристаллофосфорами (или люминофорами) называют обычно кристаллические вещества, способные люминесцировать под действием возбуждения. Они часто представляют собой синтетические кристаллические вещества, в которые специально введены примеси — активаторы.

Для внутрицентральной люминесценции характерен экспоненциальный закон затухания люминесценции

$$I_{\text{л}} = I_{\text{ло}} \exp(-t/\tau). \quad (7)$$

Величина τ характеризует длительность послесвечения и равна среднему времени жизни центра люминесценции в возбужденном состоянии. Оно зависит от вероятностей излучательных и безызлучательных переходов

$$\tau = 1/(A + Q). \quad (8)$$

Из выражений (4) и (8) следует, что $\eta_{\text{кв}}$ и τ связаны соотношением

$$\eta_{\text{кв}} = A\tau.$$

Когда возбужденное состояние центра люминесценции имеет сложную структуру, закон затухания люминесценции принимает более сложный вид и может быть представлен формулой

$$I_{\text{л}} = \sum_i (a_i/\tau_i) \exp(-t/\tau_i). \quad (9)$$

Закон затухания рекомбинационной люминесценции часто соответствует эмпирической формуле

$$I = I_0/(1 + at)^\alpha, \quad (10)$$

где $1 \leq \alpha \leq 2$. Эту формулу называют иногда формулой Беккереля. Особенность закона затухания (10) состоит в том, что скорость падения интенсивности люминесценции уменьшается с возрастанием t . Действительно, интервал времени Δt , в течение которого интенсивность люминесценции упадет вдвое, определяется, согласно (10), из выражения

$$\Delta t = (1/a + t)(2^{1/\alpha} - 1). \quad (11)$$

В то же время, в случае экспоненциального закона затухания (7) для уменьшения интенсивности люминесценции вдвое требуется интервал времени $\Delta t = \tau \ln 2$, который в отличие от (11) не зависит от t .

Закономерности в спектрах поглощения и люминесценции

Многие закономерности в спектрах поглощения и люминесценции могут быть объяснены в рамках модели, применимой к таким люминесцирующим объектам, как растворы красителей и некоторые кристаллофосфоры. Рассмотрим наиболее важные процессы в центре люминесценции, имеющем два электронных состояния — основное и возбужденное. Каждому из электронных состояний соответствует большое количество колебательных состояний. У сложных центров люминесценции число колебательных степеней свободы весьма велико, так что колебательные уровни в энергетической шкале расположены весьма плотно. При фиксированной температуре центры люминесценции, находящиеся в основном электронном состоянии, заполняют колебательные уровни в соответствии с распределением Больцмана. Таким образом, имеется равновесное распределение центров люминесценции по колебательным уровням основного электронного состояния.

За счет поглощения квантов возбуждающего излучения центры люминесценции переходят на колебательные уровни возбужденного электрон-

ного состояния. Обычно при таком переходе заполняются высокие колебательные уровни возбужденного электронного состояния, что соответствует высокой температуре центра люминесценции. По этой причине после поглощения кванта света центр люминесценции отдает избыточную колебательную энергию окружению т. е. происходит колебательная релаксация центров люминесценции, находящихся в возбужденном электронном состоянии. Процесс колебательной релаксации совершается за время $\sim 10^{-11}$ с, которое соизмеримо с периодом колебаний ($\sim 10^{-12}$ с). Время колебательной релаксации значительно меньше, чем время жизни центра в возбужденном состоянии. Это позволяет считать, что испускание люминесцентного излучения происходит после окончания процессов колебательной релаксации.

В связи с тем что и основному и возбужденному электронным состояниям соответствуют довольно широкие (в шкале энергий) наборы колебательных уровней, переход в возбужденное электронное состояние может осуществляться за счет поглощения квантов различной энергии. Этим объясняется большая ширина полос поглощения и люминесценции у рассматриваемых объектов. Существование процесса колебательной релаксации в возбужденном электронном состоянии приводит к тому, что распределение центров люминесценции по колебательным уровням возбужденного электронного состояния не зависит от энергии поглощенных квантов. Вследствие этого спектр люминесценции не зависит от энергии поглощенных квантов возбуждающего излучения. Установленную особенность спектра люминесценции часто называют законом независимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света.

Люминесценция возникает за счет излучательных переходов из возбужденного электронного состояния в основное. Характерно, что и в этом случае переходы осуществляются в основном на высокие колебательные уровни, но уже основного электронного состояния. Сразу же после излучательного электронного перехода происходит колебательная релаксация центров, находящихся в основном электронном состоянии.

Таким образом, в процессе возбуждения и люминесценции можно выделить следующие этапы: поглощение возбуждающего кванта, колебательная релаксация в возбужденном электронном состоянии, испускание кванта люминесценции, колебательная релаксация в основном электронном состоянии. Отсюда следует, что часть энергии возбуждающего кванта переходит в тепло вследствие процессов колебательной релаксации в основном и возбужденном электронных состояниях. Этим объясняется тот факт, что спектр люминесценции сдвинут в длинноволновую сторону по отношению к спектру поглощения. Данный сдвиг часто называют Stokesовым сдвигом, а рассмотренную закономерность в относительном расположении спектров поглощения и люминесценции — законом Стокса — Ломмеля.

При более детальном рассмотрении закономерностей, характеризующих спектры погло-

щения и люминесценции, следует учитывать два обстоятельства: во-первых, статистический характер процессов релаксации и, во-вторых, принципиальную возможность наблюдения в спектре поглощения переходов, которые попадают в спектральную область, соответствующую полосе люминесценции. Такие переходы принципиально возможны, что следует из соотношения (5.118), связывающего коэффициенты Эйнштейна для спонтанных и вынужденных переходов. Однако их интенсивность может быть весьма малой и даже исчезающе малой, так как заселенность сравнительно высоких колебательных уровней основного электронного состояния обычно мала.

У сложных молекул длинноволновый край полосы поглощения перекрывается с коротковолновым краем спектра люминесценции, так что графики спектров поглощения и люминесценции пересекаются в точке, соответствующей частоте ν_0 . Особенность расположения энергетических уровней у многих сложных молекул такова, что спектры поглощения и люминесценции оказываются зеркально симметричными по отношению к их точке пересечения на частоте ν_0 . В этом заключается установленное В. Л. Левшиным правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции. Отметим, что графики спектров поглощения и люминесценции должны быть построены в шкале частот с использованием единиц измерения $k(\nu)/\nu$ и $I_\lambda(\nu)/\nu^4$, где $k(\nu)$ — коэффициент поглощения, $I_\lambda(\nu)$ — спектральная плотность энергии люминесцентного излучения.

Ранее отмечалось, что для растворов сложных молекул выполняется закон независимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света. Поэтому весь спектр люминесценции может быть получен при использовании монохроматического возбуждающего излучения. Выберем частоту возбуждающего излучения ν' несколько меньшую, чем ν_0 . При этом получим весь спектр люминесценции, простирающийся в область частот ν' , ν_0 и $\nu < \nu_0$. Часть спектра люминесценции, расположенную в области $\nu\nu''$, называют антистоксовой люминесценцией. С энергетической точки зрения появление антистоксовой люминесценции возможно за счет частичного перехода колебательной энергии молекул в энергию световых квантов люминесцентного излучения.

Поляризация люминесценции

Для изучения степени поляризации люминесценции часто используется схема, приведенная на рис. 7.9,а. При исследовании степени поляризации люминесценции веществ, находящихся в конденсированном состоянии, обычно $B=0$ (рис. 7.9,а). Применительно к схеме, представленной на рис. 7.9,а, степень поляризации люминесценции определяется из соотношения

$$\rho = (E_z^2 - E_y^2)/(E_z^2 + E_y^2), \quad (12)$$

где E_z^2 и E_y^2 пропорциональны интенсивностям потоков люминесценции с соответствующей поляризацией.

Необходимо сделать некоторые замечания относительно соотношения (12). Световой поток люминесцентного излучения можно рассматривать независимо от процессов его возникновения и определять степень поляризации по общим правилам. В соответствии с принятыми соглашениями степень поляризации потока определяется соотношением типа (12), но ось z должна быть направлена так, чтобы величина E_z^2 имела максимальное значение. Поэтому всегда будет $\rho \geq 0$.

Тем не менее, при исследовании поляризации люминесценции пользуются соотношением (12) в соответствии с геометрией опыта (рис. 7.9,а). В зависимости от исследуемого вещества можно получить $\rho > 0$, $\rho = 0$ и $\rho < 0$.

Исследования степени поляризации люминесценции позволяют судить о типах элементарных излучателей, о характере процессов релаксации и о взаимодействии центров люминесценции с окружением. основополагающие работы в этом направлении были выполнены С. И. Вавиловым, П. П. Феофиловым, В. Л. Левшиным и Ф. Перреном.

Рассмотрим в качестве примера один из важных частных случаев. Пусть условия эксперимента соответствуют схеме на рис. 7.9,а. Будем исходить из предположения, что центры

люминесценции можно рассматривать как совокупность хаотически ориентированных неподвижных диполей. Определим степень поляризации люминесценции в данном случае.

Амплитуда колебаний диполей, образующих угол θ с осью z , будет равна $\alpha I^{1/2} \cos \theta$, где α — коэффициент пропорциональности, I — интенсивность возбуждающего излучения. В компоненту E_z люминесцентного излучения они дадут вклад $\alpha I^{1/2} \cos^2 \theta$, а в компоненту E_y — $\alpha I^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi$, где φ — угол между осью x и проекцией диполя на плоскость xy . Интенсивности E_z^2 и E_y^2 найдем после интегрирования по телесному углу ($d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$):

$$E_z^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \alpha^2 I \cos^4 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi \alpha^2 I/5,$$

$$E_y^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \alpha^2 I \cos^2 \theta \sin^3 \theta \sin^2 \varphi d\theta d\varphi =$$

$$= 4\pi \alpha^2 I/15.$$

Подставив значения E_z^2 и E_y^2 в (12), найдем $\rho = 1/2$.

Ленин В. И. Материализм и эмпириокритицизм.— Полн. собр. соч., т. 18, с. 7—384.

Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 551 с.

Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс.— М.: Физматгиз, 1961.— 368 с.

Анималу А. Квантовая теория кристаллических тел.— М.: Мир, 1981.— 574 с.

Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников.— М.: Наука, 1978.— 615 с.

Бертен Ф. Основы квантовой электроники.— М.: Мир, 1971.— 629 с.

Бете Г. Квантовая механика.— М.: Мир, 1965.— 333 с.

Блейкмор Дж. Физика твердого состояния.— М.: Металлургия, 1972.— 487 с.

Нелинейная спектроскопия/Под ред. Бромбергера Н. Л.— М.: Мир, 1979.— 586 с.

Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей.— М.: Гостехиздат, 1957.— 518 с.

Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики.— М.: Высш. шк., 1961.— 512 с.

Бирнбаум Д. Оптические квантовые генераторы.— М.: Сов. радио, 1967.— 359 с.

Борн М. Атомная физика.— М.: Мир, 1970.— 484 с.

Вавилов С. И. Собрание сочинений: В 5-ти т.— М.: Изд-во АН СССР, 1954.— Т. 1. 450 с.

Веселов М. Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул.— М.: Физматгиз, 1962.— 216 с.

Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955.— 231 с.

Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— 279 с.

Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 404 с.

Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 628 с.

Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул.— М.: Мир, 1969.— 772 с.

Давыдов А. С. Теория твердого тела.— М.: Наука, 1976.— 639 с.

Ельашевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия.— М.: Физматгиз, 1962.— 892 с.

Зоммерфельд А. Строение атома и спектры: В 2-х т.— М.: ГИТТЛ, 1956.— Т. 1. 591 с.

Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.— М.: Физматгиз, 1963.— 696 с.

Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.— М.: Наука, 1978.— 791 с.

Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул.— М.: Физматгиз, 1959.— 524 с.

Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния.— М.: Изд-во иностр. лит., 1952.— 467 с.

Королев Ф. А. Теоретическая оптика.— М.: Высш. шк., 1966.— 555 с.

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Физматгиз, 1963.— 702 с.

Левич В. Г. Курс теоретической физики: В 2-х т.— М.: Физматгиз, 1962.— Т. 1, 695 с.

Лендшел Б. Лазеры.— М.: Мир, 1964.— 208 с.

Льоцци М. История физики.— М.: Мир, 1970.— 464 с.

Лоудон Р. Квантовая теория света.— М.: Мир, 1976.— 488 с.

Маделунг О. Теория твердого тела.— М.: Наука, 1980.— 413 с.

Макомбер Дж. Динамика спектроскопических переходов.— М.: Мир, 1979.— 347 с.

Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 592 с.

Пантел Р., Пүтхов Г. Основы квантовой электроники.— М.: Мир, 1972.— 384 с.

Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров.— М.: Физматгиз, 1963.— 640 с.

Соколов А. А., Тернов И. М. Квантовая механика и атомная физика.— М.: Просвещение, 1970.— 423 с.

Соколов А. А., Тернов И. М., Жуковский В. Ч. Квантовая механика.— М.: Наука, 1979.— 528 с.

Т а р а с о в Л. В. Физические основы квантовой электроники.— М.: Сов. радио., 1976.— 367 с.

Т а р а с о в Л. В. Физика процессов в генераторах когерентного оптического излучения.— М.: Радио и связь, 1981.— 439 с.

Т а р т а к о в с к и й П. С. Экспериментальные основания волновой теории материи.— М.; Л.: ГТТИ, 1932.— 150 с.

Ф р а н с о н М., С л а н с к и й С. Когерентность в оптике.— М.: Наука, 1967.— 80 с.

Ф р и ш С. Э. Оптические спектры атомов.— М.; Л.: Физматгиз, 1963.— 640 с.

Ф р и ш С. Э., Т я м о р е в а А. В. Курс общей физики.— М.; Л.: Физматгиз, 1962.— 644 с.

Х и р д Г. Измерение лазерных параметров.— М.: Мир, 1970.— 539 с.

Ш п о л ь с к и й Э. В. Атомная физика: В 2-х т.— М.: Наука, 1974.— Т. 1. 575 с.; Т. 2. 447 с.

Э й р и н г Г., У о л т е р Д ж., К и м - б а л л Д ж. Квантовая химия.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— 527 с.

А л е к с а н д р о в Е. Б. Оптические проявления интерференции невырожденных атомных состояний.— Успехи физ. наук, 1972, т. 107, № 4, с. 595—622.

Э л а ш и Ш. Волны в активных и пассивных периодических структурах.— Обзор ТИИЭР, 1976, т. 64, № 12, с. 22—59.

Автоионизация 138, 154
 Автоэлектронная эмиссия 51
 Акцептор 218
 Аномалии Вуда 18
 Аномальное гиромангнитное отношение 93
 Аномальный эффект Зеемана 128
 Антистоксовы линии 176
 Атомный коэффициент ослабления 152

Боровский радиус 62

Вектор решетки 192
 Векторная модель атома 105
 Волна де Бройля 28
 Волновой пакет 36
 Вынужденное излучение 87
 Вырождение 67
 Вырожденное распределение 205
 — состояние 161

«Гамма-микроскоп» Гейзенберга 38
 Гармонический осциллятор 47
 Гетерополярная связь 158
 Гипотеза Луи де Бройля 26, 29
 Гиромангнитное отношение 68
 — аномальное 93
 Гомеополярная связь 158
 Групповая скорость 37

Двойной слой 23
 Дефлектор 260
 Дисперсионные силы 163
 Дифракция электронов 25
 Донор 218

Закон Мозели 147
 Закрытый резонатор 13
 Заполненная электронная оболочка 100
 Зона Бриллюэна 194

Изотопический сдвиг 64
 Инверсная заселенность 144
 Интеграл перекрытия 162
 Интеркомбинации 118
 Интеркомбинационные переходы 118
 Инфинитное движение 43
 Ионная связь 158

Квадратичный эффект Штарка 136
 Квантование энергии осциллятора 12

Квантовое число главное 76
 — — орбитальное 76
 — — магнитное 76
 Квантовые биения 135
 Квантовый дефект 115
 Классический радиус электрона 21
 — случай 217
 Ковалентная связь 158, 160
 Комбинационное рассеяние 176
 Комбинационный принцип Ридберга —
 Ритца 59
 Комптоновская длина волны 16
 Коэффициенты Эйнштейна 89
 Кратность вырождения 67

Лазер газовый с широкополосной оптической
 накачкой 252
 — — с электроионизационной накачкой 252
 — газодинамический 252
 — химический 252
 Линейный коэффициент рассеяния 156
 — эффект Штарка 136
 Лэмбовский сдвиг 123

Магнетон Бора 68
 Магнотон 225
 Массовый коэффициент рассеяния 156
 Матричный элемент перехода 92
 Метастабильный уровень 118
 Метод Вельтона 124
 — сенсбилизации 245
 Множитель Ланде 126
 Модель Бора для атома водорода
 — Кронига — Пенни 210
 Молекулярный коэффициент действительного
 поглощения 153
 Мультиплетное расщепление 114
 Мультиплетность 106

Невырожденное распределение 205
 Нелинейные эффекты 253
 Несобственные колебания 175
 Нестационарное уравнение Шредингера 44
 Нечетная функция 88
 Незэквивалентные электроны 100
 Нормальная связь 105
 Нормальные колебания 175
 — координаты 175
 Нормальный эффект Зеемана 128

Нулевая колебательная энергия 170
— линия полосы 173
— полоса 181

Обертон 171
Обменное взаимодействие 97
Обменный интеграл 162
Обобщенная формула Бальмера 59
Обратная решетка 194
Одноэлектронные переходы 111
Оператор возмущения 94
— Гамильтона 43, 209
— Лапласа 42
Оптические электроны 112
Опыты Девиссона и Джермера 30
— Резерфорда 53
— Франка и Герца 56
— Штерна и Герлаха 69, 92
Ортогелий 117
Основная полоса 171
Основной тон 171
Относительное квантовое число 116
Отрицательная абсолютная температура 144

Парагелий 117
Плазмон 225
Планетарная модель атома 53
Плотность тока 44
Полиномы Лагерра 75
— Лежандра 74
— Эрмита 48
Поляритон 230
Полярон 227
Поперечные серии Деландра 180
— эффект Зеемана 128
Постоянная ангармонизма 171
— Маделунга 189
— разделения 72
— Ридберга 59
— тонкой структуры 122
Постулаты Бора 61
— специальной теории относительности 19
Правила отбора 88, 113
— интервалов Ланде 119
— Лапорта 88
— Маделунга 103
— пересечения Неймана — Вигнера 132
Преобразования Лоренца 20
Примитивная ячейка кристалла 192
Принцип Паули 98
Продольные серии Деландра 180
Продольный эффект Зеемана 128
Пространственное квантование 70

Радиационный осциллятор 124
Разлетные молекулы 244
Разрешающая способность электронного микроскопа 25
Резонанс Ферми 176
Резонансные линии 116
Релаксация 144
Решетка базоцентрированная 192
— Браве 192
— гранецентрированная 192
— объемноцентрированная 192
Рэлеевское рассеяние 176

Сверхпроводники I рода 222
— II рода 222

Сверхтонкая структура уровней 120
Связь Рессела-Саундерса 105
Серия Бальмера 59
Сечение рассеяния 27
Сила Лоренца 22
— осциллятора 90
Силы Ван дер Ваальса 163
Симметричный волчек 167
Систематика Рессела — Саундерса 105
Случайное вырождение 101
Смешанное состояние 85
Смещенные термы 111
Собственная волновая функция 43
— проводимость 216
— значение энергии 43
Собственные колебания 175
Соотношение неопределенностей
Гейзенберга 37, 39
— ортонормировки 43
Спектр собственных значений 43
Спектральные серии 59
Спин 93
Спонтанные переходы 87
Стоксовы линии 176
Суперпозиционное состояние 85
Сферический волчек 166

Теорема инертности энергии 20
Терм 60, 106
Трансляционная симметрия 192
Туннельный эффект 49

Узел функции 76
Уравнение Дирака 121
— непрерывности 44
— Шредингера 41
— Эйнштейна для фотоэффекта 15
Условие Вульфа — Брега 32
— нормировки 43
Уширение доплеровское 91
— естественное 91
— радиационное 91

Фазовая скорость 35
Фазовый множитель 43
Фактор Ланде 126
Фиктивное магнитное поле 143
Финитное движение 43
Фонон 195, 225
Формула Герца 82
— Вина 12
— Планка 11
— Резерфорда 55
— Рэлея — Джинса 12
Фотон 15
Функции Блоха 210

Химический сдвиг 142

Четная функция 88
Четность состояния 107

Эквивалентные электроны 100
Эквипотенциальные поверхности 24

Экситон 227
Эксперимент Лэмба — Ризерфорда 123
Электрон отдачи 15, 157
Электронная линза 24
— обложка 100
Электронно-оптический показатель
преломления 24
Электронный парамагнитный резонанс 140
Элементарная ячейка 192
— — Вигнера — Зейтца 193
— — кристаллографическая 194
— — симметричная 193
Эффект Зеемана 126

— Комптона 16
— Мейснера 221
— Оже 154
— Рамана 176
— Рамзауэра 27
— Ханле 133
— Штарка 135
Эффективная масса 211
— — электрона 213

Ядерный магнетон 120
— магнитный резонанс 141
— спин 120

Введение	5	4.4.2. Учет движения ядра	62
Глава 1. Излучение черного тела. Кванты света	11	4.4.3. Эллиптические орбиты	64
§ 1.1. Распределение спектральной плотности в излучении черного тела	11	4.4.4. Пространственное квантование	67
§ 1.2. Вывод формулы Планка	12	4.4.5. Кризис теории Бора	70
§ 1.3. Кванты света. Эффект Комптона	15	Глава 5. Квантовая механика о строении атомов водорода и гелия. Спектроскопические переходы	71
1.3.1. Эффект Комптона	15	§ 5.1. Теория Шредингера для атома водорода	71
§ 1.4. Кванты света и интерференция волн	17	§ 5.2. Физический смысл квантовых чисел n, l, m	76
Глава 2. Движение заряженных частиц в электрическом и магнитном полях	19	§ 5.3. Спектроскопические переходы	82
§ 2.1. Элементы теории относительности. Классический радиус электрона	19	5.3.1. Излучение электрического дipoля	82
§ 2.2. Уравнение движения электрона	22	5.3.2. Суперпозиционные состояния. Излучение света атомами водорода	84
§ 2.3. Электронно-оптический показатель преломления. Электронные линзы	22	5.3.3. Правила отбора	87
Глава 3. Волновые свойства частиц	25	5.3.4. Вероятности переходов. Коэффициенты Эйнштейна	88
§ 3.1. Экспериментальные проявления волновой природы частиц	26	5.3.5. Сила осциллятора. Ширина спектральных линий	90
3.1.1. Рассеяние электронов на атомах газа. Эффект Рамзауэра	26	5.3.6. Динамика спектроскопического перехода	92
3.1.2. Гипотеза де Бройля	28	§ 5.4. Спин электрона	92
3.1.3. Экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля	29	§ 5.5. Элементы теории возмущений	94
§ 3.2. Свойства волн де Бройля	34	§ 5.6. Атом гелия	95
§ 3.3. Уравнение Шредингера	41	Глава 6. Строение электронных оболочек и спектроскопия атомов	99
3.3.1. Частица в прямоугольной потенциальной яме	45	§ 6.1. Заполнение электронных оболочек атомов. Периодическая система элементов Менделеева	100
3.3.2. Гармонический осциллятор	47	§ 6.2. Систематика атомных состояний	105
3.3.3. Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер (туннельный эффект)	49	6.2.1. Связь Рессела — Саундерса	105
Глава 4. Экспериментальные исследования структуры атомов. Теория Бора для атома водорода	52	6.2.2. jj -связь	109
§ 4.1. Опыты Резерфорда	53	§ 6.3. Спектры атомов с одним и двумя внешними электронами	110
§ 4.2. Опыты по определению потенциалов возбуждения и ионизации атомов	55	6.3.1. Правила отбора	111
§ 4.3. Некоторые закономерности в атомных спектрах	58	6.3.2. Спектры атомов с одним оптическим электроном	113
§ 4.4. Модель Бора для атома водорода	61	6.3.3. Спектры атомов с двумя оптическими электронами	117
4.4.1. Круговые орбиты	61	§ 6.4. Сверхтонкая структура спектров	119
		6.4.1. Ядерный спин и сверхтонкая структура уровней	120
		6.4.2. Лэмбовский сдвиг уровней	121

Глава 7. Атом во внешнем поле	126	10.1.5. Кристаллы с водородными связями	191
§ 7.1. Множитель Ланде	126	§ 10.2. Кристаллическая решетка	192
§ 7.2. Эффект Зеемана	128	§ 10.3. Динамика кристаллической решетки	194
§ 7.3. Эффект Ханле. Квантовые биения	132	10.3.1. Колебания в решетке	195
§ 7.4. Эффект Штарка	135	10.3.2. Теплоемкость решетки	199
§ 7.5. Резонансные методы исследования	139	§ 10.4. Модель свободных электронов и ее применение к металлам	203
7.5.1. Электронный парамагнитный резонанс	140	10.4.1. Удельная теплоемкость вырожденного газа	205
7.5.2. Ядерный магнитный резонанс	141	10.4.2. Термоэлектронная и автоэлектронная эмиссии	206
7.5.3. Классическая интерпретация магнитного резонанса	143	§ 10.5. Основы зонной теории твердых тел	208
7.5.4. Мазеры	144	10.5.1. Уравнение Шредингера для кристалла	209
Глава 8. Рентгеновские лучи	145	10.5.2. Эффективная масса электрона	212
§ 8.1. Сплошной и характеристический спектры рентгеновских лучей	145	10.5.3. Металлы, полупроводники и диэлектрики	214
§ 8.2. Спектры поглощения рентгеновских лучей	151	10.5.4. Концентрация свободных носителей заряда в металлах и полупроводниках	216
8.2.1. Эффект Оже	153	10.5.5. Сверхпроводимость	220
§ 8.3. Рассеяние рентгеновских лучей	154	§ 10.6. Квазичастицы в твердых телах и взаимодействие электромагнитного излучения с колебаниями кристаллической решетки	224
Глава 9. Строение и спектры молекул	158	10.6.1. Типы квазичастиц	225
§ 9.1. Природа молекулярной связи	158	10.6.2. Взаимодействия квазичастиц	226
9.1.1. Ионная связь	158	10.6.3. Взаимодействие электромагнитного излучения с колебаниями кристаллической решетки	228
9.1.2. Ковалентная связь	160	Глава 11. Оптические квантовые генераторы (лазеры)	231
9.1.3. Природа сил Ван дер Ваальса	163	§ 11.1. Основы теории оптических квантовых усилителей и генераторов (лазеров)	232
§ 9.2. Вращательные и колебательные спектры молекул	164	§ 11.2. Классификация лазеров	243
9.2.1. Вращательные спектры	165	11.2.1. Оптическая накачка. Твердотельные лазеры	244
9.2.2. Колебательные спектры	169	11.2.2. Лазеры на органических красителях	247
9.2.3. Спектры комбинационного рассеяния	176	11.2.3. Накачка с использованием самостоятельного электрического разряда в разреженных газах	248
§ 9.3. Электронные спектры молекул и методы определения энергии диссоциации	179	§ 11.3. Применение оптических квантовых генераторов	253
9.3.1. Электронно-колебательный спектр	180	11.3.1. Вынужденное комбинационное рассеяние	254
9.3.2. Общая характеристика вращательной структуры электронно-колебательных полос	182	11.3.2. Генерация гармоник	255
9.3.3. Сплошные спектры и границы схождения полос; диссоциация молекул	184	11.3.3. Самофокусировка излучения	256
Глава 10. Основы физики твердого тела	186	11.3.4. Голография	257
§ 10.1. Классификация твердых тел по типам химической связи	187	Приложение	261
10.1.1. Ионные кристаллы	187	Список литературы	265
10.1.2. Валентные кристаллы	189	Предметный указатель	267
10.1.3. Металлическая связь	190		
10.1.4. Молекулярные кристаллы	190		

*Михаил Ульянович Белый,
Борис Андреевич Охрименко*

АТОМНАЯ ФИЗИКА

Редактор *Л. И. Гринь*
Переплет художника *Л. А. Дикарева*
Художественный редактор *Е. В. Чурий*
Технический редактор *Л. Ф. Волкова*
Корректор *И. М. Чудновская*

Информ. бланк № 9429

Сдано в набор 25.08.83. Подп. в печать 22.05.84. БФ 30273. Формат 70×100/16. Бумага типогр. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. 21,93+0,32 (форз.) усл. печ. л. 23,37 усл. кр.-отт. 23,21+0,37 (форз.) уч.-изд. л. Тираж 4000 экз. Изд. № 6147. Зак. № 3-393 Цена 1 р.

Головное издательство издательского объединения «Вища школа», 252054, Киев-54, ул. Гоголевская, 7.

Отпечатано с матриц книжной фабрики им. М. В. Фрунзе, 310057, Харьков-57, ул. Донец-Захаржевского, 6/8 на Харьковской книжной фабрике «Коммунист», ул. Энгельса, 11.