

**А. И. Ахиезер**

# **АТОМНАЯ ФИЗИКА**

**СПРАВОЧНОЕ  
ПОСОБИЕ**

**КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1988**

Подробно рассмотрены основные фундаментальные физические явления, относящиеся к атомной физике. При изложении материала использован лишь самый необходимый математический аппарат, математические детали квантовых расчетов опущены.

Для научных работников, инженеров, преподавателей высших учебных заведений, техникумов, школ, а также студентов физических и технических факультетов.

Ответственный редактор  
доктор физико-математических наук  
*В. А. Миранский*

Рецензент  
член-корреспондент АН УССР *В. М. Струтинский*

Редакция справочной литературы

Заведующий редакцией  
*В. В. Панюков*

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	6
-----------------------	---

## Глава 1 БЕССТРУКТУРНЫЙ АТОМ

1.1. Идея атомизма . . . . .	9
1.2. Атомы в доквантовой химии . . . . .	10
1.3. Идеальный газ . . . . .	12
1.4. Дискретность электрического заряда . . . . .	13

## Глава 2 ЧЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

2.1. Закон Кирхгофа . . . . .	15
2.2. Поле как совокупность гармонических осцилляторов	16
2.3. Формула Рэля — Джинса . . . . .	20
2.4. Квантование излучения и распределение Планка . .	21
2.5. Закон Стефана — Больцмана . . . . .	24
2.6. Адиабатический инвариант . . . . .	26
2.7. Фотон . . . . .	28

## Глава 3 ПОЛУКЛАССИЧЕСКИЙ АТОМ

3.1. Структура атома . . . . .	31
3.2. Невозможность существования атома в классической физике . . . . .	34
3.3. Энергетическая структура атома . . . . .	36
3.4. Квантование энергии атома водорода . . . . .	38
3.5. Спектр излучения атома водорода . . . . .	41
3.6. Эллиптические орбиты . . . . .	42
3.7. Спектр вращательной энергии двухатомной молекулы	44

## Глава 4 КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ ДУАЛИЗМ

4.1. Волны материи . . . . .	47
4.2. Оптико-механическая аналогия . . . . .	50

4.3. Поляризация и интерференция фотонов . . . . .	52
4.4. Дифракция электронов от двух щелей . . . . .	54
4.5. Волновой пакет . . . . .	58
4.6. Соотношения неопределенности . . . . .	61

## Глава 5 КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

5.1. Уравнение Шредингера . . . . .	64
5.2. Плотность вероятности локализации частиц и плотность потока вероятности . . . . .	67
5.3. Операторы физических величин . . . . .	69
5.4. Импульс . . . . .	71
5.5. Момент импульса . . . . .	75
5.6. Матрицы . . . . .	78
5.7. Спин . . . . .	83
5.8. Квазиклассическое приближение . . . . .	88

## Глава 6 АТОМ

6.1. Движение в центрально-симметричном поле . . . . .	94
6.2. Атом водорода . . . . .	96
6.3. Спин-орбитальное взаимодействие . . . . .	102
6.4. Системы тождественных частиц . . . . .	108
6.5. Самосогласованное поле . . . . .	115
6.6. Электронная структура атома . . . . .	118
6.7. Атом во внешнем электрическом поле . . . . .	126
6.8. Атом во внешнем магнитном поле . . . . .	131
6.9. Сильно возбужденные атомы . . . . .	136

## Глава 7 МОЛЕКУЛА

7.1. Гетерополярные и гомеополярные молекулы . . . . .	139
7.2. Электронные термы двухатомной молекулы . . . . .	141
7.3. Спиновые состояния двухэлектронной системы . . . . .	144
7.4. Молекула водорода . . . . .	148
7.5. Валентность . . . . .	152
7.6. Природа ферромагнетизма . . . . .	154
7.7. Вращательные и колебательные термы двухатомной молекулы . . . . .	157
7.8. Четность и симметрия двухатомной молекулы с оди- наковыми ядрами . . . . .	163
7.9. Ван-дер-ваальсовы силы притяжения . . . . .	167
7.10. Многоатомные молекулы . . . . .	169

## Глава 8

### КРИСТАЛЛ

8.1. Конденсированное состояние вещества . . . . .	177
8.2. Симметрия кристаллов . . . . .	179
8.3. Колебания решетки. Фононы . . . . .	185
8.4. Электрон в периодическом поле решетки . . . . .	195
8.5. Металлы, диэлектрики и полупроводники . . . . .	204
8.6. Электропроводность металлов и явление сверхпроводимости . . . . .	207

## Глава 9

### КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА

9.1. Излучение и поглощение фотона атомом . . . . .	215
9.2. Тормозное излучение . . . . .	221
9.3. Рассеяние фотона электроном . . . . .	226
9.4. Фотоэффект . . . . .	233
9.5. Рождение и аннигиляция электронно-позитронных пар	235
Приложение 1. Сводка основных формул . . . . .	241
Приложение 2. Фундаментальные физические постоянные . . . . .	259
Литература . . . . .	260
Предметный указатель . . . . .	261

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Концепция атомизма является краеугольным камнем современного научного мировоззрения, а атом представляет собой основной структурный элемент материи, свойства которого в конечном счете определяют свойства материи — электрические, магнитные, химические, оптические, тепловые и механические.

Открытие «живого» атома было величайшим триумфом физики, приведшим к созданию новой физической теории — квантовой механики, принципиально отличающейся от классической механики Ньютона. Возникновение ее стало необходимым по той причине, что законами классической механики нельзя объяснить устойчивость атома — основного элемента материи, состоящей из отдельных атомов.

Атому и изучению его свойств посвящено огромное количество публикаций, охватывающих как теоретические, так и экспериментальные аспекты атомной физики.

В настоящее время наиболее известна книга Э. В. Шпольского «Атомная физика». Изложение материала в ней очень обширное и не всегда можно отличить главную физическую идею от различного рода второстепенных деталей. Книга М. Борна «Атомная физика», наоборот, охватывает очень узкий круг вопросов по этой тематике. Поскольку основы атомной физики изучаются в университетах и технических вузах, автору из опыта педагогической деятельности представляется целесообразным создание специального пособия по атомной физике, которое отличалось бы ясностью и четкостью формулировок основных закономерностей, не содержало излишних деталей и подробностей и не дублировало курса теоретической физики. Образцом для автора при написании данного пособия служили книги Э. Ферми.

Изложение материала в книге начинается с исторического аспекта в развитии физической науки, а именно с возникновения идеи атомистики в философском плане. Этот «философский» атом стал, как известно, основным понятием «старой», доквантовой химии. Атом при этом был бесструктурным, но уже само предположение о его существовании давало возможность уста-

новить ряд фундаментальных химических закономерностей, а также получить уравнение состояния идеальных газов.

В XIX в. идея атомистики проникает в физику, вследствие открытия Фарадеем явления электролиза. Законы Фарадея вместе с предположением об атомной структуре вещества привели, как показал Гельмгольц, к необходимости допущения атомного строения электрического заряда и введения понятия об элементарном заряде. В широком смысле атомистика проникает в теорию электромагнитного поля, энергия и импульс которого во многих явлениях ведут себя как энергия импульса газа безмассовых частиц — фотонов. Этим этапам в развитии представлений об атомах посвящены первые две главы.

В третьей главе рассмотрен отдельный атом и изучена его динамика, на основе, насколько это возможно, механики Ньютона. Атом состоит из массивного ядра, построенного из тяжелых частиц — протонов и нейтронов — и движущихся вокруг него электронов. Все электроны тождественны и несут на себе отрицательный элементарный заряд. Ядра атомов различны, но все они несут на себе положительный электрический заряд. Этот заряд в случае нейтрального атома равен положительному элементарному заряду, умноженному на число электронов в атоме.

В классической механике мы пришли, таким образом, к планетарной модели атома, в которой солнцу соответствовало бы ядро, а другим планетам — электроны. Но если основываться только на классической механике, то такая система была бы неустойчивой и все электроны упали бы на ядро, так как излучаемые электронами электромагнитные волны уносили бы энергию электронов и все время тормозили бы их движение, которое в конце концов прекратилось бы совсем. Поэтому непосредственно законами классической механики никак нельзя объяснить устойчивость атома. Решение этой задачи требует привнесения каких-то новых принципов.

В простейшем случае атома водорода, содержащего только один электрон, движущийся вокруг простейшего ядра — протона, задача может быть решена, если ввести в механику Ньютона специальный постулат, заключающийся в требовании, чтобы момент импульса электрона был кратен некоторой универсальной константе, называемой постоянной Планка. Это требование эквивалентно более общему постулату квантования орбит Бора.

Таким образом, приходим к теории полуклассического атома, динамика которого определяется классической механикой и постулатом Бора. Постулат Бора никак не связан с динамикой Ньютона, поэтому теория атома, основывающаяся на динамике Ньютона и постулате Бора, является по существу эклектичной, но тем не менее, она была важным этапом в развитии атомной физики. Основным достижением теории полуклассического атома,

изложенной в третьей главе, является установление дискретности энергетической структуры атома, которая может быть связана со спектром его излучения.

Установленный теоретически спектр излучения атома водорода с очень большой точностью совпадал с наблюдаемым его спектром, это стало важным достижением теории. Но с точки зрения глубокой теории полуклассический атом, динамика которого базировалась на двух не связанных между собой элементах — механике Ньютона и постулате Бора — нельзя ни в коей мере считать разумной моделью атома. Это привело к созданию новой механики атома — квантовой механики. При этом пришлось отказаться от понятия траектории и принять совершенно новый для физики принцип — принцип неопределенности Гейзенберга. Основы этой новой теории изложены в четвертой и пятой главах. В этих главах рассмотрены волны материи, их дифракция и интерференция и приведены физические формулировки основных положений квантовой механики.

В шестой главе квантовая механика представлена как механика атома.

Природе химической связи и причинам, приводящим к объединению атомов в молекулы, посвящена седьмая глава. Атомы и молекулы могут образовывать конденсированное вещество, простейшей формой которого являются кристаллы. Основные особенности и свойства кристаллов (включая их симметрию) изложены в восьмой главе.

В девятой главе рассмотрено приложение квантовой механики к проблеме излучения и поглощения атомом фотона, а также дано описание релятивистских эффектов — эффекта Комптона и эффектов образования и аннигиляции электронно-позитронных пар.

Так как в книге изложены основные фундаментальные физические явления, относящиеся к атомной физике, а экспериментальные результаты приведены только для иллюстрации основных физических идей и математические детали квантовых расчетов опущены, что делает книгу доступной для лиц, знакомых лишь с основами дифференциального и интегрального исчисления, то книга может служить справочным пособием для широкого круга читателей, в первую очередь для студентов физических факультетов университетов и технических вузов.

Автор выражает благодарность В. В. Пилипенко и В. В. Яновскому за помощь в оформлении книги.

*Автор*

## 1.1. ИДЕЯ АТОМИЗМА

Словом атом (от греч. *atomos* — неделимый) греческие философы Левкипп (500—440 гг. до н. э.) и Демокрит (460—370 гг. до н. э.) называли мельчайшие, неделимые части любого тела, которые подобно пылинкам в воздухе находятся в непрерывном движении. Отдельные атомы различаются размерами и геометрической формой. Эта идея — идея атомизма — нашла свое выражение в известной поэме Тита Лукреция Кара (98—55 гг. до н. э.) «О природе вещей»\*:

Вот посмотри: всякий раз,  
 когда солнечный свет проникает  
 В наше жилище и мрак прорезает  
 своими лучами,  
 Множество маленьких тел в пустоте,  
 ты увидишь, мелькая,  
 Мечутся взад и вперед в лучистом сиянии света;  
 Будто бы в вечной борьбе они  
 бьются в сраженьях и битвах,  
 В схватки бросаются вдруг  
 по отрядам, не зная покоя,  
 Или сходясь, или врозь непрерывно  
 опять разлетаясь,  
 Можешь из этого ты уяснить себе,  
 как неустанно  
 Первоначала вещей в пустоте  
 необъятной мнутся.  
 Так о великих вещах помогают  
 составить понятие  
 Малые вещи, путем намечая для  
 их постиженья.  
 Кроме того, потому обратить тебе надо  
 вниманье  
 На суматоху в телах, мелькающих  
 в солнечном свете,  
 Что из нее познаешь ты материи  
 также движенье,  
 Происходящее в ней потаенно  
 и скрыто от взора,  
 Ибо увидишь ты там, что множество  
 тел изменяют путь  
 Свой от скрытых толчков и опять  
 отлетают обратно

*Тит Лукреций Кар. О природе вещей.*— М.: Худож. лит., 1983,— 383 с.

Здесь выражена не только идея атомизма, а возможно, и основная идея кинетической теории материи. Однако идея атомизма долгое время была достоянием одной только философии (а точнее, истории философии).

Положение существенно изменилось после создания химии, когда идея атомизма органически в нее вошла, причем не как философская мысль, а как научная гипотеза, без которой развитие химии стало невозможным.

Атомизм, или атомистика, т. е. представление о дискретном, а не непрерывном характере строения материи, перешло впоследствии из химии в физику и постепенно охватило все области этой науки. Сначала было установлено атомное, т. е. дискретное, строение любого вещества, затем был установлен атомизм электричества и, наконец, выяснилось, что даже такая, казалось бы, непрерывная форма материи, как электромагнитное поле, также обладает своеобразной дискретной атомной структурой.

Развитие идеи атомизма в физике происходило в основном по принципу расчленения атома — то, что считалось ранее неделимым целым, приобретало структуру, т. е. стали возникать отдельные, более мелкие, части неделимых ранее объектов. Химический атом, считавшийся на заре развития химической науки неделимым, был разделен на атомное ядро и электроны. Атомное ядро, выступавшее как единое целое, оказалось состоящим из нейтронов и протонов, а нейтроны и протоны, считавшиеся вначале элементарными и неделимыми, оказались состоящими из более элементарных частиц — кварков и антикварков.

Разъясним необходимость введения концепции атомизма в химии и выясним, как возникает дискретная структура электрического заряда и почему необходим атомизм поля излучения. Затем рассмотрим делимость неделимого химического атома.

## 1.2. АТОМЫ В ДОКВАНТОВОЙ ХИМИИ

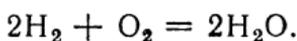
Все тела состоят из определенного числа простых веществ — химических элементов. Если некоторое количество химического элемента раздробить, то в результате получим минимальную порцию элемента, которая обладает еще всеми его свойствами. Эта минимальная часть химического элемента представляет собой атом этого элемента. Атомы элементов в результате химических реакций соединяются в молекулы более сложных веществ; молекулы являются минимальными частицами этих веществ.

Идея существования атома пришла, как уже отмечалось, в химию из философии и здесь не только приобрела «права гражданства», но и стала главенствующей концепцией в химии — науке, изучающей свойства как отдельных элементов, так и их соединений. На начальной стадии развития химии или в так называемой старой химии атом выступал только как минимальная часть химического элемента, не имеющая никакой внутренней структуры. Поэтому он назывался бесструктурным. В дальнейшем вопрос о структуре атома будет еще рассматриваться.

Введение концепции атомизма в химии позволило объяснить основные закономерности химических реакций, и в первую очередь наблюдаемую закономерность в массовом балансе химических реакций, которая заключается в том, что всегда некоторое количество одного вещества может прореагировать только с определенным количеством другого, так что отношение

масс прореагировавших веществ является вполне определенным и не зависит от внешних условий. Например, 1 г водорода соединяется с 8 г кислорода и дает 9 г воды. В этом заключается так называемый закон простых и кратных соотношений, открытый Прютом в 1799 г. и Дальтоном в 1808 г.

Для газов кроме простых массовых соотношений справедливы и простые объемные соотношения: например, при постоянных давлении и температуре 2 объема водорода, соединяясь с 1 объемом кислорода, образуют 2 объема водяного пара. Такого рода соотношения являются следствием закона Авогадро, согласно которому в равных объемах разных газов при одинаковых давлении и температуре содержится равное число частиц газов — атомов (для одноатомных газов) или молекул (для многоатомных газов). Согласно закону Авогадро указанные объемные соотношения для водорода и кислорода, которые, соединяясь, дают водяной пар, эквивалентны утверждению, что две молекулы водорода ( $H_2$ ) и одна молекула кислорода ( $O_2$ ), соединяясь, образуют две молекулы воды ( $H_2O$ ):



Закон простых и кратных соотношений в применении к реакции образования воды и закон Авогадро означают, что молекула кислорода должна быть в 16 раз, а молекула воды в 9 раз тяжелее одной молекулы водорода.

Таким образом, приходим к понятиям атомной и молекулярной массы (пока только относительной). Так как самым легким элементом является водород (H), то естественно в качестве единицы атомной массы взять атомную массу водорода (H). Тогда атомная масса кислорода (O) будет равна примерно 16. Однако атомы водорода могут иметь разную массу, так как могут относиться к разным модификациям, т. е. к разным изотопам водорода (их существует три), поэтому при определении атомной массы следует указывать, какой изотоп химического элемента имеется в виду. Соответственно единицу атомной массы необходимо связывать с определенным изотопом, т. е. определенным сортом атома. В химии и ядерной физике за основу взят изотоп углерода, которому приписана атомная масса 12.

Зная структуру молекулы и атомные массы входящих в нее атомов, можно найти молекулярную массу молекулы, сложив атомные массы входящих в нее атомов. Если взять количество вещества, масса которого (в граммах) равна молекулярной массе вещества, то получим так называемый моль вещества. Аналогично определяется моль химического элемента. Вообще, в современной физике и химии понятие моль используется всегда, когда рассматривается система, состоящая из одинаковых частиц. Модем называют количество вещества, содержащее столько структурных элементов, сколько их содержится в 12 г углерода  $^{12}C$ .

Масса молекулы (атома) пропорциональна молекулярной (атомной) массе, поэтому массу  $m_A$  атома  $A$  можно представить в виде  $m_A = \frac{A}{N_0}$ , где  $A$  — атомная масса,  $N_0$  — некоторая, не зависящая от  $A$  (т. е. универсальная) константа, имеющая размерность  $г^{-1}$ . Она представляет собой число молекул в одном моле. Величина  $N_0 = 6,022045 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$  и называется числом

Авогадро. Это число можно определить экспериментально, исходя из термодинамических законов идеального газа.

Атомная единица массы (а. е. м.) равна  $1/12$  массы нейтрального атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$  и составляет  $1,66057 \cdot 10^{-27}$  кг.

### 1.3. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Идеальным называется газ с ничтожно малым взаимодействием его молекул. Легко определить давление, оказываемое таким газом, на стенки заключающего его сосуда, имеющего, например, форму прямоугольного параллелепипеда.

По определению идеального газа его частицы (молекулы или атомы) сталкиваются только со стенками сосуда, но не между

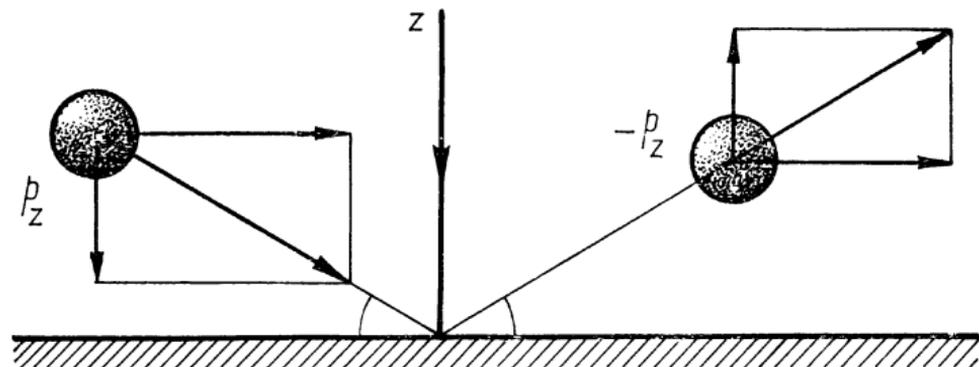


Рис. 1.1. Упругое столкновение молекулы со стенкой сосуда.

собой. Если столкновения молекулы со стенками считать упругими, то изменение ее импульса (рис. 1.1) будет равно  $2p_z$ , где  $p_z$  — проекция импульса падающей молекулы на ось  $z$ , которая перпендикулярна поверхности стенки сосуда. Такой импульс молекула передает стенке за одно столкновение. Отразившись от стенки, молекула достигнет параллельной стенки за время  $L/v_z$  ( $L$  — расстояние между стенками,  $v_z$  — проекция скорости на ось  $z$ ) и еще через такое же время достигнет первой стенки. Поэтому в единицу времени рассматриваемая молекула столкнется со стенкой  $v_z/2L$  раз и передаст стенке импульс

$2p_z v_z/2L = \frac{mv_z^2}{L}$  ( $m$  — масса молекулы). Просуммировав это выражение по всем молекулам, найдем суммарный импульс, переданный молекулами стенке за 1 с. Эта величина представляет собой силу  $F_z$ , испытываемую стенкой со стороны молекул:

$$F_z = \frac{1}{L} \sum m v_z^2,$$

где суммирование производится по всем молекулам газа. Если число их равно  $N$ , то учитывая, что  $F_z = PS$ , где  $P$  — давление газа,  $S$  — площадь стенки, можем переписать эту формулу в виде

$$PV = N \overline{m v_z^2}.$$

Здесь  $V = SL$  — объем сосуда, чертой сверху обозначено среднее по всем молекулам. Среднее для оси  $z$  не отличается от средних для других осей, поэтому  $m\bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} m\bar{v}^2$ . Но среднее значение кинетической энергии молекулы  $\frac{1}{2} m\bar{v}^2$  по определению равно  $\frac{3}{2}$  абсолютной температуры газа  $\Theta$ , т. е.

$$\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \Theta,$$

поэтому  $m\bar{v}_z^2 = \Theta$  и, следовательно,

$$PV = N\Theta.$$

Это и есть уравнение состояния идеального газа. Если измерять температуру не в эргах, а в кельвинах, то эта формула примет вид

$$PV = NkT,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж  $\cdot$  К $^{-1}$  ( $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг  $\cdot$  К $^{-1}$ ). Уравнение состояния идеального газа не зависит от природы газа, в него входит только общее число  $N$  свободных частиц, образующих газ, т. е. число молекул. Поэтому это уравнение является универсальным.

Два разных газа, заключенных в одинаковые объемы и находящихся в одинаковых внешних условиях, т. е. при одинаковых давлении и температуре, содержат одинаковое число молекул. Это и есть закон Авогадро, о котором речь шла выше.

Если газ представляет собой смесь нескольких сортов газов, то в уравнение состояния будет входить общее число молекул всех газов. Поэтому давление газа будет равно сумме парциальных давлений, создаваемых каждым из газов смеси (закон Дальтона). Для одного моля газа уравнение состояния имеет вид

$$PV = RT,$$

где  $R$  — так называемая молярная газовая постоянная:

$$R = kN_0,$$

$N_0$  — число Авогадро (число молекул в одном моле). Газовая постоянная  $R$ , как и постоянная Больцмана  $k$ , находится экспериментально и равна  $8,31441$  Дж  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  К $^{-1}$  ( $8,31 \times 10^7$  эрг  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  град $^{-1}$ ). Зная значения этих постоянных, можно определить число Авогадро.

#### 1.4. ДИСКРЕТНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА

Уравнение состояния газа основано на атомной структуре вещества. Справедливость его является простейшим и важнейшим доказательством того, что структура вещества дискретная. Покажем, что атомная структура вещества в сочетании с закономерностями электролиза однозначно приводит к заключению о дискретности электрического заряда.

Явление электролиза, открытое Фарадеем, заключается в том, что растворы электролитов (солей, кислот и щелочей)

при прохождении через них электрического тока химически разлагаются на составные части. При этом оказывается, что количество вещества  $M_A$ , выделяемого на электроде, пропорционально атомной массе вещества  $A$  и количеству прошедшего электричества  $Q$ . Если заряд равен вполне определенной величине, а именно 96496 кулонам (эта величина называется постоянной Фарадея и обозначается через  $F$ ) и на электроде выделяется одновалентное вещество, то его количество равно одному молю. Атомы в электролите несут на себе заряды (их называют ионами), а так как в одном моле содержится  $N_0$  атомов, т. е. столько же ионов, то чтобы через электролит прошел заряд  $F$ , необходимо, чтобы заряд иона равнялся  $F/N_0$ . Эта величина обозначается так:  $e = \frac{F}{N_0}$  и равна  $1,6021892 \cdot 10^{-19}$  Кл. Если

выделяемое вещество имеет валентность  $Z$ , то при прохождении заряда  $F$  на электроде выделится не один моль вещества, а в  $Z$  раз меньше (это количество вещества называют молярной массой эквивалента). Отсюда можно заключить, что заряд иона вещества с валентностью  $Z$  будет равен  $Ze$ .

Таким образом, величина  $e$  (точнее  $\pm e$ ) представляет собой наименьшую порцию электричества или элементарный заряд.

В общем виде закон Фарадея для количества вещества  $M_A$  в граммах можно выразить следующим образом:

$$M_A = A \frac{Q}{ZF}.$$

При прохождении тока ионы электролита, подходя к металлическим электродам, не могут двигаться в металлической части цепи тока — они выделяются на электродах в виде нейтральных атомов, заряд же их переносится внутри металлических частей цепи другими частицами — электронами, имеющимися и свободно передвигающимися в металле. Частицы эти имеют заряд —  $e$  и массу  $m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$  кг. Из электронов состоят так называемые катодные лучи, изучая которые Дж. Томсон впервые измерил заряд и массу электрона.

## 2.1. ЗАКОН КИРХГОФА

Из предыдущей главы видно, что химические закономерности с необходимостью приводят к заключению о дискретной, т. е. атомной, структуре вещества. Показано также, что из закономерностей электролиза и атомизма вещества можно сделать вывод о дискретной структуре электрического заряда.

Рассмотрим тот фундаментальный факт, что электромагнитное излучение также имеет дискретную структуру. Это вытекает из свойства так называемого черного излучения. Каждое тело излучает электромагнитные волны и поглощает (а также отражает) падающее на него излучение. Если эти процессы компенсируют друг друга, а тело само по себе находится в состоянии статистического равновесия, то и излучение будет находиться в состоянии статистического равновесия. Такое излучение называют черным или равновесным.

Черное излучение является полностью изотропным. Это значит, что из каждого элемента объема равномерно по всем направлениям движется электромагнитная энергия. Она характеризуется определенной спектральной плотностью

$$e(\omega) = \frac{dE_{\omega}}{d\omega},$$

где  $dE_{\omega}$  — объемная плотность энергии в интервале частот  $(\omega, \omega + d\omega)$ .

На элемент поверхности тела  $dS$  в единицу времени в интервале частот  $d\omega$  и интервале телесных углов  $do$  падает количество энергии равное  $s(\omega) d\omega do dS = s(\omega) d\omega do dS \cos \theta$ , где  $s = \frac{c}{4\pi} e(\omega) \mathbf{n}$  — плотность потока электромагнитной энергии,

распространяющейся в направлении  $\mathbf{n}$ ,  $\theta$  — угол между  $\mathbf{n}$  и нормалью к элементу поверхности  $dS$  и  $do = 2\pi \sin \theta d\theta$ . Отметим, что энергия, падающая на тело в единицу времени под углом  $\theta$  к нормали к поверхности, пропорциональна  $\cos \theta$ .

Пусть  $A(\omega, \theta)$  — поглощательная способность тела как функция частоты и направления падающего излучения. Это значит, что количество энергии, поглощаемое единицей площади поверхности тела в единицу времени в интервале частот  $d\omega$  и интервале телесных углов  $do$ , равно  $A(\omega, \theta) \frac{c}{4\pi} e(\omega) \times \times \cos \theta d\omega do$ . В состоянии статистического равновесия эта величина должна равняться количеству энергии, излучаемой самим телом. Если интенсивность излучения, т. е. количество энер-

гии, излучаемой в единицу времени с единицы поверхности тела в интервале частот  $d\omega$  и интервале телесных углов  $do$  в направлении  $\theta$ , равно  $I(\omega, \theta) d\omega do$ , то в состоянии статистического равновесия выполняется равенство

$$I(\omega, \theta) = \frac{c}{4\pi} e(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta,$$

откуда

$$\frac{I(\omega, \theta)}{A(\omega, \theta)} = \frac{c}{4\pi} e(\omega) \cos \theta.$$

Величина  $I(\omega, \theta)$  называется испускательной способностью тела.

Видим, что отношение испускательной и поглощательной способностей тела определяется спектральной плотностью черного излучения, находящегося в равновесии с телом. Это соотношение называется законом Кирхгофа.

Существенно, что величины  $I$  и  $A$  различны для разных тел, но отношение их не зависит от природы тела, а определяется только величиной спектральной плотности черного излучения, т. е. некоторой универсальной функцией частоты.

Если тело полностью поглощает падающее на него излучение, т. е.  $A = 1$ , то оно называется абсолютно черным. Для него согласно закону Кирхгофа

$$I(\omega, \theta) = \frac{c}{4\pi} e(\omega) \cos \theta.$$

Это соотношение одинаково для всех абсолютно черных тел. Видим, что интенсивность излучения абсолютно черного тела пропорциональна косинусу угла между направлением излучения и нормалью к поверхности тела.

Если взять полость с хорошо поглощающими стенками и сделать в ней небольшое отверстие, то все излучение, попадающее через отверстие в полость, будет поглощаться в ней. Поэтому эта полость будет абсолютно черным телом.

Проинтегрировав испускательную способность абсолютно черного тела по  $d\omega$  и  $do = 2\pi \sin \theta d\theta$ , найдем полную интенсивность испускания абсолютно черного тела:

$$I = \int I(\omega, \theta) d\omega do = \frac{c}{4\pi} \int e(\omega) \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \cos \theta \sin \theta d\theta d\omega = \frac{c}{4} \frac{\varepsilon}{V},$$

где  $\varepsilon = \int dE_\omega V$  — полная энергия черного излучения.

## 2.2. ПОЛЕ КАК СОВОКУПНОСТЬ ГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

В предыдущем параграфе показано, что плотность равновесного (черного) излучения представляет собой некоторую универсальную функцию частоты и температуры, универсальную в том смысле, что она не зависит от свойств тела, в равновесии с которым находится излучение. С другой стороны, показано, что

полость с хорошо поглощающими стенками представляет собой абсолютно черное тело. Поэтому универсальная плотность черного излучения может быть найдена как равновесная плотность энергии электромагнитного излучения в такой полости.

Чтобы найти эту величину, воспользуемся свойством электромагнитного поля излучения, заключающимся в том, что его энергию можно представить в дискретной форме как энергию совокупности гармонических осцилляторов.

Объясним это свойство. Электрическое  $\mathbf{E}$  и магнитное  $\mathbf{H}$  поля в полости удовлетворяют уравнениям Максвелла в отсутствие тока и зарядов:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathbf{E} = 0,$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathbf{H} = 0$$

и некоторым граничным условиям на поверхности полости. Результаты не зависят от формы полости, поэтому выберем ее в виде прямоугольного параллелепипеда с ребрами  $A, B, C$ . Граничными условиями будем считать условия периодичности полей с периодами  $A, B, C$  вдоль декартовых координат  $x, y, z$ . Эти граничные условия не нарушают, очевидно, общности рассмотрения, так как означают лишь, что поле, которое сосредоточено в объеме  $V = ABC$ , продлено периодически на остальные области пространства, в которых оно не задано.

Условия периодичности вносят дискретность в электромагнитное поле, которое, по существу, является непрерывным. Действительно, электромагнитное поле в рассматриваемой прямоугольной полости может быть представлено в виде суперпозиции плоских волн, т. е. функций вида

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = A_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

где  $\mathbf{k}$  и  $\omega$  — волновой вектор и частота волны,  $A_{\mathbf{k}}$  — ее амплитуда. Частота связана с волновым вектором соотношением  $\omega = ck$  ( $c$  — скорость света). Условие периодичности приводит, очевидно, к соотношениям

$$k_x A = 2\pi n_1, \quad k_y B = 2\pi n_2, \quad k_z C = 2\pi n_3,$$

в которых  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа. Таким образом, проекции волнового вектора вследствие условия периодичности становятся дискретными:

$$k_x = \frac{2\pi}{A} n_1, \quad k_y = \frac{2\pi}{B} n_2, \quad k_z = \frac{2\pi}{C} n_3.$$

При больших  $A, B, C$  соседние значения  $k_x, k_y, k_z$  практически бесконечно близки друг к другу, т. е. спектр  $\mathbf{k}$  является практически непрерывным.

Дискретность  $\mathbf{k}$  позволяет просто производить счет колебаний — каждая тройка целых чисел  $(n_1, n_2, n_3)$  определяет волновой вектор  $\mathbf{k}$ , а так как каждому волновому вектору соответствуют два колебания, отличающиеся вектором поляризации  $\mathbf{e}_j$  ( $j = 1, 2$ ), ортогональным волновому вектору ( $\mathbf{k}\mathbf{e}_j = 0$ ), число колебаний, для которых тройка  $n_i$  заключена в интервале  $(n_i, n_i + \Delta n_i)$ , равно

$$\Delta N_n = 2\Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3.$$

Используя связь между  $(n_1, n_2, n_3)$  и  $(k_x, k_y, k_z)$ , получаем

$$\Delta N_k = 2 \frac{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z}{(2\pi)^3} V.$$

Переходя здесь к непрерывному спектру  $\mathbf{k}$ , что возможно при большом  $V$ , находим

$$dN_k = 2 \frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} V = \frac{2}{(2\pi)^3} V d\tau_k,$$

где  $d\tau_k = dk_x dk_y dk_z$  — элемент объема в  $\mathbf{k}$ -пространстве. В этом пространстве можно использовать сферические координаты. Тогда

$$d\tau_k = 4\pi k^2 dk, \quad dN_k = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk.$$

Так как  $\omega = ck$ , то делаем вывод, что число волн (с учетом обеих поляризаций), для которых частота находится в интервале  $(\omega, \omega + d\omega)$ , равно

$$dN_\omega = V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}.$$

Возвратимся теперь к уравнению Максвелла. Электрическое и магнитное поля можно выразить через один вектор — векторный потенциал  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}.$$

Векторный потенциал удовлетворяет условию  $\text{div } \mathbf{A} = 0$  и подчиняется волновому уравнению

$$\Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0.$$

Разложим векторный потенциал на плоские волны

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k_j} \mathbf{e}_{k_j} (a_{k_j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + a_{k_j}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}),$$

где суммирование производится по волновому вектору  $\mathbf{k}$ , т. е. его дискретным проекциям  $k_x = \frac{2\pi}{A} n_1$ ,  $k_y = \frac{2\pi}{B} n_2$ ,  $k_z = \frac{2\pi}{C} n_3$  и двум поляризациям  $j$  ( $j = 1, 2$ ) для каждого  $\mathbf{k}$ ; единичный вектор поляризации  $\mathbf{e}_{k_j}$  ортогонален волновому вектору; величина  $a_{k_j}$  и сопряженные с ней величины  $a_{k_j}^*$  — функции времени, изменяющиеся, как следует из волнового уравнения, по законам  $e^{-i\omega t}$  и  $e^{i\omega t}$ .

Электрическое и магнитное поля легко выразить через  $a_{k_j}$  и  $a_{k_j}^*$ :

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{i}{c} \sum_{k_j} \mathbf{e}_{k_j} a_{k_j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{с. с.},$$

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A} = i \sum_{k_j} [\mathbf{k}\mathbf{e}] a_{k_j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{с. с.}$$

(с. с. означает комплексно-сопряженную величину). Здесь  $\mathbf{e} \equiv \mathbf{e}_{k_j}$ ,  $a = a_{k_j}$ .

Зная поле, можно найти энергию поля  $E$  и его импульс  $P$ :

$$E = \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + H^2) dV,$$

$$P = \frac{1}{4\pi c} \int [EH] dV.$$

Подставляя сюда фурье-разложения полей и учитывая, что

$$\int e^{\pm 2ikr} dV = 0,$$

для полной энергии и полного импульса поля получаем следующие формулы:

$$E = \sum_{k_j} E_{k_j}, \quad P = \sum_{k_j} P_{k_j},$$

где

$$E_{k_j} = \frac{k^2 V}{2\pi} a_{k_j} a_{k_j}^*, \quad P_{k_j} = \frac{k}{k} \frac{E_{k_j}}{c}.$$

Видим, что полная энергия и полный импульс поля представляют собой суммы энергий и импульсов отдельных плоских волн.

Вместо  $a_{k_j}$  и  $a_{k_j}^*$  удобно ввести новые переменные

$$q_{k_j} = \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (a_{k_j} + a_{k_j}^*),$$

$$p_{k_j} = q_{k_j} = -i\omega \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (a_{k_j} - a_{k_j}^*).$$

Обе эти величины в отличие от величин  $a_{k_j}$  и  $a_{k_j}^*$  будут, очевидно, вещественными. Легко видеть, что энергия  $E_{k_j}$  выражается через них формулой

$$E_{k_j} = \frac{1}{2} (q_{k_j}^2 + \omega_k^2 q_{k_j}^2).$$

Эта величина имеет такую же структуру, как и энергия гармонического осциллятора с координатой  $q_{k_j}$  и частотой  $\omega_k$ .

Таким образом, полная энергия электромагнитного поля представима как сумма энергий гармонических осцилляторов с соответственными частотами поля. Масса осциллятора равна единице. Поэтому величину  $p_{k_j} = \dot{q}_{k_j}$  можно трактовать как импульс осциллятора, а величину  $\frac{1}{2} (p_{k_j}^2 + \omega_k^2 q_{k_j}^2)$  — как его гамильтониан

$$H_{k_j} = \frac{1}{2} (p_{k_j}^2 + \omega_k^2 q_{k_j}^2).$$

Отсюда следует, что величину

$$H = \sum_{k_j} H_{k_j}$$

следует рассматривать как полный гамильтониан поля.

Легко видеть, что величины  $q_{kj}$  удовлетворяют уравнению осцилляторов

$$\ddot{q}_{k_j} + \omega_k^2 q_{k_j} = 0.$$

### 2.3. ФОРМУЛА РЭЛЕЯ — ДЖИНСА

Представление электромагнитного поля в виде совокупности гармонических осцилляторов показывает, что поле излучения можно рассматривать как некоторую динамическую систему. Отсюда в свою очередь следует, что к полю как к динамической системе можно применять идеи и методы термодинамики и статистической физики. В частности, этот газ осцилляторов может находиться в состоянии теплового, т. е. статистического равновесия. Это и будет состояние равновесного излучения или черное излучение.

В состоянии статистического равновесия средняя энергия осциллятора

$$\langle E_{\omega} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} \omega^2 q^2 \right\rangle = kT,$$

где  $T$  — температура газа осцилляторов, равная температуре стенок полости, в которой находится излучение, и  $k$  — постоянная Больцмана. Величина  $kT$  представляет собой сумму средней кинетической энергии осциллятора  $\frac{1}{2}kT$  и средней его потенциальной энергии, также равной  $\frac{1}{2}kT$  (осциллятор является одномерным).

Если умножить среднюю энергию осциллятора на число осцилляторов с частотой, находящейся в интервале  $(\omega, \omega + d\omega)$ , равное

$$dN_{\omega} = V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3},$$

то найдем среднюю энергию осцилляторов в этом интервале частот:

$$\langle dE_{\omega} \rangle = V \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} kT.$$

Эта формула, называемая формулой Рэлея — Джинса, определяет энергию черного излучения в интервале частот  $(\omega, \omega + d\omega)$ .

Видим, что энергия черного излучения пропорциональна объему поля, квадрату частоты и температуре. Отсюда можно найти спектральную плотность черного излучения, введенную в 2.1:

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

Формулу Рэлея — Джинса нельзя, однако, считать абсолютно точной. Действительно, если проинтегрировать ее по частоте,

то получим полную энергию черного излучения

$$E = \int d\omega \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} kT.$$

Интегрирование следует производить по всем частотам, т. е. в интервале  $(0, \infty)$ . Но входящий в эту формулу  $\int \omega^2 d\omega$  расходится на верхнем пределе, т. е. получаем для энергии излучения бесконечное значение. Это значит, что формула Рэля — Джинса не может быть правильной, во всяком случае в области высоких частот. В следующем параграфе мы убедимся в этом, а также в правильности этой формулы в области низких частот.

## 2.4. КВАНТОВАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАНКА

Вывод о бесконечной энергии черного излучения, к которому мы пришли в предыдущем параграфе, известен в истории науки как ультрафиолетовая катастрофа. Этот вывод основан на предположении, что равновесная энергия осциллятора равна  $kT$  и не зависит от частоты осциллятора. Это предположение в свою очередь соответствует основным принципам классической статистической механики и прежде всего тому, что энергия каждого тела может принимать любые значения, т. е. что энергетический спектр является непрерывным. Можно считать, что именно из непрерывности энергетического спектра осциллятора с неизбежностью следует вывод, что средняя энергия осциллятора равна  $kT$ , а отсюда уже с такой же неизбежностью вытекает ультрафиолетовая катастрофа, так как счет колебаний в полости есть простое следствие существования плоских волн.

Поэтому для устранения ультрафиолетовой катастрофы необходимо отказаться от универсальности утверждения о том, что энергетический спектр тела должен быть обязательно непрерывным.

Планк высказал гениальную идею о том, что энергетический спектр гармонического осциллятора в действительности не непрерывный, а дискретный и имеет следующую структуру:

$$E_\omega = n\hbar\omega,$$

где  $n$  — произвольное целое положительное число,  $\omega$  — частота осциллятора,  $\hbar$  — некоторая универсальная константа. Она называется квантовой постоянной и равна  $\hbar = 1,0545887 \cdot 10^{-31}$  Дж · с ( $1,05 \cdot 10^{-27}$  эрг · с). Величина  $h = 2\pi\hbar$  называется постоянной Планка.

Таким образом, энергия осциллятора кратна величине  $\hbar\omega$ , которая представляет собой минимальное значение энергии осциллятора для частоты  $\omega$ . Эту величину называют квантом энергии для частоты  $\omega$ .

Написанное соотношение выражает проявление так называемых квантовых свойств осциллятора. Мы еще возвратимся к разъяснению и выводу этого удивительного соотношения, и в частности, покажем, почему энергия должна быть пропорциональна именно частоте, а не, скажем, длине волны. Пока примем соотношение  $E_\omega = n\hbar\omega$  заданным и проследим, какие физические выводы из него вытекают.

Установим прежде всего, чему равна средняя энергия осциллятора в состоянии статистического равновесия. Для этого воспользуемся общим принципом статистической механики, согласно которому вероятность того, что энергия тела в состоянии теплового равновесия находится в интервале  $(E, E + dE)$ , определяется формулой Больцмана

$$dW = C e^{-\frac{E}{kT}} dE,$$

где  $T$  — температура тела,  $C$  — константа, определяемая из условия нормировки  $\int dW = 1$ .

Если энергетический спектр дискретный, то эта формула принимает, очевидно, вид

$$W(E) = C e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Здесь константа  $C$  определяется из условия нормировки  $\sum_E W(E) =$

$= 1$ , откуда  $C = \frac{1}{\sum_E e^{-E/kT}}$ . Таким образом,

$$W(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E e^{-E/kT}}.$$

Полагая в этой формуле  $E = n\hbar\omega$ ,  $n = 0, 1, 2 \dots$ , находим вероятность  $W(E) = W_n$  того, что осциллятор с частотой  $\omega$  в тепловом равновесии обладает энергией  $E = n\hbar\omega$ :

$$W_n = \frac{e^{-n\hbar\omega/kT}}{\sum_{r=0}^{\infty} e^{-r\hbar\omega/kT}}.$$

Отсюда можно найти среднюю статистическую равновесную энергию осциллятора

$$\langle E \rangle \equiv \bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/kT}}.$$

Видим, что среднее число квантов  $\bar{n}_\omega$  частоты  $\omega$  определяется формулой

$$\bar{n}_\omega = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\xi}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\xi}},$$

где введено обозначение  $\xi = \hbar\omega/kT$ . Эту величину легко вычислить, определив предварительно так называемую статистическую сумму состояний

$$Z(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\xi}.$$

Ясно, что  $\bar{n}_\omega = -Z'(\xi)/Z(\xi) = -\frac{d}{d\xi} \ln Z$ . Но, очевидно,

$$Z(\xi) = 1/1 - e^{-\xi}.$$

Поэтому  $\bar{n}_\omega = (e^\xi - 1)^{-1}$ , т. е.

$$\bar{n}_\omega = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Эта формула определяет среднее число квантов частоты  $\omega$  в состоянии статистического равновесия. Она называется распределением или формулой Планка.

Умножив  $\bar{n}_\omega$  на  $\hbar\omega$ , найдем статистически равновесное значение энергии осциллятора частоты  $\omega$ :

$$\bar{E}_\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Если  $\hbar\omega \ll kT$ , то  $e^{\hbar\omega/kT} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}$  и  $\bar{E}_\omega$  принимает вид

$$\bar{E}_\omega = kT, \quad \hbar\omega \ll kT.$$

Таким образом, в области частот  $\hbar\omega \ll kT$  энергия осциллятора равна  $kT$ , как того и требует классическая статистическая механика. Это неравенство определяет область низких частот — квант энергии в этой области мал по сравнению с тепловой энергией  $kT$ .

Физически этот результат совершенно ясен — он соответствует предельному случаю  $\hbar \rightarrow 0$ , а в этом случае исчезает квантовая дискретность и переходим к классической непрерывности.

В области высоких частот  $\hbar\omega \gg kT$  средняя энергия осциллятора становится равной

$$\bar{E}_\omega = \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}, \quad \hbar\omega \gg kT$$

и значительно меньше кванта энергии  $\hbar\omega$ .

Отметим, что Планку не была известна формула Рэля — Джинса, но были известны два результата Вина: из общих термодинамических соображений Вин доказал, что спектральная плотность должна иметь вид

$$\epsilon_\omega = \omega^3 \varphi\left(\frac{\omega}{T}\right),$$

где  $\varphi$  — неизвестная функция, и предложил конкретный вид спектральной плотности

$$\varepsilon_{\omega} \sim \omega^3 e^{-\frac{c\omega}{T}}.$$

Затем выяснилось, что последняя формула плохо согласуется с опытом в области низких частот. Это расхождение устранила формула Планка, первоначально «угаданная» им.

## 2.5. ЗАКОН СТЕФАНА — БОЛЬЦМАНА

Определим теперь энергию черного излучения. Умножив среднюю энергию осциллятора  $\bar{E}_{\omega}$  на число колебаний полости в интервале частот  $(\omega, \omega + d\omega)$ , равное  $dN_{\omega} = V\omega^2 d\omega / \pi^2 c^3$ , найдем энергию черного излучения в этом интервале частот:

$$dE_{\omega} = \bar{E}_{\omega} dN_{\omega} = V \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}.$$

Отсюда для спектральной плотности излучения получаем

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

Эта формула в области малых частот переходит в формулу Рэлея — Джинса

$$e(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} kT\omega^2 \quad (\hbar\omega \ll kT).$$

В области высоких частот формула спектральной плотности излучения имеет вид

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

Спектральная плотность излучения обращается в нуль при  $\omega = 0$  и  $\omega = \infty$ , поэтому при некоторой частоте  $\omega = \omega_0$  она достигает максимума. Частота  $\omega_0$  определяется формулой

$$\omega_0 = 3 \frac{kT}{\hbar}.$$

Частота эта пропорциональна температуре. На рис. 2.1 показана зависимость спектральной плотности черного излучения от частоты колебаний.

Определим полную энергию черного излучения  $E$ . Для этого спектральную плотность (умноженную на объем  $V$ ) проинтегрируем по частоте от  $\omega = 0$  до  $\omega = \infty$ . Получим

$$E = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Подынтегральное выражение, входящее в эту формулу, быстро убывает с ростом частоты, поэтому интеграл сходится и для  $E$

получаем конечное значение в отличие от случая, когда спектральная плотность определяется формулой Рэля — Джинса.

Таким образом, предположение о дискретности энергетического спектра осциллятора (формула Планка  $E_\omega = n\hbar\omega$ ) ликвидирует ультрафиолетовую катастрофу и делает энергию черного излучения конечной.

Отметим, что мы пришли к этому выводу в результате отказа от, казалось бы, естественного представления о непрерывности энергетического спектра любого тела и введения дискретности в механические величины. Такой отказ не является, однако, безобидным, как может показаться на первый взгляд. В действительности открытие Планка  $E_\omega = n\hbar\omega$  ознаменовало переход к новой эре в науке — эре квантовой физики, переход, который

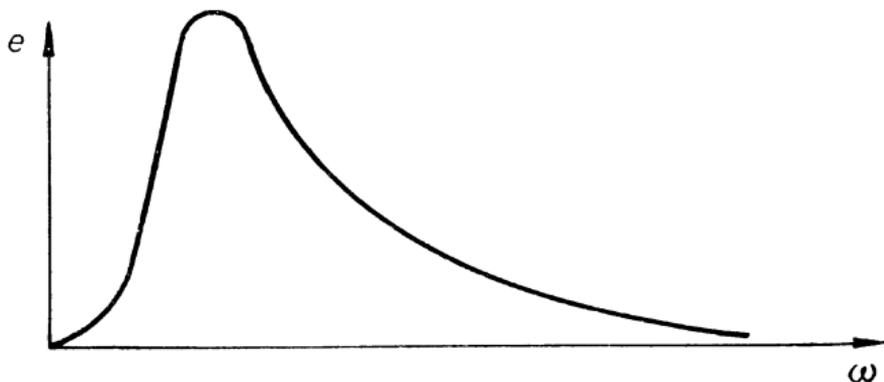


Рис. 2.1. Спектральная плотность черного излучения  $e(\omega, T)$  как функция частоты  $\omega$ .

связан, как мы в дальнейшем убедимся, с отказом от ряда основных представлений классической механики Ньютона.

Возвратимся к формуле для  $E$ . Введя новую переменную интегрирования  $\xi = \hbar\omega/kT$ , перепишем формулу для  $E$  в виде

$$E = \frac{V(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Мы выделили все величины, имеющие физический смысл, и получили численный интеграл

$$\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Поэтому

$$E = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 V.$$

Эту формулу записывают обычно в виде

$$E = \frac{4\sigma}{c} T^4 V,$$

где

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2}$$

и составляет  $\sim 5,67032 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{ м}^{-2}\text{К}^{-4}$  ( $5,67032 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{ с}^{-3} \times \times \text{ град}^{-4}$ ). Эта величина называется постоянної Стефана—Больцмана.

Таким образом, энергия черного излучения пропорциональна четвертой степени температуры и объему излучения. Это утверждение называется законом Стефана — Больцмана.

Имея выражение для спектральной плотности черного излучения, можно определить испускательную способность абсолютно черного тела и полную интенсивность испускания черного тела. Согласно 2.1. она определяется формулой

$$I = \frac{cE}{4V}.$$

Поэтому  $I = \sigma T^4$ .

## 2.6. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ИНВАРИАНТ

Выясним, имеет ли какой-либо смысл формула Планка для энергии осциллятора с позиции классической физики и почему именно дискретные значения должна принимать величина  $E_\omega/\omega$  (отношение энергии осциллятора к его частоте).

Законами классической физики, точнее, классической механики, нельзя с позиций непрерывности объяснить дискретность величины  $E_\omega/\omega$  и тем более кратность этой величины величине  $\hbar$  (называемой часто квантом действия). Но законами классической механики можно объяснить тот факт, что для квантования какой-либо величины, относящейся к осциллятору, следует брать именно отношение  $E_\omega/\omega$ . Дело в том, что эта величина представляет собой так называемый адиабатический инвариант. Это значит, что если частота осциллятора  $\omega$  испытывает очень медленное изменение во времени, то столь же медленно изменяется и энергия осциллятора; отношение этих величин с колоссальной степенью точности не будет изменяться. Поэтому дискретность величины  $E_\omega/\omega$  в квантовой физике находится в соответствии с адиабатической инвариантностью величины  $E_\omega/\omega$  в классической механике.

Дадим определение адиабатического инварианта.

Рассмотрим какую-либо динамическую систему с одной степенью свободы, совершающую финитное движение. Пусть система характеризуется параметром  $\lambda$ , который может изменяться во времени, но чрезвычайно медленно, так что  $T\dot{\lambda} \ll \lambda$ , где  $T$  — период движения системы. Энергия системы  $E$  (определяемая через координату  $q$  и импульс  $p$  системы) при переменном параметре  $\lambda$  будет изменяться во времени. Если бы параметр  $\lambda$  не изменялся, то энергия системы не изменялась бы во времени.

Усредним величину  $dE/dt$  по переменной  $q$  за время периода  $T$  (вычисленного при  $\lambda = \text{const}$ ) при заданном  $\dot{\lambda}$ . Получим скорость медленного систематического изменения энергии  $\bar{E}$  системы. Эта величина будет пропорциональна  $\dot{\lambda}$ . Она, очевидно, может быть представлена в виде

$$\bar{E} = \dot{\lambda} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda},$$

где  $H \equiv H(p, q, \lambda)$  — гамильтониан системы, черта сверху означает усреднение по периоду движения,

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{\partial H}{\partial \lambda} dt = \frac{1}{T} \oint \frac{\partial H}{\partial \lambda} \frac{dq}{\partial H / \partial p}.$$

Здесь мы воспользовались тем, что  $dt = dq / \frac{\partial H}{\partial p}$  (интегрирование по  $q$  совершается в пределах периода движения). Величину  $\lambda$  под знаком интеграла следует считать постоянной, при этом будет постоянной и энергия  $E$ , т. е.  $H(p, q, \lambda) = E$ . Это значит, что импульс здесь должен быть заданной функцией  $q, E, \lambda$ . Поэтому

$$\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \lambda} + \frac{\partial H}{\partial \lambda} = 0$$

и, следовательно,  $\frac{\partial H}{\partial \lambda} / \frac{\partial H}{\partial p} = -\frac{\partial p}{\partial \lambda}$ . Подставляя это выражение

в формулу для  $\partial H / \partial \lambda$  и учитывая, что  $T = \oint dq / \frac{\partial E}{\partial p}$ , для  $\bar{E}$  получаем выражение

$$\bar{E} = -\lambda \frac{\oint \frac{\partial p}{\partial \lambda} dq}{\oint \frac{\partial p}{\partial E} dq},$$

откуда

$$\oint \left( \frac{\partial p}{\partial E} \bar{E} + \frac{\partial p}{\partial \lambda} \lambda \right) dq = 0.$$

Это значит, что интеграл

$$I = \oint p dq$$

не зависит от времени. Этот интеграл называется адиабатическим инвариантом.

Отметим, что независимость  $I$  от времени является асимптотической и справедлива только в предельном случае бесконечно малого параметра  $\lambda$ .

Вычислим теперь интеграл  $I$  в случае гармонического осциллятора. Энергия осциллятора определяется формулой  $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$  ( $m$  и  $\omega$  — масса и частота осциллятора), поэтому

$p = \pm \sqrt{2m \left( E - \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right)}$  и интеграл  $I$  имеет вид

$$I = 2 \int_{-q_0}^{q_0} \sqrt{2m \left( E - \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right)} dq,$$

где  $-q_0, q_0$  — границы движения, определяемые из условия  $E = \frac{1}{2} m\omega^2 q_0^2$ .

Вводя новую переменную интегрирования  $x, q = \sqrt{2E/m\omega^2} x$ , получаем

$$I = \frac{4E}{\omega} \int_{-1}^1 \sqrt{1-x^2} dx.$$

Входящий сюда интеграл равен  $\pi/2$ , поэтому окончательно

$$I = 2\pi \frac{E}{\omega}.$$

Видим, что адиабатический инвариант для осциллятора с точностью до  $2\pi$  равен отношению энергии к частоте осциллятора, что и утверждалось выше. Именно эта величина и квантуется согласно формуле Планка  $E_\omega = n\hbar\omega$ . Таким образом, формулу Планка для энергии осциллятора можно записать в виде равенства  $I = 2\pi n\hbar$ , где  $n = 1, 2, \dots, \text{т. е.}$

$$\oint p dq = 2\pi n\hbar.$$

Но здесь возникает вопрос: ограничивается ли справедливость этой формулы только гармоническим осциллятором? Точнее, если мы переходим от классической физики к квантовой, то нельзя ли этой формулой пользоваться и в других случаях, а не только в случае осциллятора. В действительности это более общая формула и ею можно пользоваться не только для колебательного движения, но и для вращательного. Формула эта называется условием квантования Бора — Зоммерфельда. В дальнейшем мы выясним пределы ее применимости.

## 2.7. ФОТОН

Мы основывали теорию черного излучения на возможности рассмотрения поля излучения в виде совокупности осцилляторов — энергию и импульс поля в полости мы представили в виде сумм  $E_k = \frac{1}{2} (\dot{q}_k^2 + \omega_k^2 q_k^2)$  и  $p_k = \frac{1}{c} \frac{k}{k} E_k$ , затем применили к осцилляторам статистическую механику, считая, что в статистическом равновесии средняя энергия осциллятора зависит только от температуры и при классическом рассмотрении просто равняется температуре. Но представление поля излучения в виде совокупности осцилляторов является, казалось бы, только формальным приемом, за которым нет никакой материальной основы. В действительности же за осцилляторной картиной стоит, как показал Эйнштейн, замечательная основа, каковой являются фотоны или кванты света.

Фотоны представляют собой частицы света, т. е. свет предполагается имеющим корпускулярную структуру, но одновременно он имеет и волновую природу. Осцилляторы, о которых раньше шла речь, следует отождествлять с фотонами.

Фотоны движутся со скоростью света и ведут себя как идеальный газ частиц, заключенный в полости. Они сталкиваются со

стенками полости. В результате этих процессов может установиться статистическое равновесие фотонного газа, и такой равновесный газ фотонов и есть черное излучение.

Отметим, что хотя при изучении черного излучения мы и рассматриваем электромагнитное поле как фотонный газ, т. е. исходим из корпускулярной картины электромагнитного поля, поле обладает и волновой природой — ведь существуют такие явления, как интерференция и дифракция света, которые непосредственно доказывают волновую природу света. Поэтому можно утверждать, что для света, т. е. электромагнитного поля, характерен корпускулярно-волновой дуализм. Сосуществование обоих видов свойств — волнового и корпускулярного — в одном и том же физическом объекте — электромагнитном поле — является одним из чудес природы. К анализу корпускулярно-волнового дуализма мы возвратимся в главе 4, а здесь кратко рассмотрим некоторые основные свойства фотонов.

Фотоны не имеют массы покоя. Они были введены Эйнштейном, исходя из теории относительности. Согласно этой теории энергия и импульс частицы, обладающей массой  $m$ , определяются формулами

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

где  $v$  — скорость частицы. Скорость частицы не может превосходить скорости света  $c$ . При  $v = c$  энергия и импульс становятся бесконечными, если масса частицы не равна нулю. Поэтому, если  $v = c$ , то  $m = 0$ . В этом случае приведенными выше формулами пользоваться нельзя. Но из них вытекает общее соотношение

$$E = c \sqrt{m^2 c^2 + p^2},$$

в котором можно сделать предельный переход  $m \rightarrow 0$ . Тогда при  $m = 0$  получим

$$E = cp.$$

Эта формула определяет связь между энергией и импульсом безмассовой частицы, в частности фотона.

Необходимо выяснить, как связаны энергия и импульс фотона с величинами, характеризующими излучение. Ответ на этот вопрос можно получить из формулы Планка для энергии осциллятора  $E_\omega = n\hbar\omega$ . Минимальная энергия (отличная от нуля) осциллятора равна  $\hbar\omega$ . Ее и следует отождествлять с энергией фотона:

$$E = \hbar\omega.$$

Здесь  $\omega$  представляет собой частоту волны, связанную с фотоном.

Так как импульс фотона  $p$  равен  $E/c$ , а величина  $\omega/c$  представляет собой волновое число  $k$  соответствующей волны, то импульс фотона определяется формулой

$$p = \hbar k,$$

где  $k$  — волновой вектор волны, связанный с фотоном.

Плоская монохроматическая световая волна с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$  выражается в виде

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}, t) = A \mathbf{e} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)},$$

где  $A$  — амплитуда,  $\mathbf{e}$  — вектор поляризации волны. Связь волны с фотоном можно выразить через энергию и импульс фотона:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}, t) = A \mathbf{e} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)}.$$

Осцилляторы были введены нами для определения энергии черного излучения. На этом их функция кончается. Функция же фотонов при этом только начинается и становится по существу универсальной, так как во всех процессах взаимодействия излучения с веществом основная роль принадлежит фотонам. К этим процессам мы возвратимся в гл. 9.

## 3.1. СТРУКТУРА АТОМА

В предыдущих главах атом рассматривался как нечто единое целое. Между тем он имеет сложную структуру — электрическую, как впервые доказал своими замечательными опытами Резерфорд. В опытах исследовалось рассеяние так называемых  $\alpha$ -частиц в веществе. Частицы эти несут на себе электрический заряд, равный двум положительным элементарным зарядам. Проходя через слой нейтрального вещества, они тем не менее рассеиваются, причем характер рассеяния таков, как будто они при своем движении отталкиваются от каких-то положительных зарядов, входящих в состав атома. По этой причине Резерфорд поставил и решил задачу о рассеянии движущихся положительно заряженных  $\alpha$ -частиц на некотором положительно заряженном неподвижном теле. Предполагая сперва, что размеры этого тела очень малы, можно исходить из того, что  $\alpha$ -частица взаимодействует с этим телом (его называют ядром атома) по закону Кулона, так что сила взаимодействия определяется формулой  $F = Q_\alpha Q n / r^2$ , где  $Q_\alpha$  — заряд  $\alpha$ -частицы,  $Q$  — заряд ядра,  $r$  — расстояние между ядром и  $\alpha$ -частицей,  $n$  — единичный вектор, направленный от ядра к  $\alpha$ -частице. Зависимость от расстояния  $r$  этой силы такая же, как и в случае двух тел, взаимодействующих по закону всемирного тяготения Ньютона. Траекториями движения в случае таких сил могут быть либо эллипсы, либо гиперболы (промежуточной кривой является парабола). В случае рассеяния  $\alpha$ -частиц траекторией является гипербола (рис. 3.1). Угол  $\chi$  между асимптотами гиперболы представляет собой угол рассеяния. Расстояние между асимптотой и параллельной ей прямой, проходящей через ядро  $Q$ , называется прицельным параметром. Прицельный параметр  $b$  является определенной функцией угла рассеяния, т. е.  $b = b(\chi)$ .

Согласно классической механике в случае силы, убывающей обратно пропорционально квадрату расстояния, зависимость  $b = b(\chi)$  имеет вид

$$\operatorname{tg} \frac{\chi}{2} = \frac{Zze^2}{mv^2} \frac{1}{b},$$

где  $m$  — масса  $\alpha$ -частицы,  $v$  — ее скорость вдали от ядра,  $Ze$  и  $ze$  — заряды ядра и  $\alpha$ -частицы.

Видно, что с ростом прицельного параметра  $b$  угол рассеяния  $\chi$  уменьшается. При малых углах рассеяния эта формула принимает вид

$$\chi \approx \frac{Zze^2}{mv^2/2} \frac{1}{b}.$$

Легко понять физический смысл этой формулы. При малых  $\chi$  угол рассеяния равен отношению импульса  $\Delta p_{\perp}$ , теряемого  $\alpha$ -частицей в направлении, перпендикулярном первоначальному импульсу  $p$  частицы, т. е.  $\chi \sim \Delta p_{\perp}/p$ . Но  $\Delta p_{\perp} = F_{\perp}$ , где  $F_{\perp}$  — перпендикулярная импульсу  $p$  сила, действующая на частицу. Очевидно,  $F_{\perp} = zeE_{\perp}$ , где  $E_{\perp}$  — проекция, перпендикулярная  $p$  — напряженности электрического поля, создаваемого ядром. Эта величина порядка  $Ze/b^2$ . Таким образом,

$$\Delta p_{\perp} \approx \int \frac{zZe^2}{b^2} dt.$$

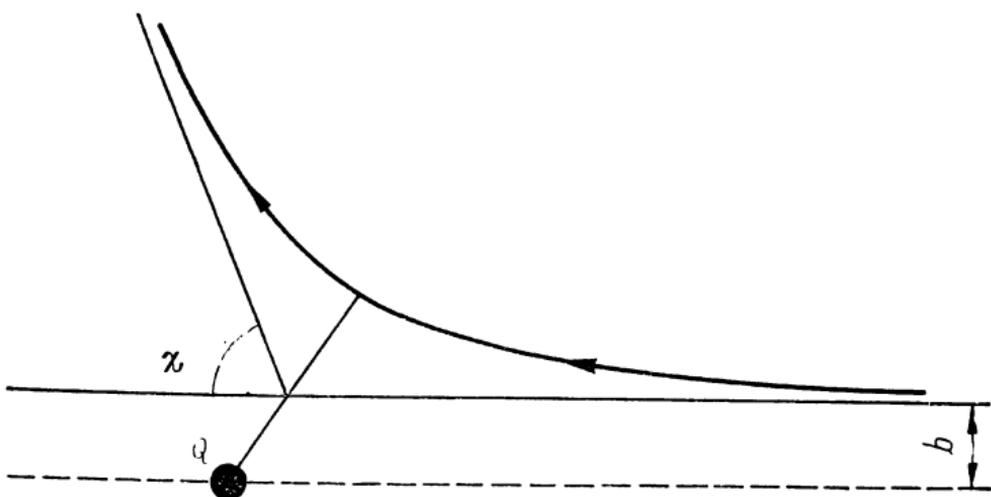


Рис. 3.1. Гиперболическая траектория  $\alpha$ -частицы, рассеивающейся в кулоновском поле ядра  $Q$ .

Интегрировать здесь следует по интервалу времени порядка времени столкновения, которое в свою очередь порядка  $b/v$  или, точнее,  $2b/v$ . Поэтому для  $\Delta p_{\perp}$  получаем

$$\Delta p_{\perp} \sim \frac{2Zze^2}{vb}$$

и, следовательно,

$$\chi \approx \frac{\Delta p_{\perp}}{p} = \frac{2Zze^2}{pv} \frac{1}{b}.$$

Подставляя сюда  $p = mv$ , приходим к предыдущему результату.

Но эта формула является более общей — она справедлива и в релятивистской механике, когда

$$p = mv / \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Необходимо лишь, чтобы угол рассеяния был мал, т. е.  $\chi \ll 1$ .

Теперь можно определить так называемое эффективное сечение рассеяния  $\alpha$ -частиц. Пусть  $\alpha$ -частицы, двигаясь с импульсом  $p$ , падают равномерно на плоскость, перпендикулярную  $p$ . В зависимости от своего прицельного параметра они рассеиваются на разные углы. Чтобы рассеяние происходило между  $\chi$  и  $\chi + d\chi$ , прицельные параметры должны находиться в интервале  $(b, b +$

+  $db$ ). Это значит, что  $\alpha$ -частицы должны попасть на площадь кольца  $2\pi b db$  (рис. 3.2). В единицу времени на эту площадь падает  $2\pi b db I$  частиц, где  $I$  — плотность потока падающих  $\alpha$ -частиц, т. е. число частиц, падающих в 1 с на площадь в 1 см<sup>2</sup>, ориентированную перпендикулярно импульсу падающих частиц. Таким образом, в интервале углов  $(\chi, \chi + d\chi)$  в единицу времени рассеивается  $dN = 2\pi I b db$  частиц. Если разделить это число на  $I$ , то получим так называемое дифференциальное сечение рассеяния

$$d\sigma = \frac{dN}{I} = 2\pi b db.$$

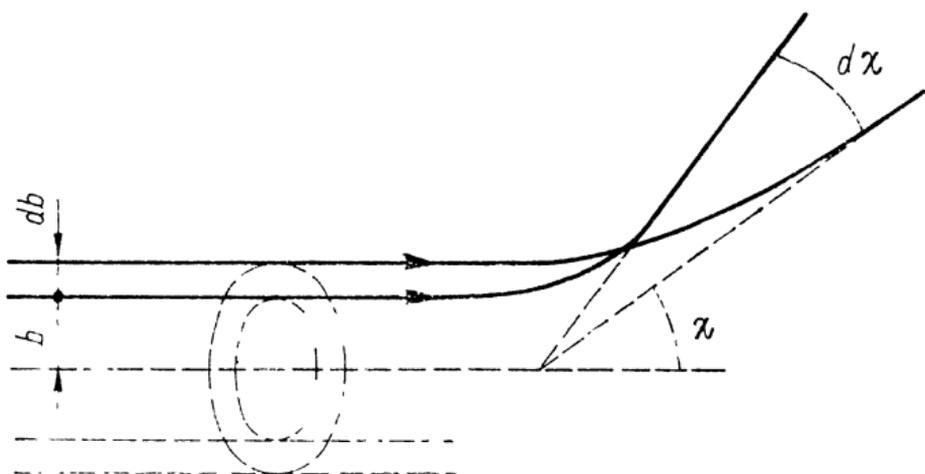


Рис. 3.2. Рассеяние  $\alpha$ -частиц при различных прицельных параметрах  $b$ .

Величину  $2\pi b db$  легко выразить через  $\chi$  и  $d\chi$ . Действительно, замечая, что

$$b = \frac{Zze^2}{mv^2} \operatorname{ctg} \frac{\chi}{2},$$

получаем

$$|db| = \frac{Zze^2}{2mv^2} \frac{d\chi}{\sin^2 \frac{\chi}{2}}.$$

Поэтому

$$2\pi b db = 2\pi \left( \frac{Zze^2}{mv^2} \right)^2 \frac{\cos \frac{\chi}{2}}{\sin^2 \frac{\chi}{2}} \frac{1}{2} d\chi.$$

Вводя элемент телесного угла  $do = 2\pi \sin \chi d\chi$ , в который происходит рассеяние, для дифференциального сечения рассеяния получаем формулу

$$d\sigma = \left( \frac{Zze^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{do}{\sin^4 \frac{\chi}{2}}.$$

Эта формула называется формулой Резерфорда. Из нее видно, что эффективное сечение рассеяния в данный элемент телесного угла обратно пропорционально четвертой степени синуса половинного угла рассеяния. Особенно велико сечение при малых

углах рассеяния (т. е. больших прицельных параметрах). В этой области углов сечение ведет себя как  $d\sigma \sim d\chi/\chi^3$ . Интеграл от этого выражения расходится, поэтому полное сечение рассеяния в кулоновском поле ядра обращается в бесконечность.

Формула Резерфорда является следствием кулоновского взаимодействия  $\alpha$ -частицы с атомным ядром. Более того, обратная пропорциональность дифференциального сечения рассеяния четвертой степени синуса половинного угла рассеяния получается только в случае закона Кулона для силы взаимодействия  $\alpha$ -частицы с ядром. Резерфорд экспериментально убедился в справедливости своей формулы. Отсюда он сделал вывод, что внутри атома находится нечто маленькое — атомное ядро, несущее положительный заряд, и определил этот заряд, т. е. величину  $Ze$ .

Поскольку атом электрически нейтрален, то он должен содержать еще отрицательный заряд, равный  $-Ze$ . Известной отрицательно заряженной частицей тогда был только электрон, поэтому Резерфорд предположил, что нейтральный атом, кроме положительно заряженного ядра, содержит  $Z$  электронов. Число  $Z$  называется порядковым номером атома.

Электроны находятся в движении, а иначе они упали бы на ядро. Таким образом, приходим к динамической картине атома: вокруг расположенного в центре атома положительно заряженного ядра двигаются отрицательно заряженные электроны.

В опытах Резерфорда была сделана первая оценка величины размеров ядра. Дело в том, что при больших углах рассеяния наблюдается отклонение от формулы рассеяния Резерфорда, но большим углам рассеяния соответствуют малые прицельные параметры, когда  $\alpha$ -частица проходит вблизи ядра. Поэтому можно было оценить величину  $b$ , начиная с которой наблюдается отклонение от закона рассеяния Резерфорда. Таким образом, для радиуса ядра получилась величина порядка  $10^{-13}$ — $10^{-12}$  см. Эта величина на несколько порядков меньше размеров атома (примерно  $10^{-8}$  см), т. е. оказалось, что атом — это очень «ажурная» структура.

При больших прицельных параметрах (порядка размеров атома) на рассеяние будет оказывать влияние наличие электронов, которые будут уменьшать поле ядра, т. е. экранировать заряд ядра. Вследствие этого сечение рассеяния будет уменьшаться. Можно утверждать, что процесс рассеяния будет происходить так, как если бы уменьшился заряд ядра.

Электроны притягиваются к ядру с кулоновской силой, обратно пропорциональной квадрату расстояния между электроном и ядром. Эта сила подобна силе притяжения планет к солнцу. Поэтому можно предполагать, что движение электронов в атоме должно происходить так же, как движение планет в солнечной системе. Таким образом, приходим к так называемой планетарной модели атома.

### 3.2. НЕВОЗМОЖНОСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ АТОМА В КЛАССИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Планетарная модель атома очень интересна, но построенный таким образом атом как ядро, около которого движутся электроны, под действием кулоновской силы притяжения, строго

говоря, не может существовать в рамках классической физики. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим простейший атом — атом водорода. Ядро этого атома называется протоном, заряд его равен  $e$ . Атом водорода имеет один электрон и в простейшей модели движется вокруг протона  $p$  по окружности. Обозначим радиус окружности через  $a$  (рис. 3.3). Сила взаимодействия протона с электроном равна  $e^2/a^2$ . Приравнявая ее произведению массы электрона  $m$  на ускорение, равное при равномерном движении  $v^2/a$  ( $v$  — скорость электрона), получаем

$$\frac{mv^2}{a} = \frac{e^2}{a^2},$$

откуда  $v^2 = e^2/ma$ . Полная энергия электрона или энергия атома

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{a} = -\frac{e^2}{2a},$$

где  $-e^2/a$  представляет собой потенциальную энергию электрона (отрицательный знак в выражении для полной энергии связан с финитностью движения).

Записанные формулы исчерпывают все, что можно получить из динамики Ньютона в применении к рассматриваемой задаче. Обратим внимание на то, что радиус атома  $a$  может быть произвольным, т. е. в механике Ньютона могут быть атомы водорода самых различных размеров.

Если учесть, что в атом входит подвижный электрон, то систему электрон — протон можно, очевидно, рассматривать как диполь, причем дипольный момент  $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$  ( $\mathbf{r}$  — радиус-вектор, проведенный из центра атома, т. е. от протона к электрону) будет функцией времени. Поэтому наша система будет излучать электромагнитные волны. Интенсивность излучения определяется известной формулой

$$I = \frac{2}{3} \frac{\ddot{\mathbf{d}}^2}{c^3}.$$

Так как  $\ddot{\mathbf{d}} = e\ddot{\mathbf{r}} = e\mathbf{w}$ , где  $\mathbf{w}$  — ускорение электрона, то

$$I = \frac{2}{3} \frac{e^2\omega^2}{c^3}.$$

Подставляя сюда  $\omega = e^2/ma^2$ , получаем

$$I = \frac{2}{3} \frac{e^6}{c^3 m^2 a^4}.$$

Таково количество энергии, непрерывно излучаемой электроном в 1 с.

Энергия эта черпается за счет энергии атома, а других ее источников в этой задаче нет. Поэтому можно записать соотношение

$$-\frac{dE}{dt} = I.$$

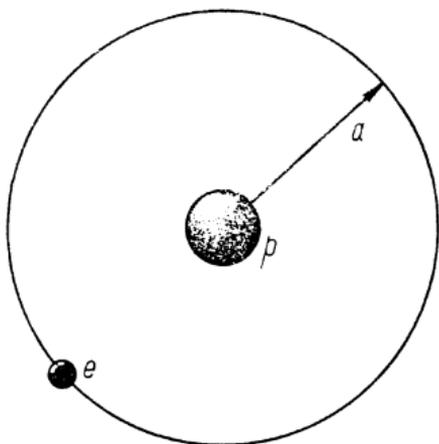


Рис. 3.3. Планетарная модель атома водорода:

$p$  — протон,  $e$  — электрон,  $a$  — радиус орбиты электрона.

Подставляя сюда найденное выражение для  $I$  и учитывая, что  $E = -e^2/2a$ , получаем

$$\frac{1}{2a^2} a = -\frac{2}{3} \frac{e^4}{c^3 m^2 a^4},$$

откуда  $a^2 da = -\frac{4}{3} \frac{e^4}{c^3 m^2} dt$  и, следовательно,

$$a^3 = -\frac{4e^4}{m^2 c^3} t + \text{const.}$$

Видим, что радиус орбиты  $a$  будет уменьшаться с течением времени. Если при  $t = 0$  радиус орбиты равнялся  $a_0$ , то с течением времени он будет изменяться по закону

$$a^3 = a_0^3 - \frac{4e^4}{m^2 c^3} t.$$

При  $t = \tau$ , где  $\tau$  определяется из условия  $a_0^3 = \frac{4e^4}{m^2 c^3} \tau$ , радиус орбиты станет равным нулю, т. е. электрон упадет на протон.

Можно утверждать, что  $\tau$  представляет собой время жизни атома. Оценим величину  $\tau$ . Введя классический радиус электрона  $r_0 = e^2/mc^2$ , представим  $\tau$  в виде

$$\tau = \frac{1}{4} \left( \frac{a_0}{r_0} \right)^3 \frac{r_0}{c}.$$

Подставляя сюда  $r_0 \approx 2,8 \cdot 10^{-13}$  см и считая  $a_0 \approx 10^{-8}$  см, находим

$$\tau \approx \frac{1}{4} \left( \frac{10^{-8}}{2,8 \cdot 10^{-13}} \right)^3 \frac{2,8 \cdot 10^{-13}}{3 \cdot 10^{10}} \approx 10^{-10} \text{ с.}$$

Таким образом, время жизни атома водорода составляет  $10^{-10}$  с, что находится в резком противоречии с действительностью. Это значит, что классическая механика Ньютона и классическая электродинамика Максвелла несовместимы с планетарной моделью атома. Но то, что атом состоит из положительно заряженного ядра и движущихся около него отрицательно заряженных электронов, взаимодействующих с ядром по закону Кулона, несомненно. Поэтому приходим к выводу, что классическая механика и классическая электродинамика неприменимы к атому.

### 3.3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АТОМА

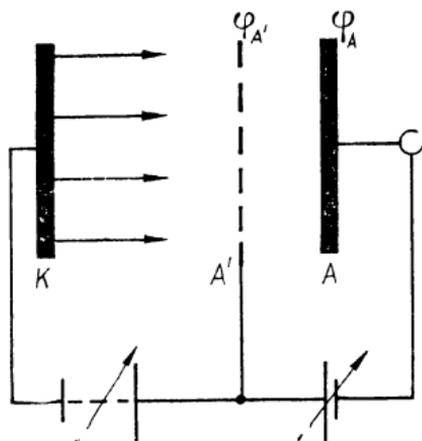
Как уже отмечалось, если исходить из механики Ньютона, то размеры атома  $a$  могут быть произвольными, т. е. могут быть произвольными и значения энергии атома. Между тем опыты показывают, что атомы обладают вполне определенной дискретной (а не непрерывной) энергетической структурой.

В этих опытах (впервые поставленных Франком и Герцем) электроны, испускаемые горячим катодом  $K$  (рис. 3.4), двигались в газе под действием электрического поля к аноду  $A$ . На опыте определялась сила тока  $I_A$  на аноде в зависимости от разности потенциалов  $\varphi_A$  между анодом и катодом. Зависимость

эта является немонотонной — сила тока имеет максимумы и минимумы, как видно из рис. 3.5. Падение силы тока связано с тем, что электроны, сталкиваясь с атомами ртути, при определенных значениях энергии возбуждают атомы, т. е. переводят их на более высокие уровни внутренней энергии, и именно эти уровни являются дискретными. В случае паров ртути первый такой уровень над начальным или основным уровнем соответствует энергии 4,9 эВ, а второй — 9,8 эВ.

Рис. 3.4. Схема опыта Франка — Герца:

$K$  — горячий катод, испускающий электроны;  $A$  — анод;  $\Phi_A$  — разность потенциалов между анодом и катодом; пространство между анодом и катодом заполнено парами ртути; электрод  $A'$  с потенциалом  $\Phi_{A'}$  задерживает медленные электроны, потерявшие энергию при столкновениях с атомами ртути.



Вплоть до энергии 4,9 эВ электроны, непрерывно ускоряясь в поле, испытывают только упругие столкновения с атомами и соответственно передают атомам небольшую часть своей энергии (пропорциональную отношению массы электрона к массе атома).

Такая ситуация возникает, если энергия электрона меньше 4,9 эВ. При энергии 4,9 эВ электрон может возбудить атом, т. е. «перебросить» его на более высокий внутренний энергетический уровень. При этом электрон скачком теряет энергию, равную 4,9 эВ, и становится очень медленным. Медленные электроны «вылавливаются» электродом  $A'$  и не попадают на анод  $A$ . По этой причине ток  $I_{A'}$ , достигнув максимума при энергии 4,9 эВ, дальше уменьшается до минимума. «Вылавливание» электронов электродом  $A'$  достигается вследствие того, что потенциал этого электрода  $\Phi_{A'}$  несколько выше анодного потенциала (примерно на 1 эВ). Поэтому между электродом  $A'$  и анодом  $A$  создается тормозящее электрическое поле, препятствующее

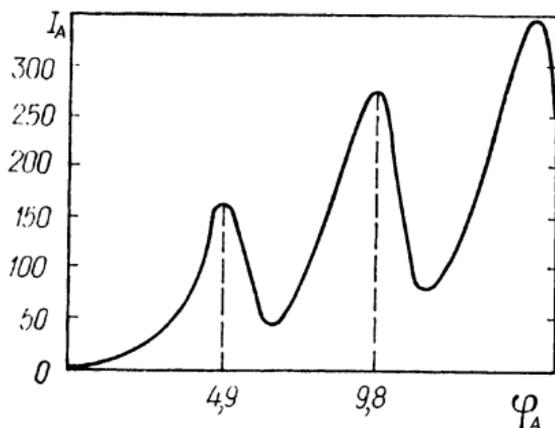


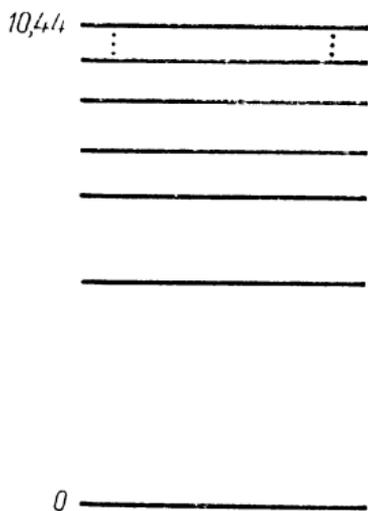
Рис. 3.5. Зависимость силы тока  $I_A$ , измеряемой в опыте Франка — Герца, от разности потенциалов  $\Phi_A$  (в вольтах).

ческий уровень. При этом электрон скачком теряет энергию, равную 4,9 эВ, и становится очень медленным. Медленные электроны «вылавливаются» электродом  $A'$  и не попадают на анод  $A$ . По этой причине ток  $I_{A'}$ , достигнув максимума при энергии 4,9 эВ, дальше уменьшается до минимума. «Вылавливание» электронов электродом  $A'$  достигается вследствие того, что потенциал этого электрода  $\Phi_{A'}$  несколько выше анодного потенциала (примерно на 1 эВ). Поэтому между электродом  $A'$  и анодом  $A$  создается тормозящее электрическое поле, препятствующее

попаданию электронов на анод (чтобы попасть на анод электрон должен иметь энергию, превышающую  $e(\varphi_{A'} - \varphi_A)$ ).

При энергии электронов, несколько превышающей 4,9 эВ, они не «вылавливаются» электродом  $A'$  и имеют возможность попадать на анод. Ток снова растет вместе с увеличением потенциала  $\varphi_A$ , пока электроны не приобретут энергию 9,8 эВ. При такой энергии они снова могут возбудить атомы ртути, причем возбуждается теперь следующий за уровнем 4,9 эВ более высокий внутренний энергетический уровень, равный 9,8 эВ. Электроны снова становятся медленными и «вылавливаются» электродом  $A'$ , т. е. не попадают на анод.

Таким образом, мы убедились, что атомы паров ртути обладают дискретной энергетической структурой, изображенной



на рис. 3.6. В обычных условиях атом находится в состоянии с энергией  $E_1$  — это наинизшее энергетическое состояние (или основной уровень). Следующий уровень — первый возбужденный — имеет энергию  $E_2$ , превосходящую  $E_1$  на 4,9 эВ, затем следует уровень с энергией, превосходящей основной уровень на 9,8 эВ, и т. д. Электрон, сталкивающийся

Рис. 3.6. Схема дискретных уровней атома ртути. Энергия наинизшего (основного) состояния положена равной нулю. Граница непрерывного спектра соответствует энергии 10,44 эВ.

с атомом, должен иметь энергию, превосходящую или равную  $E_2 - E_1$ , чтобы «перебросить» атом с уровня  $E_1$  на уровень  $E_2$ , и энергию, большую или равную  $E_3 - E_1$ , чтобы возбудить уровень  $E_3$ .

Итак, атомизм (т. е. дискретность) характерен не только для структуры вещества, но и для энергетической структуры самого атома. Возникает поэтому проблема фундаментальной важности, как определить энергетическую структуру атома.

### 3.4. КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИИ АТОМА ВОДОРОДА

Речь, следовательно, идет о квантовании энергии атомов. Подобная задача — о квантовании энергии гармонического осциллятора — уже рассматривалась в 3.2. Ее мы решали исходя из некоторого общего принципа, а именно из требования дискретности адиабатического инварианта.

Адиабатический инвариант, как известно, не изменяется при медленном изменении параметров, характеризующих механическую систему, иными словами, он устойчив по отношению к этим изменениям. Поэтому, если дискретность необходимо ввести в механику, то это следует сделать, потребовав дискретность адиабатического инварианта:

$$\int p dq = 2\pi n \hbar.$$

Это требование, или условие квантования, мы применяли к гармоническому осциллятору и определили энергетический спектр осциллятора  $E = n\hbar\omega$ ,  $n = 1, 2, \dots$

Теперь применим условие квантования и найдем уровни энергии атома водорода. По-прежнему считаем, что в атоме водорода электрон под действием кулоновской силы движется по окружности, в центре которой находится протон (рис. 3.7). Координатой, определяющей положение электрона, является полярный угол  $\varphi$ . Импульсом  $p_\varphi$ , сопряженным с  $\varphi$ , будет теперь момент количества движения электрона  $M = mva$ , где  $v$  — скорость электрона. Поэтому условие квантования должно в данном случае (случае вращательного движения) иметь вид

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots$$

Так как момент  $p_\varphi$  при движении в центральном поле сохраняется, то приходим к условию  $p_\varphi = n\hbar$ , т. е.

$$M = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots$$

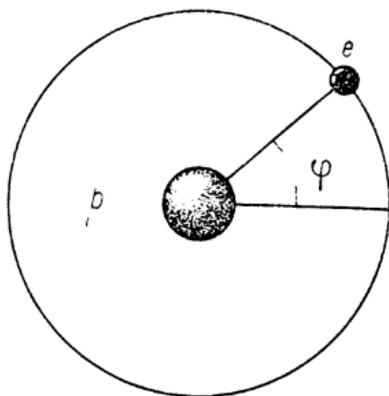


Рис. 3.7. Схема движения электрона  $e$  в атоме водорода по круговой орбите вокруг протона  $p$ .

Таким образом, условие квантования адиабатического инварианта (условие квантования Бора — Зоммерфельда) приводит в случае вращательного движения к квантованию момента количества движения: проекция момента  $M$  на ось, перпендикулярную плоскости вращения, должна быть кратной квантовой постоянной  $\hbar$ .

Используем теперь для  $M$  классическое выражение  $mva$  и учтем, что согласно классическому закону Ньютона  $mv^2/a = e^2/a^2$ . Тогда

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{ma}}$$

Поэтому  $M = e\sqrt{ma}$ . Приравнивая это выражение квантованному значению  $n\hbar$ , находим

$$a = n^2 \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Таким образом, мы пришли к квантованию радиусов орбит электрона в атоме водорода. Они могут быть не произвольными, а изменяться как квадраты целых чисел. Наименьшая орбита имеет радиус

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Эта величина называется радиусом первой боровской орбиты. Он равен  $0,52917706 \cdot 10^{-10}$  м, радиусы следующих орбит определяются формулой

$$a_n = a_0 n^2, \quad n = 2, 3, \dots$$

Зная радиусы орбит, можно согласно формуле  $v = (e^2/ma)^{1/2}$  определить скорость электрона на разных круговых орбитах:

$$v = v_n = \frac{e^2}{\hbar n}.$$

Скорость уменьшается обратно пропорционально номеру орбиты. Вводя безразмерную величину

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c},$$

которая называется постоянной тонкой структуры и равна примерно  $\alpha \approx 1/137$ , можно записать скорость электрона на  $n$ -й орбите в виде

$$v_n = \alpha \frac{c}{n} = \frac{1}{137} \frac{c}{n}.$$

На первой боровской орбите (ближе всего к ядру) скорость электрона примерно в 100 раз меньше скорости света.

И, наконец, можем найти энергию электрона, т. е. энергию атома водорода. Она определяется формулой  $E = -e^2/2a$ . Подставляя сюда найденное значение  $a$ , получаем значение энергии при движении электрона на  $n$ -й орбите:

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_n} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}.$$

Эта формула (формула Бора) определяет энергетический спектр атома водорода. Спектр является дискретным: значения энергии образуют ряд, члены которого обратно пропорциональны  $n^2$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). Наименьшее значение энергии ( $n = 1$ ) соответствует первой боровской орбите. Взяв это значение с обратным знаком, получим энергию связи атома водорода  $I = me^4/2\hbar^2$ , или  $I = 13,5$  эВ.

Сравним энергию атома водорода с энергией покоя электрона  $mc^2$ . Используя определение постоянной тонкой структуры  $\alpha = e^2/\hbar c$ , получаем

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} mc^2.$$

Таким образом, энергия электрона в атоме водорода составляет примерно  $10^{-4} mc^2$  (при  $n = 1$ ).

Сравним еще три универсальные длины, которые нами рассматривались: радиус атома водорода

$$a_0 = \hbar^2/me^2, \text{ или } a_0 = 0,52917706 \cdot 10^{-10} \text{ м,}$$

комптоновская длина волны электрона

$$\lambda_0 = \hbar/mc, \text{ или } \lambda_0 = 2,4263089 \cdot 10^{-12} \text{ м,}$$

классический радиус электрона

$$r_0 = e^2/mc^2, \text{ или } r_0 = 2,8179380 \cdot 10^{-15} \text{ м.}$$

Так как величина  $\alpha = e^2/\hbar c$  безразмерная ( $\alpha \approx 1/137$ ), то эти длины связаны между собой соотношениями

$$a_0 = \frac{1}{\alpha} \lambda_0 = 137 \lambda_0, \quad \lambda_0 = \frac{1}{\alpha} r_0 = 137 r_0$$

и, следовательно,  $a_0 = (137)^2 r_0$ . Радиус атома водорода на четыре порядка больше классического радиуса электрона.

### 3.5. СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ АТОМА ВОДОРОДА

Изучение спектра излучения атома водорода может подтвердить формулу Бора для энергии атома водорода. Так как квант света — фотон — обладает энергией  $\hbar\omega$  ( $\omega$  — частота фотона), то при его излучении атомом водорода на такую величину должна уменьшиться энергия электрона. Иными словами, если электрон обладает энергией  $E_i$  (считаем, что он находится в состоянии  $i$ ) и, излучая фотон, переходит в состояние  $f$  с энергией  $E_f$ , то частота фотона  $\omega_{i \rightarrow f}$  будет связана со значениями энергии  $E_i$  и  $E_f$  соотношением

$$\hbar\omega_{i \rightarrow f} = E_i - E_f \quad (E_i > E_f).$$

Это соотношение представляет собой закон сохранения энергии при излучении (в истории физики оно известно под названием условия частот Бора). Фотон такой же частоты будет поглощаться электроном при переходе из состояния  $f$  в состояние  $i$ .

Подставляя в условие частот выражение для энергий электрона, получаем

$$\omega_{i \rightarrow f} = \frac{mc^4}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{f^2} - \frac{1}{i^2} \right), \quad i, f = 1, 2, \dots$$

Величину  $mc^4/\hbar^3$  можно представить в виде

$$\frac{mc^4}{\hbar^3} = \frac{\alpha c}{a_0},$$

поэтому

$$\omega_{i \rightarrow f} = \frac{\alpha c}{a_0} \left( \frac{1}{f^2} - \frac{1}{i^2} \right), \quad f < i.$$

Эта формула определяет все возможные частоты электромагнитных волн, которые может излучать и поглощать атом водорода.

Отношение  $E/\hbar$  называется спектральным термом. Разности спектральных термов определяют частоты. Часто пользуются величиной  $\nu/c = 1/\lambda$  ( $\lambda$  — длина волны) и выражают ее в виде

$$\frac{1}{c} \nu_{i \rightarrow f} = R \left( \frac{1}{f^2} - \frac{1}{i^2} \right),$$

где  $R = mc^4/4\pi\hbar^3c$  — постоянная Ридберга, равная  $1,097373 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ .

Задавая число  $f$  и изменяя  $i$ , получаем так называемую спектральную серию: серию Лаймана при  $f = 1$  и серию Бальмера при  $f = 2$ . Последняя была установлена Бальмером эмпирически, т. е. эмпирически была найдена и величина  $R$ . Теоретиче-

ское значение постоянной Ридберга, т. е. связь ее с универсальными константами, было впервые получено Бором в его теории атома водорода.

Радиус орбиты электрона в атоме водорода пропорционален квадрату целого числа  $n$ , поэтому при  $n \gg 1$  атом становится большим, т. е. макроскопическим объектом. При этом должна быть тесная связь между результатами теории Бора и соотношениями классической физики. И действительно, для большого атома частоты излучения кратны частоте обращения электрона вокруг ядра. Это утверждение называется принципом соответствия.

Частота обращения электрона в классическом подходе равна, очевидно,  $\omega_n = v_n/a_n$ , где, как известно, скорость электрона  $v_n = e^2/\hbar n$ . Так как  $a_n = n^2 \hbar^2 / me^2$ , то

$$\omega_n = \frac{v_n}{a_n} = \frac{mc^4}{\hbar^3 n^3}.$$

Обратимся теперь к формуле для частоты излучения, соответствующей переходу  $i \rightarrow f$ , и предположим, что числа  $i$  и  $f$  значительно больше единицы ( $i, f \gg 1$ ), но различие между ними невелико. Тогда величина  $1/f^2 - 1/i^2$ , входящая в формулу для  $\omega_{i \rightarrow f}$ , будет приближенно равняться  $(i - f)/f^3$ . Учитывая формулу для  $\omega_n$ , получаем

$$\omega_{i \rightarrow f} = \omega_i (i - f).$$

Этой формулой и выражается принцип соответствия.

### 3.6. ЭЛЛИПТИЧЕСКИЕ ОРБИТЫ

Мы рассмотрели простейший случай кругового движения электрона в атоме водорода. Но под действием силы притяжения, изменяющейся обратно пропорционально квадрату расстояния, электрон может двигаться и по эллипсу. Поэтому возникает вопрос о квантовании эллиптических орбит. В этом случае имеем не один адиабатический инвариант, как в случае кругового движения, а два.

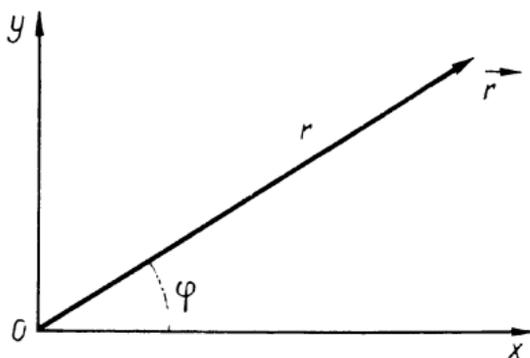


Рис. 3.8. Полярные координаты вектора  $r$  на плоскости.

Дело в том, что положение точки на плоскости задается двумя координатами: полярным углом  $\varphi$  и расстоянием  $r$  до центра  $O$  (рис. 3.8), в то время как при круговом движении для задания положения точки достаточно было одного полярного угла  $\varphi$ . Если система характеризуется несколькими обобщенными координатами  $q_1, q_2, \dots$ , то должны быть введены соответствующие им обобщенные импульсы  $p_1, p_2, \dots$ , определяемые как

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}, \quad i = 1, 2, \dots,$$

где  $T$  — кинетическая энергия системы. Эти импульсы с учетом законов сохранения становятся функциями  $q_i$ . Особенно простым и очень важным является случай так называемых разделяющихся переменных, когда импульс  $p_i$  зависит только от координаты  $q_i$  (и, конечно, интегралов движения). Если движение является финитным, то в случае разделяющихся переменных можно определить адиабатические инварианты  $I_i = \oint p_i dq_i$ , где интегрирование производится по одному циклу движения.

Правила квантования, которые использовались нами для систем с одной степенью свободы (осциллятор, атом водорода с круговой орбитой электрона), можно легко обобщить на системы со многими степенями свободы в случае разделяющихся переменных. При этом каждый адиабатический интеграл следует считать дискретным:

$$I_i = \oint p_i dq_i = 2\pi n_i \hbar,$$

где  $n_i$  — целое положительное число (оно называется квантовым числом). Эти соотношения называют также правилами квантования Бора — Зоммерфельда.

Рассмотрим теперь движение электрона по эллиптической орбите. Кинетическая энергия электрона

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2).$$

Поэтому импульсы, сопряженные с  $r$  и  $\varphi$ , определяются формулами

$$p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = mr\dot{\varphi}, \quad p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\dot{\varphi}.$$

Потенциальная энергия  $U$  обратно пропорциональна  $r$ . Считая заряд ядра для общности равным  $Ze$ , получаем

$$U = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Выражая  $\dot{r}$  и  $\dot{\varphi}$  через  $p_r$  и  $p_\varphi$ , полную энергию представляем в виде

$$E = T + U = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Так как  $U$  не зависит от  $\varphi$ , то обобщенный импульс  $p_\varphi$  будет константой, т. е.  $p_\varphi = M$  ( $M$  — момент импульса электрона). Используя эту формулу для  $E$ , получаем выражение для обобщенного импульса  $p_r$  в виде функции  $r$ :

$$p_r = \sqrt{2m \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{M^2}{r^2}}.$$

Таким образом, получаем правила квантования

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi k \hbar, \quad \oint p_r dr = 2\pi n_r \hbar,$$

где  $k$  и  $n_r$  — целые положительные числа. Первое из них называется азимутальным, а второе — радиальным квантовыми числами.

Азимутальное квантовое число определяет момент импульса электрона:

$$M = k\hbar, \quad k = 1, 2, \dots$$

Энергия электрона определяется (как и в классической механике) большой полуосью эллипса

$$a_n = \frac{\hbar^2}{me^2Z} n^2,$$

куда входит сумма азимутального и радиального квантовых чисел:

$$n = k + n_r,$$

которая называется главным квантовым числом. Оно определяет энергию электрона при движении по эллиптической орбите:

$$E_n = -\frac{Ze^2}{2a_n} = -\frac{Z^2e^4m}{2\hbar^2n^2}.$$

Эта формула при  $Z = 1$  совпадает с известной уже формулой для энергии электрона, движущегося по окружности.

Выражение для отношения длин малой  $b$  и большой  $a$  полуосей эллипса имеет вид

$$\frac{b}{a} = J \frac{k}{n},$$

где  $k$  и  $n$  — целые положительные числа

### 3.7. СПЕКТР ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Мы показали, что момент количества квантуется и может принимать только дискретные значения  $M = n\hbar$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Исходя из этого определим теперь спектр вращательной энергии двухатомной молекулы.

В классической механике энергия такой молекулы определяется формулой

$$E = \frac{1}{2} J\omega^2,$$

где  $\omega$  — угловая скорость,  $J$  — момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной линии, соединяющей атомы и проходящей через середины этой линии в случае одинаковых атомов (рис. 3.9). Так как  $\omega = \dot{\varphi}$ , то сопряженный с  $\varphi$  импульс  $p_\varphi$ , т. е. момент количества движения

$$M = \frac{\partial E}{\partial \dot{\varphi}} = J\omega.$$

Выразив с помощью этой формулы угловую скорость через момент, получим для  $E$  выражение

$$E = \frac{M^2}{2J}.$$

Наконец, подставив сюда квантовое значение  $M = n\hbar$ , получим

$$E = E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2J}.$$

Видим, что энергия вращательного движения двухатомной молекулы может принимать только дискретные значения, пропорциональные квадратам чисел натурального ряда (напомним, что энергия атома водорода обратно пропорциональна квадрату целого числа).

Легко определить теперь спектр частот, которые может излучать молекула. При излучении фотон уносит момент движения, равный  $\hbar$ , поэтому момент количества движения молекулы уменьшается на единицу, т. е. происходит переход  $n \rightarrow n - 1$ .

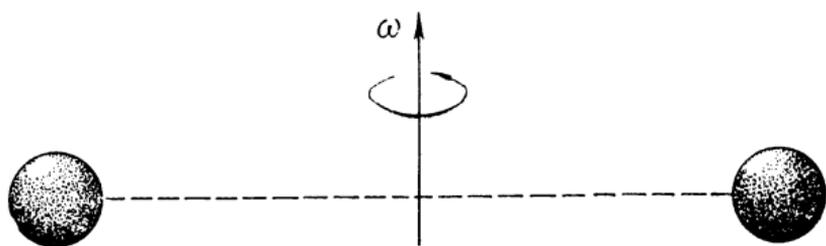


Рис. 3.9. Вращение двухатомной молекулы вокруг оси, перпендикулярной линии, соединяющей атомы.

Из закона сохранения энергии в этом случае следует, что энергия излученного фотона равна

$$\hbar\omega_{n \rightarrow n+1} = \frac{\hbar^2}{2J} [n^2 - (n-1)^2] = \frac{\hbar^2}{J} \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

откуда

$$\omega_{n \rightarrow n+1} = \frac{\hbar}{J} \left( n + \frac{1}{2} \right).$$

Видим, что спектр частот образует арифметическую прогрессию с разностью  $\hbar/J$ . Таким образом, получим полосатый спектр с равноудаленными друг от друга частотами. Разность соседних частот равна  $\hbar/J$ , так что определив из опыта эту разность, можно найти момент инерции молекулы.

Таким образом, исходя из требования дискретности адиабатического инварианта, вводимого в классической механике, т. е. правила квантования Бора — Зоммерфельда, мы определили энергетические спектры ряда систем атома водорода, осциллятора, двухатомной молекулы, с учетом закона сохранения энергии нашли спектры излучения атома водорода и двухатомной молекулы. Замечательным достижением теории Бора явилось установление связи между постоянной Ридберга и универсальными константами  $e$ ,  $m$ ,  $\hbar$ . Совпадение с большой точностью экспериментального и теоретического значений постоянной Ридберга было величайшим триумфом боровской теории.

Важнейшее принципиальное значение квантовой теории Бора состоит в том, что в ней возможно существование устойчивого атома в отличие от классической механики и электродинамики, которым противоречит существование атома. Дело в том, что

в случае дискретной структуры энергетических уровней атома имеется уровень с наименьшей энергией — так называемый основной уровень — и состояние атома, находящегося на этом уровне, будет устойчивым. Действительно, излучение атома, находящегося в основном состоянии, невозможно, так как при излучении энергия атома уменьшается, а энергия основного состояния минимальна. И тем не менее, мы не можем ни в коей мере рассматривать теорию атома Бора как завершенную физическую теорию. Против нее можно высказать как принципиальные, так и чисто конкретные возражения. К числу конкретных возражений относится невозможность в боровской теории существования состояний с моментом импульса, равным нулю. Действительно, в этом случае эллипс вырождается в прямую (при  $k = 0$  длина малой полуоси  $b$  обращается в нуль), а следовательно, электрон проходит через протон, что невозможно. На самом деле, как мы в дальнейшем убедимся, состояния с моментом, равным нулю, существуют и играют основную роль (так называемые  $S$ -состояния).

Теория определяет спектр частот, которые может излучать атом, но не дает метода определения интенсивности излучения. Есть также глубокие принципиальные возражения. Теория применима только к системам с разделяющимися переменными. В общем случае, когда атом имеет два или большее число электронов, т. е. атом представляет собой систему многих тел, законы квантования, аналогичные условиям квантования Бора—Зоммерфельда, сформулировать невозможно. Невозможно также сформулировать область применимости правила квантования, согласно которому классический адиабатический инвариант должен принимать определенные дискретные значения.

Успех теории Бора был связан с правильностью предсказания спектра излучения атома водорода. Но теорию нельзя не считать эклектичной. В самом деле, в ней используются и классические, и квантовые представления: сначала исходим из законов классической механики Ньютона, а потом привносим несвойственный классической механике квант действия. По этой причине атом назван полуклассическим.

Теперь задача заключается в развитии последовательной теории атома и определении места, которое занимает в ней теория Бора. Такой последовательной физической теорией является квантовая механика. Основы ее изложены в следующих главах

Глава 4  
**КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ  
ДУАЛИЗМ**

---

**4.1. ВОЛНЫ МАТЕРИИ**

Из предыдущей главы ясно, что законами классической механики невозможно объяснить существование устойчивого атома, а также такого замечательного явления, как дифракция электронов.

Напомним, что если рентгеновские лучи падают на поверхность кристалла (рис. 4.1), то в отраженном излучении наблю-

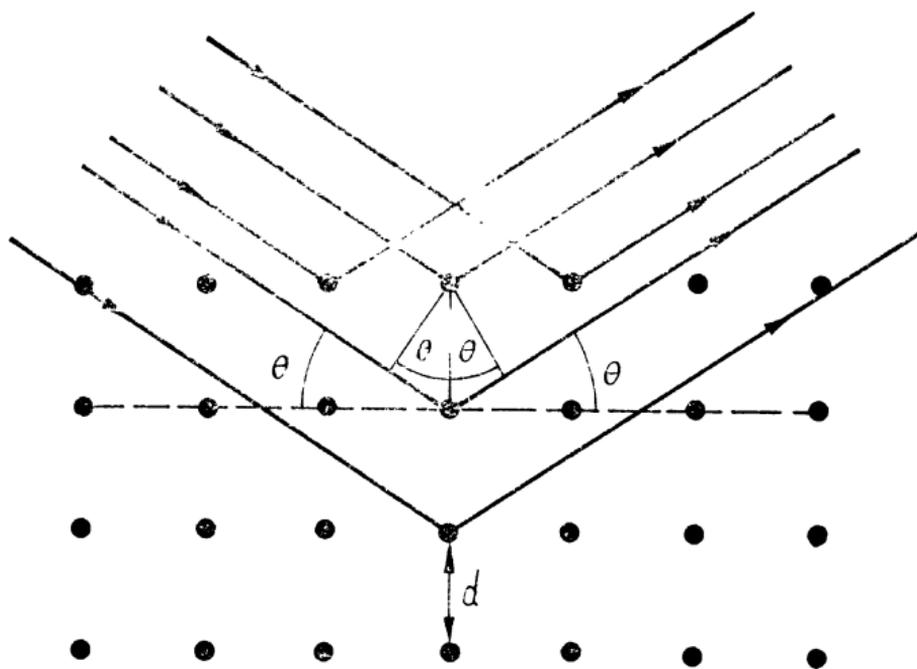


Рис. 4.1. Брэгговское отражение рентгеновских лучей от поверхности кристалла.

даются резкие максимумы при углах  $\theta$ , удовлетворяющих условию Брэгга

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где  $d$  — постоянная кристаллической решетки,  $\lambda$  — длина волны,  $n$  — целое число.

Пусть на поверхность кристалла падают не рентгеновские лучи, а пучок электронов. Изучим теперь зависимость интенсивности рассеянных электронов от угла рассеяния. Оказывается (опыты Девиссона — Джермера), что распределение рассеянных

электронов по углу рассеяния такое же, как и распределение рассеянных рентгеновских лучей, а именно: в распределении рассеянных электронов имеются резкие максимумы, возникающие при выполнении условия  $2d \sin \theta = n\lambda$ , где  $d$  и  $n$  имеют тот же смысл, что и в формуле Брэгга для рентгеновских лучей, а величина  $\lambda$  определяется формулой

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $p$  — импульс электрона.

Возникающие максимумы в интенсивности рассеянных электронов следует интерпретировать как дифракционные максимумы, а величину  $\lambda$  — как длину какой-то волны, связанной

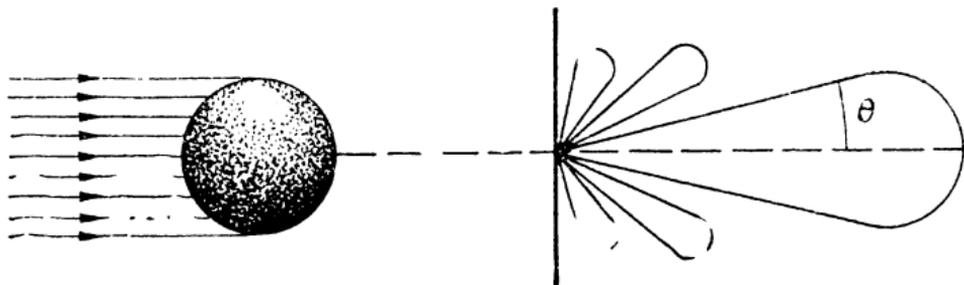


Рис. 4.2. Дифракция быстрых нейтронов при рассеянии на тяжелом ядре, аналогичная дифракции света около поглощающего свет диска или шарика. Схематически показано дифференциальное сечение рассеяния нейтронов (или интенсивность света) в зависимости от угла рассеяния  $\theta$ .

с электроном. Эту волну называют волной де Бройля. Волна де Бройля не является электромагнитной волной, природу ее установим несколько позже, а пока отметим, что волны де Бройля, называемые также материальными волнами, существуют для атомов, молекул, ядер, нейтронов, протонов и других частиц.

В случае нейтронов происходит дифракция этих волн при рассеянии быстрых нейтронов тяжелыми ядрами. Такие нейтроны поглощаются ядрами, поэтому дифракция нейтронов происходит так же, как дифракция света около поглощающего свет диска или шарика (рис. 4.2). Как известно, интенсивность дифрагированного света в этом случае определяется формулой

$$dI = I_0 \frac{J_1^2(ak \sin \theta)}{\pi \theta^2} d\theta,$$

где  $I_0$  — полная интенсивность света, падающего на диск,  $a$  — радиус диска,  $k$  — волновой вектор,  $\theta$  — угол рассеяния,  $d\theta$  — элемент телесного угла, в котором происходит рассеяние,  $J_1(x)$  — функция Бесселя ( $d\theta = 2\pi \sin \theta d\theta$ ).

В случае нейтронов справедлива аналогичная формула для дифференциального сечения рассеяния нейтронов тяжелыми ядрами:

$$d\sigma = \pi R^2 \frac{J_1^2(kR \sin \theta)}{\pi \theta^2} d\theta.$$

Здесь  $R$  — радиус ядра,  $k = 2\pi/\lambda$ , где  $\lambda = h/p$  и  $p$  — импульс нейтрона. Эта формула имеет важное практическое значение, так как позволяет по экспериментальным данным о рассеянии нейтронов определять радиусы тяжелых ядер. Она, как и условие Брэгга, показывает, что дифракцию материальных волн можно исследовать, предполагая существование плоской волны де Бройля  $e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}$ , где  $p$  — импульс частицы. Из соображений теории относительности следует, что если нужно учесть зависимость материальной волны от времени, то в этом выражении следует заменить  $\mathbf{p}\mathbf{r}$  на  $\mathbf{p}\mathbf{r} - Et$ , где  $E$  — энергия частицы.

Таким образом, плоская монохроматическая материальная волна выражается формулой

$$\psi = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)\right\}, \quad A = \text{const.}$$

Видим, что волновой вектор  $\hbar$  и частота волны  $\omega$  связаны с импульсом  $p$  и энергией  $E$  соотношениями

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

Приведем значения длины волны де Бройля для нескольких случаев. Для электронов длина волны имеет вид

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}},$$

где  $m$  — масса электрона,  $E$  — его энергия. Полагая  $E = e\phi$ , где  $e$  — заряд электрона,  $\phi$  — разность потенциалов, проходимая электроном, получаем

$$\lambda = \sqrt{150/\phi}.$$

При  $\phi = 1$  В имеем  $\lambda = 1,22$  нм, при  $\phi = 10\,000$  В имеем  $\lambda = 0,0122$  нм.

Длина волны де Бройля для молекулы водорода, имеющей энергию  $6 \cdot 10^{-7}$  Дж (средняя энергия молекулы водорода при температуре 300 К), составляет примерно 0,1 нм.

Явление дифракции наблюдается не только в монокристаллах, но и в поликристаллах, например в порошках (рис. 4.3). В этом случае на фотопластинке, ориентированной перпендикулярно падающему пучку электронов, возникает система темных колец, соответствующих максимумам дифрагированных лучей. Условие Брэгга при этом имеет вид

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\alpha}{2},$$

где  $\alpha$  — угол рассеяния, равный удвоенному углу  $\theta$ , изображенному на рис. 4.1. Радиусы темных окружностей  $R$  связаны с углом рассеяния  $\alpha$  очевидным соотношением  $\text{tg } \alpha = R/L$ , где  $L$  — расстояние от порошка до фотопластинки.



Рис. 4.3. Дифракция электронов на кристаллическом порошке.

Таким образом, можно утверждать, что со всеми частицами вещества связаны волны де Бройля, которые наблюдаются в целом ряде явлений — интерференционных и дифракционных.

С другой стороны, вещество состоит из атомов и молекул, т. е. частиц-корпускул; существование их также обнаружено во многих явлениях.

Излучение, как мы видели, во многих случаях следует рассматривать как газ фотонов, т. е. газ корпускул, а с другой стороны, существует множество интерференционных и дифракционных явлений, природа света в которых волновая.

Таким образом, можно утверждать, что материя в целом есть и вещество, и излучение, т. е. обладает и корпускулярными, и волновыми свойствами. Отсюда и следует корпускулярно-волновой дуализм материи. Отметим, что в классической физике (механике и электродинамике) рассматриваются два основных понятия: частицы (корпускулы) и волны, но оба они всегда относятся к разным физическим объектам.

Ситуация, с которой мы столкнулись, заключается в том, что оба понятия — корпускулы и волны — относятся к одному и тому же физическому объекту, например электрону или фотону. Сочетание этих понятий для одного и того же физического объекта противоречит классической физике. Их единство достигается в квантовой теории, которая приводит к последовательной механике атома.

## 4.2. ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКАЯ АНАЛОГИЯ

Соотношения между импульсом и волновым вектором и между энергией и частотой выражают глубокую аналогию, существующую между механикой и оптикой, точнее, геометрической оптикой. В механике основным понятием является материальная точка. В оптике ему соответствует понятие волнового пакета. Волновой пакет стягивается в светящуюся точку в предельном случае бесконечно малой длины волны света ( $\lambda \rightarrow 0$ ). В этом состоит содержание геометрической оптики. Кроме светящейся точки к основным понятиям геометрической оптики относится еще световой луч по аналогии с понятием траектории в механике.

Аналогии между траекторией и лучом соответствует аналогия между импульсом  $p$  в механике и волновым вектором  $k$  в оптике. Более того, существует аналогия между механическим принципом Мопертюи и оптическим принципом Ферма, которые позволяют единым методом определять форму траекторий частиц в механике и форму световых лучей в оптике. Согласно принципу Мопертюи, если частица обладает заданной энергией  $E$  и движется в силовом поле с потенциальной энергией  $U(r)$ , то для нахождения траектории частицы, проходящей через заданные точки  $A$  и  $B$ , необходимо найти кривую, вдоль которой минимален интеграл

$$J = \int_{(A)}^{(B)} \sqrt{E - U(r)} ds = \min,$$

где  $ds$  — элемент длины кривой.

Эта кривая и будет траекторией частицы, обладающей энергией  $E$  (траектория проходит через точки  $A$  и  $B$ ).

Можно показать, что требование минимума этого интеграла эквивалентно уравнению движения Ньютона

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}.$$

Здесь  $m$  — масса частицы, дифференциал времени  $dt$  определяется как  $ds/v$ ,  $v$  — скорость частицы:  $v = \sqrt{\frac{2}{m} [E - U(\mathbf{r})]}$ .

Вариационный принцип Ферма утверждает, что для луча света, проходящего через точки  $A$  и  $B$  в диспергирующей среде при заданной частоте  $\omega$ , минимален интеграл

$$J = \int_{(A)}^{(B)} \frac{ds}{v_{\varphi}},$$

где  $v_{\varphi}$  — фазовая скорость света в среде при заданной частоте  $\omega$ . Кривая, для которой интеграл минимален, и будет представлять собой луч света, проходящий через точки  $A$  и  $B$ .

Принцип Ферма утверждает, что луч света — это такая кривая, двигаясь вдоль которой свету нужно минимальное время, чтобы попасть из точки  $A$  в точку  $B$ . Так как частота света предполагается при этом заданной, то вместо фазовой скорости можно, очевидно, подставить в принцип Ферма длину волны света  $\lambda$ . Тогда  $ds/\lambda$  будет представлять собой число длин волн на участке кривой  $ds$ , поэтому принцип Ферма утверждает, что истинный луч отличается от любой другой кривой (проходящей через те же точки  $A$  и  $B$ ) тем, что на нем укладывается наименьшее число длин волн света.

Учитывая, что  $\sqrt{E - U} = p/\sqrt{2m}$  и  $\lambda = \frac{h}{p}$ , можно выразить принцип Мопертюи в виде требования

$$\int_{(A)}^{(B)} \frac{ds}{\lambda} = \min.$$

Если две однородные среды граничат между собой вдоль некоторой плоскости, то на этой плоскости происходит отражение и преломление волн. Из принципа Ферма о минимуме времени прохождения света немедленно вытекают законы отражения и преломления

$$\theta_1 = \theta'_1, \quad \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

где  $\theta_1$ ,  $\theta'_1$ ,  $\theta_2$  — углы падения, преломления и отражения,  $v_1$ ,  $v_2$  — фазовые скорости в обеих граничащих между собой средах (рис. 4.4).

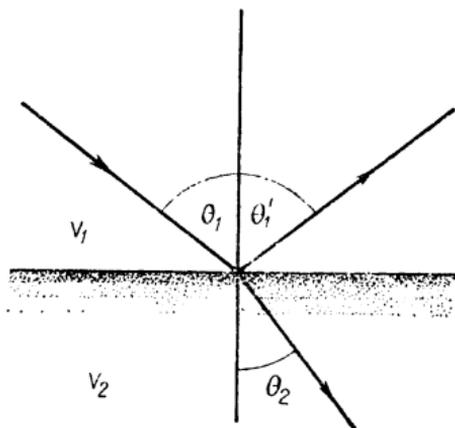


Рис. 4.4. Законы отражения и преломления света на границе раздела двух сред.

Но принцип Ферма справедлив и в общем случае неоднородной среды. Тогда преломление происходит в каждой точке среды. В этом случае фазовая скорость будет изменяться от точки к точке, т. е. будет функцией координат. Луч света при этом будет не прямолинейным, а более сложной кривой. Эта кривая аналогична сложной траектории частицы, движущейся в силовом поле  $U(r)$ , зависящем от координат. Поэтому можно проводить аналогию между потенциальной энергией в механике и фазовой скоростью или показателем преломления в оптике.

### 4.3. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ФОТОНОВ

Объединение корпускулярной и волновой картин материи в единое целое невозможно в рамках классической физики. Оно требует коренной ломки основных представлений классической механики о свойствах движения. Главным здесь является введение новой, несвойственной классической физике концепции — концепции вероятности в применении к элементарным процессам, которые не включают в себя каких-либо элементов случайности, поэтому согласно классической физике не должны приводить к вероятностным закономерностям. Выражаясь фигурально, можно сказать, что введением концепции вероятности без каких-либо случайных процессов, т. е. отказом от детерминизма классической механики, заплатила физика за корпускулярно-волновой дуализм.

Вероятность входит с самого начала как нечто основополагающее, фундаментальное. Чтобы объяснить эту ситуацию, начнем с изучения корпускулярно-волнового дуализма излучения, так как волновые свойства излучения наиболее просты и наиболее известны.

Следуя Дираку, проанализируем явления, связанные с поляризацией света. Пусть пучок света падает на кристалл турмалина, который обладает способностью пропускать свет только в том случае, если он поляризован в направлении, перпендикулярном оптической оси кристалла. В классической оптике известно, что если этот пучок поляризован перпендикулярно оптической оси, то он весь пройдет через кристалл, если же свет поляризован параллельно оси, то он вовсе не пройдет; наконец, если он поляризован под углом  $\alpha$  к оси, то пройдет лишь доля света, равная  $\sin^2 \alpha$ . Этот результат получается элементарно: нужно разложить электрическое поле пучка на две составляющие — параллельную и перпендикулярную оси кристалла. Если падающее поле линейно поляризовано и вектор поляризации направлен под углом  $\alpha$  к оси, то составляющая поля, перпендикулярная оси, будет пропорциональна  $\sin \alpha$ , и именно эта составляющая пройдет через кристалл. При этом интенсивность света будет пропорциональна  $\sin^2 \alpha$ .

Вопрос теперь состоит в том, как объяснить закон  $\sin^2 \alpha$  с точки зрения корпускулярной картины. Поскольку закон  $\sin^2 \alpha$  справедлив при любой интенсивности падающего пучка, то можно предположить, что падающий пучок света содержит всего один фотон. Фотон характеризуется определенным импульсом и энергией, а кроме того, еще и состоянием поляризации. Если свет поляризован под некоторым углом к оси кристалла турмалина, то следует считать, что вектор поляризации фотона направлен под таким же углом к оси.

Новым и удивительным законом, который вносит квантовая механика, является принцип суперпозиции. Он заключается в том, что если квантовый объект (фотон, электрон и т. д.) находится в некотором состоянии, то это состояние может быть представлено в виде суперпозиции других состояний, и наш объект может одновременно находиться в этих различных состояниях.

В рассматриваемом случае фотона, поляризованного под некоторым углом к оси, можно считать, что фотон находится одновременно в двух состояниях с различной поляризацией — параллельной и перпендикулярной оси кристалла. Пройти через кристалл фотон может только тогда, когда вектор его поляризации перпендикулярен оси кристалла, и в этом случае фотон целиком появится на обратной стороне кристалла.

Но может ли фотон находиться в двух состояниях поляризации? С точки зрения квантовой механики это явление может быть описано только путем использования понятия вероятности. При этом необходимо считать, что вероятность того, что фотон находится в состоянии поляризации, перпендикулярной оси, равна  $\sin^2 \alpha$ . Этой величине и будет пропорционален выход фотона через кристалл.

Понятие вероятности означает, что если проделать большое число тождественных опытов с фотоном и кристаллом турмалина, то фотон будет наблюдаться по другую сторону кристалла в числе опытов, составляющих долю  $\sin^2 \alpha$  общего числа опытов. Если возникает такая ситуация с вероятностью, то классический закон  $\sin^2 \alpha$  для пучков света, содержащих много фотонов, становится очевидным. Именно такие пучки рассматриваются в классической оптике.

Но как появилось понятие вероятности? Ведь никаких, казалось бы, случайных сил и воздействий кристалл турмалина не содержит. Согласно представлениям квантовой механики использование понятия вероятности является необходимым потому, что в самом процессе наблюдения содержится возмущающее действие на фотон, который должен сделать мгновенный скачок от частичного пребывания в каждом из состояний поляризации к пребыванию в одном из них целиком. Этот переход происходит из-за воздействия измеряющего прибора, а это воздействие не может быть контролируемо и не может быть сведено к нулю (как это предполагается в классической физике). Воздействие прибора на квантовый объект может быть описано только в том случае, если используется концепция вероятности.

Рассмотрим теперь интерференцию света с позиций корпускулярной картины. Для наблюдения интерференции пучок света пропускается через интерферометр, в результате чего он разделяется на две части (составляющие). Эти части затем накладываются одна на другую, интерферируют друг с другом.

Предположим, что исходный пучок содержит один фотон, но для наблюдения интерференции нам необходимы два пути прохождения света, поэтому следует предположить, что фотон одновременно принадлежит двум составляющим, на которые был первоначально разделен пучок. Здесь имеется в виду суперпозиция двух состояний фотона, связанных соответственно с составляющими, на которые был разложен пучок.

В оптике суперпозиция соответствует разложению исходной волновой функции пучка на две составляющие, соответствующие двум дочерним пучкам, а суперпозиция состояний движения — суперпозиции этих волновых функций.

Результатом измерения энергии одной из составляющих может быть либо нуль, либо энергия целого фотона. Это значит, что фотон при измерении должен внезапно перестать принадлежать одному из пучков и начать принадлежать целиком второму. Такая перемена объясняется тем возмущением в состоянии фотона, которое вносится при измерении энергии фотона.

Существенно отметить, что после такого измерения энергии фотона явление интерференции между обоими пучками уже не будет наблюдаться, так как посредством наблюдения мы заставили фотон избрать один из пучков. Другой же пучок перестает участвовать в эксперименте, т. е. после такого измерения рассматриваем уже не два, а один пучок света.

При наблюдении интерференционной картины возникает ситуация, когда фотон отчасти входит в одну и в другую составляющие пучка. Таким образом, каждый фотон интерферирует лишь с самим собой. Однако распределение фотона между двумя составляющими может быть определено только с помощью понятия вероятности, т. е. описано только статистически.

Влияние процесса измерения, при котором фотон вынужден перейти только к одной из составляющих пучка, вследствие чего исчезает интерференционная картина, может быть проиллюстрировано еще на примере дифракции фотона на решетке. Если имеется только один фотон, то дифракционная картина будет наблюдаться только в том случае, если фотон принадлежит всей решетке.

Попытаемся определить место столкновения фотона с решеткой. Допустим, что отдельные части решетки подвижны одна относительно другой, и установим, которая из них испытывает отдачу при ударе с фотоном. Естественно считать, что фотон попал именно в эту часть решетки. Такое опытное определение в действительности возможно, но неверно было бы считать, что теперь явление дифракции будет таким же, как в случае, когда части решетки жестко связаны между собой. Явление дифракции будет наблюдаться, но оно будет таким, как если бы существовала только затронутая фотоном часть решетки.

Отметим еще, что каждое состояние фотона связывается с соответствующей волновой функцией, которая фигурирует в оптике и электродинамике. Но связь между фотоном и волновой функцией может быть истолкована только статистически; именно волновая функция позволяет определять вероятности того, что фотон имеет тот или иной импульс, т. е. принадлежит той или другой составляющей, на которые был разделен первоначальный пучок света. К этому вопросу мы возвратимся в 4.4, а пока укажем еще раз, что введение понятия вероятности теснейшим образом связано с волновой функцией, или, выражаясь иначе, с некоторым волновым полем. В случае фотонов этим полем является электромагнитное поле Максвелла, а в случае электрона и других частиц вещества — материальная волна де Бройля.

#### **4.4. ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ОТ ДВУХ ЩЕЛЕЙ**

Объяснив явление интерференции света на основании корпускулярной картины, изучим теперь явление дифракции электронов, исходя из корпускулярной картины.

Рассмотрим простейший пример дифракции электронов от двух щелей 1 и 2 (рис. 4.5). Через щели могут проходить электроны из электронной пушки П. Электроны, проходя через щели 1 и 2, попадают на экран Э, где они регистрируются детектором, могущим передвигаться вдоль экрана. Если бы одна из щелей была закрыта, то распределение электронов на экране имело бы вид кривой  $p_1$  (закрыта щель 2) либо кривой  $p_2$  (закрыта щель 1).

Если бы была справедлива классическая механика, то при открытых обеих щелях мы получили бы распределение электронов вдоль экрана, которое определялось бы суммой распределений  $p_1$  и  $p_2$ . Но в действительности при открытых обеих щелях получаем распределение  $p_{12}$ , не совпадающее с суммой распределений  $p_1$  и  $p_2$ . Возникновение распределения  $p_{12} \neq p_1 + p_2$

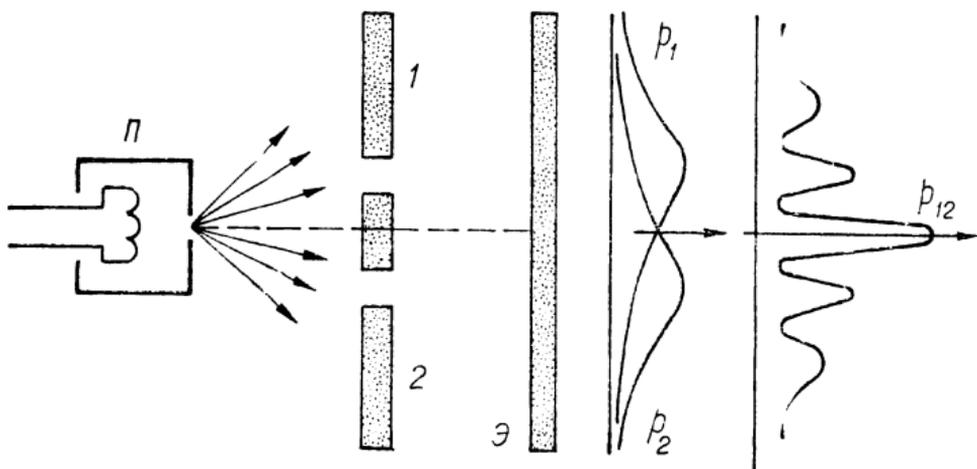


Рис. 4.5. Дифракция электронов от двух щелей.

представляет собой чисто квантовое явление. Оно обусловлено интерференцией связанных с электроном материальных волн, которые испытывают дифракцию от щелей 1 и 2.

Чтобы понять это явление, можно воспользоваться принципом Гюйгенса. При этом следует считать щели 1 и 2 источниками вторичных материальных волн, которые, распространяясь, достигают экрана и складываются в каждой его точке. Эти волны схематически можно записать в виде

$$\psi_1(r_1) = \psi_0 \frac{e^{i p r_1 / \hbar}}{r_1},$$

$$\psi_2(r_2) = \psi_0 \frac{e^{i p r_2 / \hbar}}{r_2},$$

где  $\psi_0$  — значение электронной волновой функции, исходящей из пушки на плоскости щелей,  $r_1, r_2$  — расстояния от щелей до точки наблюдения А.

Интенсивность распределения электронов в точке А экрана определяется квадратом модуля суммарной волновой функции в точке А:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2.$$

Иными словами,  $p_{12} = |\psi|^2$ . Если бы была открыта только щель 1, то распределение электронов определялось бы формулой

$\rho_1 = |\psi_1|^2$ , а если бы была открыта только щель 2, то формулой  $\rho_2 = |\psi_2|^2$ .

Видим, что  $\rho_{12} \neq \rho_1 + \rho_2$ . Действительно,

$$\rho_{12} = \rho_1 + \rho_2 + \psi_1 \psi_2^* + \psi_1^* \psi_2.$$

Таким образом,  $\rho_{12}$ , кроме суммы  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , содержит еще слагаемое  $2\text{Re}\psi_1\psi_2$ . Оно называется интерференционным и является следствием существования материальных волн. Наличие интерференционного слагаемого в  $\rho_{12}$  показывает, что мы не можем считать, что одни электроны проходят через щель 1, а другие — через щель 2. Напротив, каждый электрон проходит и через щель 1, и через щель 2. В этом проявляется квантовая природа электрона.

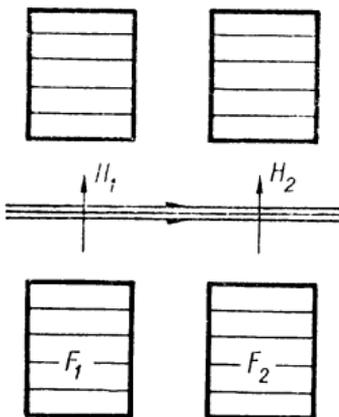


Рис. 4.6. Прохождение пучка атомов в магнитных полях  $H_1$  и  $H_2$  магнитов  $F_1$  и  $F_2$ .

Но можно ли сделать так, чтобы электроны проходили только через щель 1 или через щель 2, используя для этого специальные приборы, которые регистрируют прохождение электронов через щель 1 или через щель 2. В этом случае, который возможен, интерференционного слагаемого не будет, и мы интерпретируем эту ситуацию как влияние измеряющего прибора: вследствие его воздействия электрон вынужден избрать один из путей 1 или 2, а не принадлежать им обоим одновременно.

Интенсивность  $\rho = |\psi|^2$  материальной волны  $\psi$  определяет вероятность процесса или места нахождения частицы. Поэтому само материальное волновое поле  $\psi$  называют еще амплитудой вероятности.

Если событие может произойти несколькими взаимно исключающими способами (например, двумя), то амплитуда события (т. е. амплитуда вероятности этого события) будет равняться сумме амплитуд вероятностей каждого отдельного способа:  $\psi = \psi_1 + \psi_2$ . В этом случае вероятность события

$$\rho = |\psi|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \rho_{12},$$

где  $\rho_{12} = \psi_1 \psi_2^* + \psi_1^* \psi_2$  — интерференционное слагаемое.

Если, однако, ставится опыт, использующий некоторый прибор, который позволяет узнать, какой из взаимно исключающих способов осуществляется, то вероятность события будет равна сумме вероятностей каждого отдельного способа:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad \rho_1 = |\psi_1|^2, \quad \rho_2 = |\psi_2|^2,$$

т. е. в этом случае не будет наблюдаться интерференция волн или интерференция вероятностей. В частности, если имеется прибор, позволяющий следить, через какое отверстие прошел электрон, то интерференция наблюдаться не будет.

Воздействие прибора на процесс измерения проиллюстрируем еще на следующем примере.

Пусть  $F_1$  и  $F_2$  — два магнита, создающих магнитные поля  $H_1$  и  $H_2$ , через которые проходит пучок атомов (рис. 4.6). Под действием полей в атомах происходят переходы из одного состоя-

ния в другое. Амплитуды вероятностей этих переходов обозначим через  $\psi_{n \rightarrow m}$ ,  $\psi_{m \rightarrow l}$ , где  $m$ ,  $n$ ,  $l$  — обозначения отдельных состояний атома. Чтобы ответить, в каком из полей произошел переход, будем снабжать  $\psi$  сверху индексами 1, 2. Амплитуду перехода  $n \rightarrow l$ , происшедшего в обоих полях, обозначим через  $\psi_{n \rightarrow l}^{(12)}$ . Эта величина связана с амплитудами перехода  $\psi^{(1)}$  и  $\psi^{(2)}$  соотношением

$$\psi_{n \rightarrow l}^{(12)} = \sum_m \psi_{n \rightarrow m}^{(1)} \psi_{m \rightarrow l}^{(2)}.$$

Смысл этой формулы таков: в поле  $H_1$  атом должен перейти из состояния  $n$  в состояние  $m$ , а затем в поле  $H_2$  из состояния  $m$  в состояние  $l$ . Состояние  $m$  играет здесь роль промежуточного состояния, и по нему в этой формуле производится суммирование. Можно считать, что эта формула выражает закон композиции амплитуд вероятностей.

Определим вероятность  $\omega_{n \rightarrow l}^{(12)}$  перехода атома из состояния  $n$  в состояние  $l$ . Если не регистрируется состояние  $m$ , в котором находится атом, пройдя поле  $H_1$ , то вероятность

$$\omega_{n \rightarrow l}^{(12)} = |\psi_{n \rightarrow l}^{(12)}|^2.$$

Иная картина будет в том случае, если между полями  $H_1$  и  $H_2$  на атомы оказывается воздействие, позволяющее определить, в каком состоянии они находятся. Если при этом результат измерения не регистрируется, то вероятность найти атом в состоянии  $l$  после того, как он прошел поле  $H_2$ , будет такой:

$$\omega_{n \rightarrow l}^{(12)'} = \sum_m |\psi_{n \rightarrow m}^{(1)}|^2 |\psi_{m \rightarrow l}^{(2)}|^2.$$

Если точно устанавливается состояние  $m$  атома между полями  $H_1$  и  $H_2$ , то вероятность будет определяться только одним слагаемым ( $m$ ) в этом выражении.

Измерительный прибор всегда влияет на объект, который подвергается измерению. Этот эффект выполняется и в классической физике. Но в классической физике, увеличивая точность измерения, можно, тем не менее, считать, что воздействие прибора на объект всегда может быть сведено к нулю.

Иная картина наблюдается в квантовой физике: здесь воздействие прибора на квантовый объект принципиально не может быть сведено к нулю. Вследствие этого получаем возможность определять пределы применимости многих классических понятий, таких, например, как положение, скорость, импульс, траектория, момент импульса и т. д.

Под прибором в квантовой механике понимается классический объект, подчиняющийся всегда законам классической механики и взаимодействующий с квантовым объектом, например с атомом. Величины, относящиеся к атому, определяются при этом с помощью классического прибора — идеального устройства, данные которого в классической области могут быть установлены абсолютно точно.

Отметим, что для изучения квантовых объектов нам необходимы классические объекты, подчиняющиеся законам классической механики и классической электродинамики.

Таким образом, хотя мы и считаем, что классическая механика неприменима к атому, т. е. не может быть его динамикой, тем не менее свойства атома и величины, относящиеся к атому, определяем с помощью классических объектов — классических приборов. Это значит, что квантовая механика ни в коем случае не отрицает полностью, не отменяет классической механики, а напротив, нуждается в ней для своего обоснования.

Нам необходимо теперь объяснить роль прибора и выяснить, действительно ли имеются пределы влияния измеряющего прибора на квантовый объект. Ограничимся здесь рассмотрением только одного прибора — микроскопа, в котором создается сходящийся пучок световых лучей и который может быть использован для определения положения частицы, например электрона.

#### 4.5. ВОЛНОВОЙ ПАКЕТ

Начнем с рассмотрения простейшего вопроса о разрешающей силе микроскопа, т. е. каковы минимальные размеры предмета, который можно «видеть» с помощью микроскопа.

Сходящийся пучок лучей представляет собой некоторый волновой пакет, т. е. некоторую совокупность плоских монохроматических волн. Общее определение одномерного волнового пакета таково:

$$f(x, t) = \int A_k e^{i(kx - \omega t)} dk,$$

где  $A_k e^{i(kx - \omega t)}$  — составная часть, «кирпич» волнового пакета, представляющая собой плоскую монохроматическую волну с волновым числом (волновым вектором)  $k$  и частотой  $\omega$ ; частота считается заданной функцией  $k$ , т. е.  $\omega = \omega(k)$ . Интегрирование совершается по некоторому интервалу  $(k_0 - \Delta k/2; k_0 + \Delta k/2)$  волновых векторов, лежащих вблизи центрального волнового вектора  $k_0$ . Предполагается, что разброс волновых векторов  $\Delta k$  значительно меньше  $k_0$ . При этом условии в формуле для пакета  $f(x, t)$  можно выполнить интегрирование. Действительно, так как амплитуда  $A_k$  медленно изменяется с  $k$ , то волновой пакет можно переписать в виде

$$f(x, t) = A_0 \exp i(k_0 x - \omega_0 t) \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} \exp i[(k - k_0)x - (\omega - \omega_0)t] dk,$$

где  $\omega_0$  и  $A_0$  — значение частоты и амплитуды при  $k = k_0$ .

Полагая  $\omega - \omega_0 \simeq \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 (k - k_0)$  и вводя обозначения  $\xi = x - v_g t$ ,  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ , получаем

$$f(x, t) = A_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} e^{i(k - k_0)\xi} d(k - k_0).$$

Выполнив интегрирование, найдем

$$f(x, t) = A_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \Delta k \frac{\sin \xi \Delta k/2}{\xi \Delta k/2}.$$

Множитель  $A_0 e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$  определяет здесь плоскую волну со средним волновым вектором  $k_0$  и средней частотой  $\omega_0$ . Величина

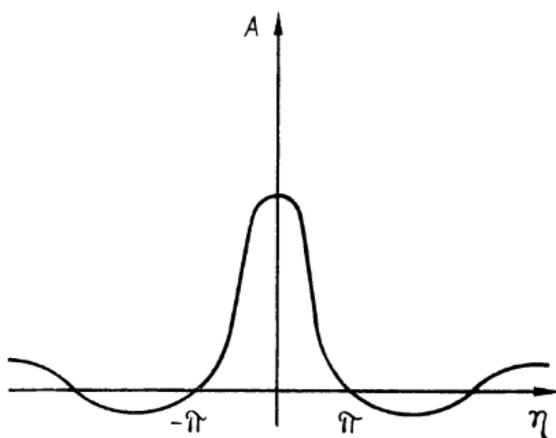
$$A(\xi) = A_0 \Delta k \frac{\sin \xi \Delta k / 2}{\xi \Delta k / 2}$$

определяет эффективную амплитуду волнового пакета в зависимости от  $x$  и  $t$ . Ее свойства мы и рассмотрим.

Прежде всего видим, что эта величина остается неизменной, если  $\xi = x - v_g t = \text{const}$ . Отсюда следует, что волновой пакет можно считать перемещающимся со скоростью

$$\frac{x}{t} = v_g.$$

Рис. 4.7. Зависимость эффективной амплитуды волнового пакета от переменной  $\eta = \frac{1}{2}(x - v_g t) \times \Delta k$  ( $\Delta k$  — интервал волновых векторов в волновом пакете,  $v_g$  — групповая скорость пакета).



Скорость  $v_g = d\omega/dk$  называется групповой скоростью. Таким образом, можно считать, что волновой пакет движется с групповой скоростью. Введем обозначение  $\eta = \xi \Delta k / 2$  и рассмотрим кривую, изображающую зависимость эффективной амплитуды от  $\eta$  (рис. 4.7). Видим, что эффективная область значений  $\eta$ , в которой эффективная амплитуда существенно отлична от нуля, равна по порядку величины

$$\Delta \eta \approx \pi.$$

Отсюда можно сделать важные заключения. Полагая  $t = \text{const}$ , находим  $\Delta x \Delta k \approx 2\pi$ , где  $\Delta x$  — эффективный размер пакета.

Видим, что эффективный размер пакета  $\Delta x$  обратно пропорционален разбросу волнового вектора  $\Delta k$ . Чем больше этот разброс, тем меньшую пространственную область занимает пакет и, наоборот, чем меньше разброс  $\Delta k$ , тем больше область, занимаемая пакетом. В пределе  $\Delta k = 0$ , соответствующем вырождению пакета в одну плоскую монохроматическую волну, размеры пакета, как и следовало ожидать, безграничны.

Рассмотрим зависимость эффективной амплитуды пакета от времени при  $x = \text{const}$ . Замечая, что при  $x = \text{const}$

$$\Delta \eta = \Delta t v_g \Delta k = \Delta t \Delta \omega,$$

получаем  $\Delta t \Delta \omega \sim 2\pi$ , где  $\Delta t$  — интервал времени, в течение которого пакет проходит точку  $x = \text{const}$ , т. е. существует в этой точке. Видим, что время жизни пакета в заданной точке обратно пропорционально частотному разбросу  $\Delta \omega$ .

Из соотношений, которые вытекают только из возможности разложения поля в интеграл Фурье, можно сделать важные физические выводы. Первый из них относится к разрешающей силе оптических приборов.

Пусть имеем сходящийся пучок световых лучей, крайним из которых соответствуют волновые векторы  $k_1$  и  $k_2$  (рис. 4.8). Проекции этих векторов на ось  $x$  определяются формулами

$$k_{2x} = -k \sin \frac{\alpha}{2}, \quad k_{1x} = k \sin \frac{\alpha}{2},$$

поэтому разброс проекции

$$\Delta k = 2k \sin \frac{\alpha}{2}$$

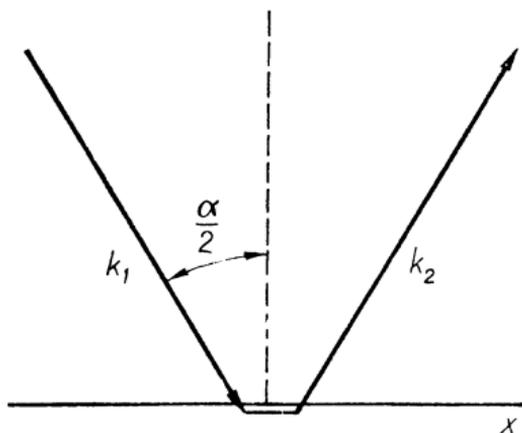


Рис. 4.8. Пучок света в микроскопе.

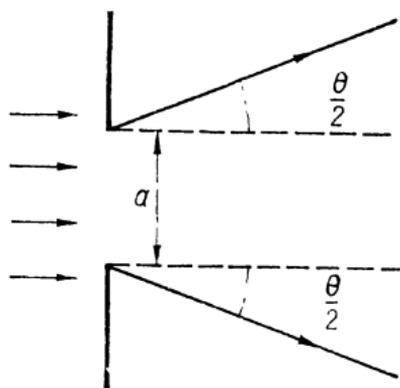


Рис. 4.9. Расходимость пучка света, проходящего через отверстие.

( $\alpha$  — угол апертуры). Обозначим через  $\Delta x$  размер светящейся области вдоль оси  $x$ . Тогда

$$\Delta x \Delta k = \Delta x 2k \sin \frac{\alpha}{2} \simeq 2\pi.$$

Отсюда следует, что  $\Delta x = 2\pi/2k \sin \frac{\alpha}{2} = \lambda/2 \sin \frac{\alpha}{2}$ , где  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$  — длина волны.

Видим, что размеры светящейся области порядка  $\lambda/2$ . Это значит, что разрешающая сила микроскопа (т. е. минимальные размеры предмета, которые можно наблюдать) определяется длиной волны и не может быть меньше  $\lambda/2$ .

Если рассматриваемый пучок света содержит только один фотон, импульс которого заключен между  $q_1 = \hbar k_1$  и  $q_2 = \hbar k_2$ , то локализация фотона невозможна в области пространства меньшей  $\lambda/2$ . При этом неизвестно, каким именно импульсом в интервале  $(q_1, q_2)$  обладает фотон, так как он одновременно находится в различных состояниях с различными  $q$  из интервала  $(q_1, q_2)$ .

В качестве второго примера рассмотрим ограниченный вдоль оси  $x$  пучок света (рис. 4.9). Пучок, пройдя через отверстие  $a$ , расходится. Чтобы найти расходимость, учтем, что  $\Delta k =$

$= 2k \sin \frac{\theta}{2} \approx k\theta$  ( $\theta$  — угол расходимости), поэтому  $\Delta k \Delta x \approx \approx ak\theta \approx 2\pi$ , откуда следует, что угол  $\theta$  имеет порядок  $\lambda/a$ .

Таким образом, расходимость пучка определяется отношением длины волны к поперечному размеру пучка. Плоскопараллельный ограниченный пучок соответствует предельному случаю  $\lambda = 0$ .

Чтобы проиллюстрировать соотношение  $\Delta\omega \Delta t \approx 2\pi$ , рассмотрим импульс напряжения или тока с временной протяженностью  $\tau$ . Интервалом частот  $\Delta\omega$ , который должен в нем содержаться, является  $\Delta\omega = 2\pi/\tau$ .

Мы рассмотрели одномерный волновой пакет. В случае трехмерных пакетов разбросы проекций волновых векторов  $\Delta k_x$ ,  $\Delta k_y$ ,  $\Delta k_z$  связаны с размерами пакета  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соотношениями

$$\Delta x \Delta k_x \sim 2\pi, \quad \Delta y \Delta k_y \sim 2\pi, \quad \Delta z \Delta k_z \sim 2\pi.$$

Разброс частот  $\Delta\omega$  связан со временем существования пакета в каком-либо месте соотношением  $\Delta t \Delta\omega \sim 2\pi$ .

#### 4.6. СООТНОШЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Изучив свойства волнового пакета, рассмотрим теперь применение создающего волновой пакет прибора (микроскопа) для измерения положения какой-либо атомной частицы, например электрона. Пусть электрон движется вдоль прямой  $x$  с заданной скоростью и заданным импульсом  $p$ . Требуется определить место его расположения вдоль оси  $x$ . Для этого освещаем его светом, образующим рассмотренный выше волновой пакет. Локализация электрона определяется величиной

$$\Delta x \approx \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\alpha}{2}}$$

и может быть сделана сколь угодно малой, если только применять свет достаточно малой длины волны.

Как уже отмечалось, при наблюдении микрообъекта со стороны прибора возникает возмущение, которое в принципе не может быть сведено к нулю. Посмотрим, в чем проявляется возмущение в рассматриваемой задаче.

Свет, очевидно, взаимодействует с электроном. Именно фотон, связанный с пучком света (считаем, что в пучке содержится только один фотон, чтобы взаимодействие света было минимальным), сталкивается с электроном и передает ему часть своего импульса. Иными словами, в результате столкновения фотона с электроном изменится импульс электрона, и мы уже не будем знать импульса электрона абсолютно точно, т. е. он не будет совпадать с исходной величиной  $p$ . Переданный фотоном электрону импульс  $\Delta q_x = \hbar \Delta k_x$ , но по закону сохранения импульса  $\Delta q_x$  равно изменению импульса электрона  $\Delta p_x$ , поэтому  $\Delta k_x = \frac{1}{\hbar} \Delta p_x$ . Подставляя это значение в соотношение  $\Delta k_x \Delta x \approx 2\pi$ , получаем

$$\Delta p_x \Delta x \approx 2\pi\hbar.$$

Это соотношение связывает точность локализации электрона  $\Delta x$  с возмущением импульса  $\Delta p_x$ , вызванным действием прибора.

Следовательно, используя наш прибор, можно одновременно определить положение и импульс электрона не точнее, чем это дается соотношением  $\Delta p_x \Delta x \simeq 2\pi\hbar$ . Это соотношение, называемое соотношением неопределенности Гейзенберга, показывает, что невозможно абсолютно точно определить положение электрона и его импульс. Одновременно это соотношение определяет пределы применимости понятий координаты и импульса в классической механике: с большей точностью, чем это дается соотношением неопределенности Гейзенберга, одновременное применение понятий координаты и импульса не имеет смысла.

Мы рассмотрели одномерное движение электрона. В случае трехмерного движения справедливы соотношения неопределенности Гейзенберга

$$\Delta x \Delta p_x \simeq 2\pi\hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \simeq 2\pi\hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \simeq 2\pi\hbar.$$

Видим, что только в предельном случае  $\hbar \rightarrow 0$  (классическая механика) исчезает взаимосвязь между определением координаты и соответствующей проекции импульса.

Таким образом, квантовая постоянная  $\hbar$  устанавливает предел в точности одновременного определения координаты и импульса, т. е. именно эта величина определяет предел несводимого к нулю воздействия прибора на микрообъект.

Отметим, что соотношения Гейзенберга справедливы не только в случае прибора, использующего свойства волнового пакета; они универсальны и не зависят от конструкции и свойств измеряющего прибора.

Обратимся теперь к соотношению  $\Delta\omega\Delta t \simeq 2\pi$ . Учитывая, что  $\hbar\omega$  представляет собой энергию фотона  $\epsilon$ , можно представить это соотношение в виде

$$\Delta\epsilon \Delta t \simeq 2\pi\hbar.$$

В этом соотношении  $\Delta\epsilon$  представляет собой неточность или неопределенность в энергии фотона, связанного с волновым пакетом,  $\Delta t$  — интервал времени, в течение которого фотон проходит определенную точку в пространстве. Иными словами, определить одновременно энергию фотона и момент времени, в который фотон занимает определенное положение, невозможно.

При взаимодействии фотона с электроном выполняется закон сохранения энергии. Поэтому для электрона справедливо аналогичное соотношение

$$\Delta E \Delta t \simeq 2\pi\hbar.$$

Это соотношение, называемое соотношением неопределенности Гейзенберга для энергии, означает, что для точного определения энергии, т. е. для достижения достаточно малого значения  $\Delta E$ , требуется достаточно большое время наблюдения  $\Delta t$ , а именно порядка  $2\pi\hbar/\Delta E$ . Если процесс измерения будет продолжаться в течение меньшего времени, то получим большую неточность в определении энергии.

Соотношение  $\Delta E \Delta t \simeq 2\pi\hbar$  имеет еще и другой аспект: энергетические состояния систем с коротким временем жизни не могут быть определены более точно, чем это допускается соотношением неопределенности для энергии. Именно, если время

жизни некоторого состояния равно  $\tau$ , то энергия состояния имеет смысл только с точностью

$$\Delta E \approx 2\pi\hbar/\tau.$$

Эта величина определяет так называемую ширину уровня, выражаемую формулой

$$\Gamma = \frac{2\pi\hbar}{\tau}.$$

Время жизни состояния равно  $1/\omega$ , где  $\omega$  — вероятность (отнесенная к единице времени) ухода системы из данного состояния, поэтому

$$\Gamma = 2\pi\hbar\omega.$$

Если существует ряд каналов распада системы, то  $\omega = \sum \omega_i$ , где  $\omega_i$  — вероятность распада по  $i$ -му каналу, поэтому

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i, \quad \Gamma_i = 2\pi\hbar\omega_i,$$

где  $\Gamma_i$  представляет собой частичную ширину уровня, обусловленную  $i$ -м способом распада.

Используя соотношение неопределенности, покажем, что электроны не могут существовать в атомных ядрах. Учитывая, что размеры ядра  $R \approx 10^{-13}$  см, согласно соотношению неопределенности находим неопределенность в импульсе электрона:  $\Delta p \approx 2\pi\hbar/R$ . Предполагая, что скорость электрона порядка скорости света, находим связанную с  $\Delta p$  неопределенность в кинетической энергии электрона:  $\Delta E = c\Delta p$ . Эта величина, однако, превосходит энергию связи, приходящуюся на одну частицу в ядре, равную по порядку величины  $\sim 8$  МэВ. Поэтому электрон не может находиться в ядре.

Иная ситуация возникает в случае атома. Размеры атома на 5 порядков больше размеров ядра, поэтому на столько же порядков меньше неопределенность в импульсе атомного электрона и соответственно в его кинетической энергии.

## 5.1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Вся материя в целом обладает корпускулярными и волновыми свойствами. Волновая природа материи проявляется, в частности, в дифракции электронов на кристалле подобно дифракции света. Мы видели, что длина связанной с частицей волны (волны де Бройля) обратно пропорциональна импульсу частицы:  $\lambda = h/p$ .

Волновое поле, как уже отмечалось, описывает статистические свойства отдельной микрочастицы, поведение которой требует введения концепции вероятности, хотя и нет никаких видимых элементов случайности, могущих влиять на поведение частицы. Таким образом, пока для нас волновое поле  $\psi$  связано с концепцией вероятности, но оно определяет также, как мы в дальнейшем убедимся, значение ряда механических величин, характеризующих движение частицы. В действительности связь между волновой и корпускулярной картинами более сложная, которая выясняется в так называемой квантовой теории поля. Эта проблема в данном пособии не рассматривается.

Основная задача, которая стоит перед нами, заключается в установлении общего закона изменения волновой функции  $\psi$  в пространстве и во времени, или закона движения волнового поля.

Исходим из того, что волновой процесс всегда описывается волновым уравнением

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v_{\phi}^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

в одномерном случае и уравнением

$$\Delta \psi - \frac{1}{v_{\phi}^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

в трехмерном. Здесь  $v_{\phi}$  — фазовая скорость волны,  $\Delta$  — лапласиан вида

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Если речь идет о фазовой скорости, то следует иметь в виду монохроматическую волну  $\psi$ , зависящую от времени как

$$\psi \sim e^{-i\omega t},$$

где  $\omega$  — частота волны, связанная с энергией частицы общим соотношением

$$\omega = \frac{E}{\hbar},$$

которое уже рассматривалось выше. Таким образом, основным соотношением является волновое уравнение

$$\Delta\psi + \frac{\omega^2}{v_{\text{ф}}^2} \psi = 0.$$

Заметим теперь, что

$$\frac{\omega^2}{v_{\text{ф}}^2} = \frac{4\pi^2}{T^2 v_{\text{ф}}^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda^2},$$

где  $T$  — период,  $\lambda$  — длина волны. Согласно закону сохранения энергии  $p^2/2m + U = E$ , где  $U$  — потенциальная энергия силового поля, в котором может находиться частица (поле предполагается не зависящим от времени). Отсюда можно заключить, что длина материальной волны частицы, находящейся в поле, определяется формулой

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E-U)}}$$

(в действительности эта формула справедлива, если потенциальная энергия не испытывает большого изменения на расстояниях порядка длины волны). Подставляя это выражение для  $\lambda$  в волновое уравнение, можно придать ему следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + U\psi = E\psi.$$

Это и есть известное уравнение Шредингера для определения волновой функции частицы, находящейся в заданном силовом поле  $U(r)$ . Уравнение это является краеугольным камнем квантовой механики.

В случае свободной частицы, обладающей определенным импульсом  $p$ , решением уравнения Шредингера является плоская волна  $\psi = Ae^{i/\hbar(pr-Et)}$ . Такого рода волновая функция рассматривалась в 4.4. Это решение находится в соответствии со статистической интерпретацией волновой функции и принципом неопределенности. Действительно, величина  $|\psi|^2$  интерпретируется нами как мера вероятности того, что частица в момент времени  $t$  находится в элементе объема  $dV$ . Эта величина в случае плоской волны равна  $|A|^2 dV$ , т. е. не зависит ни от координат, ни от времени; иными словами, все положения свободной частицы в пространстве равновероятны. С другой стороны, из принципа неопределенности  $\Delta p_x \Delta x \sim 2\pi \hbar$  следует, что при точном знании импульса ( $\Delta p_x = 0$ ) неопределенность в положении  $\Delta x$  равна бесконечности, т. е. все положения частицы равновероятны.

Рассмотрим простейший пример движения частицы в потенциальном поле, т. е. одномерную потенциальную яму с бесконечно высокими стенками (рис. 5.1). В интервале  $(0, a)$  потен-

циальная энергия  $U = 0$ , а вне этого интервала  $U = \infty$ . Внутри интервала  $(a, 0)$  уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi,$$

а на краях этого интервала (и вне его)  $\psi = 0$ . Решение уравнения, удовлетворяющее условию  $\psi(0) = 0$ , можно, очевидно, записать так:

$$\psi = A \sin kx, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

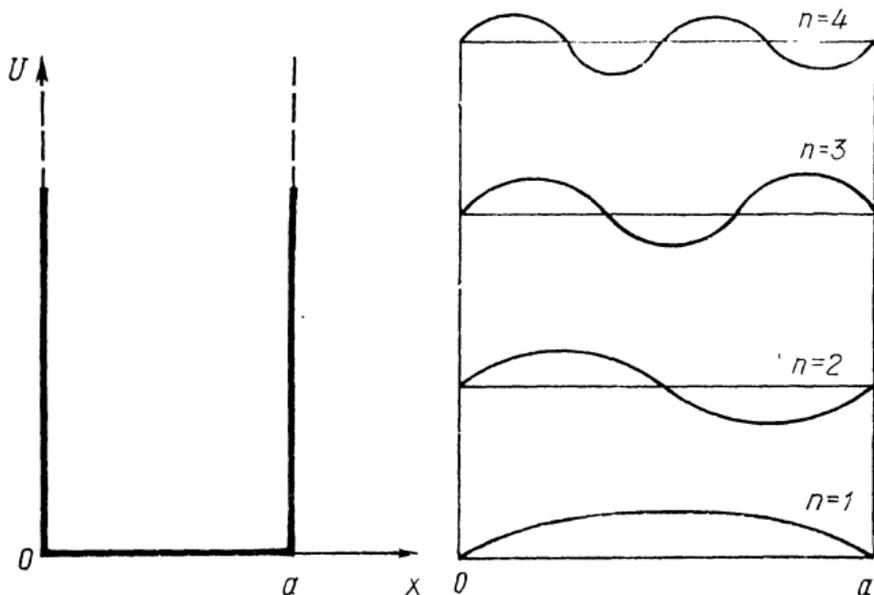


Рис. 5.1. Одномерная потенциальная яма с бесконечно высокими стенками.

Рис. 5.2. Волновые функции частицы, движущейся в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, для различных значений квантового числа  $n$ .

Чтобы удовлетворить условию  $\psi(a) = 0$ , следует, очевидно, положить

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

Отсюда

$$E \equiv E_n = \pi^2 \frac{\hbar^2}{2ma^2} n^2.$$

Соответствующая  $\psi$ -функция определяется формулой

$$\psi_n = A \sin \frac{\pi n x}{a}.$$

Получили, таким образом, энергетический спектр возможных значений энергии частицы, движущейся в потенциальной яме. Спектр этот является дискретным и обладает минимумом энергии

$$\min E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}.$$

Это значение энергии соответствует основному состоянию частицы.

Дискретными являются также возможные длины волн де Бройля

$$\lambda \equiv \lambda_n = \frac{2\pi}{k_n} = \frac{2a}{n}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Волновые функции в зависимости от квантового числа изображены на рис. 5.2.

Пользуясь терминологией волновой оптики (или теорией длинных линий в электротехнике), можно утверждать, что на интервале  $(0, a)$  получаем стоячую волну, причем на этом интервале укладывается  $n$  полуволин де Бройля. Точки  $x = 0$  и  $x = a$  всегда являются узловыми точками.

Возвратимся снова к уравнению Шредингера. Замечая, что

$$E\psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

можно переписать уравнение Шредингера в виде

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\mathbf{r}) \psi.$$

Это уравнение позволяет объяснить принцип суперпозиции, о котором речь шла в предыдущей главе. Если  $\psi_a$  и  $\psi_b$  — два решения этого уравнения, то  $\psi_c = \psi_a + \psi_b$  — также решение этого уравнения. Физически это соответствует тому, что электрон одновременно может находиться в состоянии  $\psi_a$ ,  $\psi_b$  и состоянии  $\psi_c = \psi_a + \psi_b$ .

В случае свободной частицы ( $U = 0$ ) произвольная суперпозиция плоских волн

$$\psi = \sum A_p e^{\frac{i}{\hbar}(p\mathbf{r} - Et)}$$

с заданной энергией  $E$  удовлетворяет, очевидно, уравнению Шредингера, если только  $p^2 = 2mE$ . Поэтому, если энергия электрона задана, то он может одновременно находиться в разных состояниях движения с одним и тем же квадратом импульса, но разными направлениями вектора импульса. Получаем, таким образом, волновой пакет состояний с разными направлениями  $\mathbf{p}$ , но одним и тем же  $p^2$ . Амплитуды  $A_p$  плоских волн, входящих в этот пакет, будут определять относительные вероятности состояний с разными импульсами.

## 5.2. ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЧАСТИЦ И ПЛОТНОСТЬ ПОТОКА ВЕРОЯТНОСТИ

Волновая функция  $\psi$ , удовлетворяющая уравнению Шредингера, представляет собой амплитуду вероятности локализации частицы в данном месте пространства в заданный момент времени. Это значит, что квадрат модуля этой величины, умноженный на элемент объема пространства  $dV$ , пропорционален вероятности нахождения частицы в этом элементе объема в заданный момент времени. Вероятность при этом понимается в обычном

смысле: если произведено большое число опытов с рассматриваемой частицей, находящейся каждый раз в одинаковых условиях, то отношение числа опытов, в которых частица будет обнаружена в элементе объема  $dV$ , к общему числу опытов будет определяться величиной  $|\psi|^2 dV$ .

Такой интерпретации величины  $\psi$  соответствует уравнение непрерывности, которое можно получить, используя уравнение Шредингера, содержащее временную производную от  $\psi$ . Используем для этого уравнение, комплексно-сопряженное с написанным:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* + U \psi^*.$$

Умножив это уравнение на  $\psi$ , а исходное уравнение на сопряженное  $\psi^*$ , образуем разность полученных выражений. Используя далее известную формулу векторного анализа

$$\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^* = \operatorname{div} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

и вводя обозначение

$$\rho = \psi \psi^*, \quad \mathbf{s} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*),$$

получаем соотношение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{s} = 0.$$

Это соотношение имеет ту же форму, что и известные уравнения непрерывности в гидродинамике и в электродинамике. Оно имеет аналогичный уравнениям непрерывности в гидродинамике и электродинамике смысл, а именно: можно интерпретировать  $\rho$  как плотность вероятности локализации частицы, а  $\mathbf{s}$  — как вектор плотности потока вероятности.

Проинтегрировав это уравнение непрерывности по некоторому объему  $V$  и используя теорему Гаусса, получим

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = - \int_S \mathbf{s} \cdot d\mathbf{S}.$$

В этом выражении интеграл по объему представляет собой вероятность нахождения частицы в момент времени  $t$  в объеме  $V$ , а производная по времени от этого выражения — поток вероятности через поверхность  $S$ , окружающую объем  $V$ .

Таким образом,  $\mathbf{s} \cdot d\mathbf{S}$  есть вероятность того, что частица в единицу времени пройдет через элемент поверхности  $dS$ .

Предположим, что волновая функция достаточно быстро убывает на больших расстояниях. Тогда при  $V \rightarrow \infty$  поверхностный интеграл обратится в нуль и получим соотношение

$\frac{d}{dt} \int |\psi|^2 dV = 0$ , иными словами, при достаточно быстром убывании волновой функции на бесконечности  $\int |\psi|^2 dV$  представляет собой константу, не зависящую от времени.

Уравнение Шредингера линейно по  $\psi$ , поэтому  $\psi$ -функцию можно определить только с точностью до постоянного множи-

теля. Видим, что при достаточно быстром убывании  $\psi$ -функции на нее может быть наложено условие  $\int |\psi|^2 dV = 1$ . Это условие называется условием нормировки.

Плоская волна, представляющая собой волновую функцию свободной частицы с заданным импульсом, не убывает с расстоянием, поэтому к этой функции записанное условие нормировки неприменимо. Если частица находится в ограниченном объеме  $V$ , то плоскую волну необходимо нормировать следующим образом:

$$\int_V |\psi|^2 dV = 1$$

— интеграл от квадрата модуля этой функции

по объему  $V$  (а не по бесконечному объему) равен единице.

Уравнение Шредингера относится к электрону или другой микрочастице и справедливо в нерелятивистской области, когда скорость частицы мала по сравнению со скоростью света. К фотону уравнение Шредингера неприменимо, так как в нем умалчивается предположение о том, что пространственная локализация частицы возможна с любой степенью точности, между тем как локализация фотона принципиально невозможна в области пространства, размеры которой меньше длины волны.

### 5.3. ОПЕРАТОРЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Возвратимся к уравнению Шредингера, не содержащему временной производной, и перепишем его в виде

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

где  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r})$ . Это выражение представляет собой

некоторый оператор, содержащий сумму дифференциального оператора Лапласа  $\Delta$  и некоторой функции координат  $U(\mathbf{r})$ . Этот оператор, как и произвольный оператор  $F$ , действуя на произвольную функцию  $f$ , переводит ее в некоторую другую функцию  $g$ . Специфика уравнения Шредингера заключается в том, что оператор  $\hat{H}$ , действующий на волновую функцию  $\psi$ , воспроизводит ее с точностью до численного множителя  $E$ . Ясно, что такая ситуация не может быть справедливой для произвольной функции  $\psi$  и произвольного числа  $E$ .

В математике принято считать, что в случае выполнения соотношения  $Ff = \lambda f$  величина  $\lambda$  представляет собой собственное значение оператора  $\hat{F}$ , относящееся к собственной функции  $f$  этого оператора.

Таким образом, уравнение Шредингера можно трактовать как уравнение для определения собственных значений и собственных функций оператора  $\hat{H}$ .

Величина  $E$  представляет собой возможное значение энергии частицы (электрона) в силовом поле  $U(\mathbf{r})$  и можно, следовательно, считать, что возможное значение энергии частицы суть собственные значения оператора  $\hat{H}$ . На этом основании оператор  $\hat{H}$  называется оператором энергии или гамильтонианом частицы.

Совокупность собственных значений оператора энергии образует спектр допустимых значений энергий частицы. В этом и заключается принцип квантования энергии частицы, движущейся в любом силовом поле. Этот принцип можно легко обоб-

щить на любую систему частиц. Волновая функция  $\psi$  представляет собой собственную функцию гамильтониана, относящуюся к собственному значению  $E$ .

Итак, физической величине — энергии сопоставляем некоторый оператор — гамильтониан  $\hat{H}$ , собственное значение которого интерпретируем как возможное значение энергии частицы. Такое сопоставление производится не только для энергии, но и для других физических величин: каждой физической величине сопоставляется математический оператор, совокупность собственных значений которого представляет собой спектр допустимых значений этой величины. Иными словами, результат измерения этой величины всегда будет совпадать с одним из собственных значений оператора, соответствующего рассматриваемой величине.

Математические операторы, сопоставляемые физическим величинам, являются линейными, т. е. если  $\hat{F}$  — оператор,  $f$  и  $g$  — произвольные функции, то  $\hat{F}(f + g) = \hat{F}f + \hat{F}g$ .

Дадим определение эрмитового оператора. Пусть  $f$  и  $g$  — некоторые функции переменных  $q$ . Тогда величина

$$(f, g) = \int f^* g dq$$

называется скалярным произведением функций  $f$  и  $g$  ( $f^*$  обозначает комплексно-сопряженную функцию, интегрирование производится по всем переменным  $q$ ). Оператор  $\hat{F}^+$  называется эрмитово сопряженным по отношению к оператору  $\hat{F}$ , если для любых функций  $f$  и  $g$  выполняется соотношение

$$(f, \hat{F}g) = (\hat{F}^+f, g).$$

Если  $\hat{F}^+ = \hat{F}$ , то оператор  $\hat{F}$  называется самосопряженным или эрмитовым. Собственные значения таких операторов вещественны. Действительно, пусть  $\hat{F}$  — эрмитов оператор,  $f_n$  — его собственная функция, относящаяся к собственному значению  $\lambda_n$ . Тогда

$$(f_n, \hat{F}f_n) = (f_n, \lambda_n f_n) = \lambda_n (f_n, f_n).$$

Самая левая часть этого равенства в силу эрмитовости  $\hat{F}$  равна

$$(\hat{F}f_n, f_n) = \lambda_n^* (f_n, f_n),$$

откуда и вытекает, что

$$\lambda_n = \lambda_n^*.$$

Собственные функции эрмитового оператора, относящиеся к разным его собственным значениям, ортогональны, т. е. их скалярное произведение равно нулю. Иными словами, если

$$\hat{F}f_n = \lambda_n f_n, \quad \hat{F}f_m = \lambda_m f_m \quad \text{и} \quad \lambda_n \neq \lambda_m,$$

то

$$(f_n, f_m) = 0.$$

Действительно, в силу эрмитовости  $F$

$$(f_m, \hat{F}f_n) = (\hat{F}f_m, f_n),$$

т. е.

$$\lambda_n (f_m, f_n) = \lambda_m^* (f_m, f_n),$$

а так как  $\lambda_m$  вещественно,  $\lambda_m \neq \lambda_n$ , то отсюда получаем требуемое равенство  $(f_m, f_n) = 0$ .

Если операторы имеют общие собственные функции, то они коммутируют между собой. Действительно, пусть  $\hat{F}_1 f = \lambda_1 f$ ,  $\hat{F}_2 f = \lambda_2 f$ . Тогда  $\hat{F}_2 \hat{F}_1 f = \lambda_1 \hat{F}_2 f = \lambda_1 \lambda_2 f$ ,  $\hat{F}_1 \hat{F}_2 f = \lambda_2 \hat{F}_1 f = \lambda_2 \lambda_1 f$ , т. е.  $\hat{F}_2 \hat{F}_1 f = \hat{F}_1 \hat{F}_2 f$ . Если это равенство выполняется для всех собственных функций, то  $\hat{F}_1 \hat{F}_2 = \hat{F}_2 \hat{F}_1$ .

Справедлива и обратная теорема: если операторы коммутируют между собой, т. е.  $\hat{F}_1 \hat{F}_2 = \hat{F}_2 \hat{F}_1$ , то их собственные функции одинаковы. Отсюда вытекает важный физический вывод: если операторы коммутируют между собой, то соответствующие им физические величины могут быть одновременно точно определены, т. е. измерены одновременно с любой степенью точности. В самом деле, если какая-либо квантовомеханическая система описывается волновой функцией  $\psi$  или, другими словами, находится в состоянии  $\psi$  и в этом состоянии величина  $\hat{F}$  имеет значение  $\lambda$ , то это значит, что  $\psi$  есть собственная функция оператора  $\hat{F}$ , относящаяся к собственному значению  $\lambda$ , т. е.

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi.$$

Но если оператор  $\hat{G}$  коммутирует с оператором  $\hat{F}$ :

$$\hat{G}\hat{F} = \hat{F}\hat{G},$$

то  $\psi$  также будет собственной функцией:

$$\hat{G}\psi = \mu\psi$$

и оператор  $\hat{G}$  будет иметь в состоянии  $\psi$  значение  $\mu$ . Это и означает, что операторы  $\hat{F}$  и  $\hat{G}$  имеют в состоянии  $\psi$  одновременно определенные значения.

Итак, коммутативность операторов есть критерий возможности одновременного сколь угодно точного измерения соответствующих величин. Если операторы не коммутируют между собой, то одновременное измерение соответствующих им величин с произвольной степенью точности невозможно.

## 5.4. ИМПУЛЬС

В предыдущем параграфе мы ввели оператор энергии частицы

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

Второе слагаемое здесь представляет собой потенциальную энергию частицы, и так как в уравнении Шредингера  $U$  умножается на  $\psi$ , то  $U(\mathbf{r})$  также есть некоторый оператор — оператор

умножения на функцию  $U(\mathbf{r})$ . Его можно рассматривать как оператор потенциальной энергии. Поэтому оператор

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

следует рассматривать как оператор кинетической энергии частицы. В классической механике кинетическая энергия определяется квадратом импульса частицы  $\mathbf{p}$ . Имея в виду необходимость соответствия между квантовой и классической механикой, следует считать, что оператор кинетической энергии только множителем  $1/2m$  может отличаться от оператора квадрата импульса частицы  $\mathbf{p}$ . Отсюда видно, что оператором импульса частицы в квантовой механике следует считать оператор

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla,$$

а соответственно операторами проекций этого импульса — операторы  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$ ,  $\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$ . Выражение для

оператора  $\hat{p}_x$  содержит три элемента  $i$ ,  $\hbar$ ,  $\partial/\partial x$ . Из них оператор дифференцирования  $\partial/\partial x$  определяет операцию смещения вдоль оси  $x$ , а из классической механики известно, что именно со сдвигом системы вдоль какого-либо направления связана проекция импульса на это направление. Известно также, что если такой сдвиг возможен, а это возможно в случае свободного пространства, то возникает закон сохранения импульса вдоль этого направления. Поэтому можно считать, что наличие в операторе импульса производной по координате вызвано самой сущностью понятия импульса. Множитель  $\hbar$ , входящий в оператор  $\mathbf{p}$ , обеспечивает правильную физическую размерность величины импульса  $\mathbf{p}$  и, наконец, множитель  $i$  обеспечивает эрмитовость оператора  $\hat{\mathbf{p}}$ , т. е. свойство, которым должен обладать любой оператор, соответствующий какой-либо физической величине. Действительно, согласно определению эрмитовости

$$(f, \hat{p}_x g) = (p_x^+ f, g) = (\hat{p}_x f, g),$$

а это равенство выполняется, если  $\hat{p}_x$  содержит множитель  $i$ .

Спектр собственных значений оператора  $\mathbf{p}$ , очевидно, непрерывен. Действительно, уравнение для собственных значений оператора импульса имеет вид

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \psi = \mathbf{p} \psi,$$

откуда следует, что собственными функциями оператора  $\hat{\mathbf{p}}$  являются плоские волны  $\psi = C e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}$  с произвольным вещественным значением  $\mathbf{p}$ . Вектор  $\mathbf{p}$  и есть собственное значение оператора импульса  $\hat{\mathbf{p}}$ .

Произвольная константа  $C$  в уравнении плоской волны, может быть выбрана разными способами. Если известно, что час-

тица находится в конечном объеме  $V$ , т. е. вне этого объема  $\psi = 0$ , то следует выбрать  $C = 1/\sqrt{V}$ .

Если объем  $V$  безграничен, то плоскую волну  $\psi_p$  следует нормировать согласно условию

$$\int \psi_{p'}^*(\mathbf{r}) \psi_p(\mathbf{r}) dV = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}),$$

где  $\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$  — трехмерная  $\delta$ -функция Дирака. Трехмерная  $\delta$ -функция есть произведение трех одномерных  $\delta$ -функций.

Основное свойство  $\delta$ -функции такое:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a).$$

Представим  $\delta$ -функцию в виде интеграла Фурье

$$\delta(a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixa} dx.$$

Используя это представление, можно записать плоскую волну для свободной частицы в бесконечном пространстве:

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r}}.$$

Это и есть  $\psi$ -функция, нормированная на  $\delta$ -функцию. Полезность такого рода нормировки связана с тем, что если  $\psi(\mathbf{r})$ -функция задана как некоторая функция пространственных координат, удовлетворяющая условию нормировки  $\int |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = 1$ , и можно перейти от этой функции к ее фурье-образу

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r}} d^3p, \quad d^3p = dp_x dp_y dp_z,$$

то фурье-образ  $\psi(\mathbf{p})$  определится формулой

$$\psi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r}} d^3r$$

и будет удовлетворять аналогичному условию нормировки  $\int |\psi(\mathbf{p})|^2 d^3p = 1$ , в чем просто убедиться, используя основное свойство  $\delta$ -функции

$$\int f(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) dV = f(0)$$

и определение  $\delta$ -функции в виде интеграла Фурье.

Использование фурье-преобразования имеет глубокий физический смысл. Именно, если частица находится в состоянии

$\psi(\mathbf{r})$ , т. е.  $\psi(\mathbf{r})$  есть амплитуда вероятности нахождения частицы в точке  $\mathbf{r}$ , так что

$$dW_{\mathbf{r}} = |\psi(\mathbf{r})|^2 dV$$

есть вероятность нахождения частицы в элементе объема  $dV$ , то фурье-образ  $\psi(\mathbf{p})$  согласно принципу суперпозиции будет представлять собой амплитуду вероятности того, что частица в состоянии  $\psi(\mathbf{r})$  обладает импульсом  $\mathbf{p}$ , иными словами, величина

$$dW_{\mathbf{p}} = |\psi(\mathbf{p})|^2 d^3p$$

будет вероятностью того, что импульс частицы находится в элементе объема  $d^3p$  пространства  $\mathbf{p}$ . При выбранной нами нормировке плоских волн вероятности нахождения частицы в элементах объема  $dV$  и  $d^3p$  удовлетворяют одинаковым условиям нормировки.

Проекция импульса  $\hat{p}_x$  и соответствующая координата  $\hat{x}$ , очевидно, не коммутируют между собой и удовлетворяют условию коммутации

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

где для координаты использовано операторное обозначение  $\hat{x}$ . Некоммутативность операторов  $\hat{p}_x$  и  $\hat{x}$  согласно результатам предыдущего параграфа означает невозможность одновременного определения координаты  $x$  и проекции импульса  $p_x$ . Действительно, согласно соотношению неопределенности  $\Delta x \Delta p \sim \sim 2\pi\hbar$ . Сравнение этого соотношения с условием коммутации для  $\hat{x}$  и  $\hat{p}_x$  показывает, что произведение неточностей  $\Delta x$  и  $\Delta p_x$  определяется величиной, входящей в правую часть условия коммутации для  $\hat{p}_x$  и  $\hat{x}$  или, другими словами, в перестановочное соотношение для  $\hat{p}_x$  и  $\hat{x}$ .

В более общей форме можно утверждать, что если три оператора  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  и  $\hat{C}$  удовлетворяют перестановочному соотношению

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \hat{C},$$

то неопределенности в определении величин  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  удовлетворяют соотношению неопределенности  $\Delta A \Delta B \sim 2\pi\hat{C}$ , где  $\hat{C}$  — некоторое собственное значение оператора. Поэтому произведение неточностей  $\Delta A \Delta B$  зависит от собственного значения оператора  $\hat{C}$ , входящего в перестановочное соотношение  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ .

Операторы различных проекций импульса (например,  $\hat{p}_x$  и  $\hat{p}_y$ ) коммутируют между собой, поэтому проекции импульса на разные оси можно определить одновременно. Оператор проекции импульса на какую-либо ось не коммутирует только с координатой вдоль этой оси, с координатами вдоль других осей этот оператор коммутирует, поэтому одновременно можно измерять  $p_x$  и  $y$  или  $p_z$  и  $z$ .

Если потенциальная энергия частицы такая, что она не изменяется при смещении частицы вдоль какого-либо направления, то проекция импульса вдоль этого направления коммутирует с потенциальной энергией, поэтому эти величины можно одновременно определить абсолютно точно. Легко видеть, что опе-

ратор импульса коммутирует с оператором кинетической энергии, поэтому эти величины также можно одновременно изменить.

Если потенциальная энергия не изменяется при смещении частицы вдоль некоторого направления, то оператор импульса коммутирует с гамильтонианом и можно одновременно изменить эту проекцию импульса и полную энергию частицы.

## 5.5. МОМЕНТ ИМПУЛЬСА

Определим теперь оператор момента импульса или просто момента в квантовой механике.

В классической механике момент  $\mathbf{M}$  определяется как

$$\mathbf{M} = [\mathbf{r}, \mathbf{p}].$$

В квантовой механике определение аналогично

$$\hat{\mathbf{M}} = [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}].$$

Оно отличается от классического лишь тем, что классические величины  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$  заменяются соответствующими операторами  $\hat{\mathbf{r}}$ ,  $\hat{\mathbf{p}}$ . Поэтому

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

В классической механике свойства момента импульса связаны с изотропией пространства, так же, как свойства импульса связаны с однородностью пространства. Напомним, что если механическая система допускает возможность вращения вокруг некоторой оси, например  $z$ , то выполняется закон сохранения величины  $M_z$ .

Для выяснения свойств оператора момента импульса естественно пользоваться не декартовыми координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , а сферическими  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ , связанными с декартовыми соотношениями  $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \theta$ . С помощью этих формул легко выразить  $\hat{\mathbf{M}}$  через  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ . Ясно, что проекция  $\hat{M}_z$  в сферических координатах не будет зависеть от  $r$ . Особенно просто выглядит проекция

$$\tilde{M}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Просто также для оператора  $\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$  получить выражение

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \hat{\Lambda}, \quad \hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Определим собственные значения  $M_z$  оператора  $\hat{M}_z$ . Обозначая собственную функцию оператора  $\hat{M}_z$  через  $\chi(\varphi)$ , получаем

$$\hat{M}_z \chi = M_z \chi,$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \chi}{\partial \varphi} = M_z \chi,$$

откуда

$$\chi(\varphi) = \text{const } e^{\frac{i}{\hbar} M_z \varphi}.$$

Функция  $\chi(\varphi)$  должна, очевидно, быть однозначной функцией  $\varphi$ , т. е. быть периодической относительно  $\varphi$  с периодом  $2\pi$ . Отсюда следует, что  $M_z = \hbar m$ , где  $m$  — целое число (положительное или отрицательное, включая нуль).

Таким образом, приходим к выводу, что проекция момента  $M_z$  может принимать только дискретные значения:

$$M_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Этот результат нам уже известен; он использовался в боровской теории атома водорода. Но там он фактически постулировался, а здесь получен из совершенно естественного требования об однозначности собственной функции оператора  $\hat{M}_z$ .

Обозначим максимальное значение  $M_z$  через  $\hbar l$ . Тогда  $m$  будет находиться в пределах  $-l \leq m \leq l$ . Можно считать, что существует  $2l + 1$  возможных значений  $M_z$ . Если бы была справедлива классическая механика, то этот результат означал бы, что вектор  $M$  может ориентироваться  $2l + 1$  способами по отношению к оси  $z$ . Здесь может показаться, что квантовая механика противоречива — ведь ось  $z$  можно выбрать произвольно, поэтому, казалось бы, если ее повернуть на бесконечно малый угол, то проекция  $M_z$  на смещенную ось будет также принимать только дискретные значения, что, очевидно, абсурдно. В действительности, однако, никакого противоречия нет, так как одновременное точное измерение проекций момента на разные оси невозможно. Это следует из того, что операторы проекций момента  $\hat{M}$  не коммутируют между собой. В самом деле, используя приведенные выражения для операторов проекций момента, легко установить перестановочное соотношение для операторов проекции момента:

$$\begin{aligned} \hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x &= i\hbar \hat{M}_z, \\ \hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_y &= i\hbar \hat{M}_x, \\ \hat{M}_z \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}_z &= i\hbar \hat{M}_y. \end{aligned}$$

В частности, отсюда следует, что неточность в одновременном определении  $M_x$ ,  $M_y$  удовлетворяет соотношению неопределенности

$$\Delta M_x \Delta M_y \sim 2\pi \hbar m$$

(здесь использован тот факт, что собственное значение  $M_z = \hbar m$ ). Таким образом, только в том случае, когда  $m = 0$ , измерения  $M_x$  и  $M_y$  становятся независимыми.

Легко убедиться, что квадрат момента  $\hat{M}^2$  коммутирует с каждой из проекций момента:

$$\hat{M}^2 \hat{M}_i - \hat{M}_i \hat{M}^2 = 0, \quad i_x = x, y, z.$$

Таким образом, одновременно могут быть определены абсолютно точно  $\hat{M}^2$  и одна из проекций  $\hat{M}$ , например  $M_z$  (но при этом две другие проекции уже не могут быть точно определены).

Выясним, чему равен квадрат момента. Нам известно, что максимальная проекция  $M_z = \hbar l$ . Отсюда, казалось бы, следует, что квадрат момента должен равняться  $\hbar^2 l^2$ ; такой вывод был бы справедлив в классической механике, так как максимальное значение проекции вектора равно модулю самого вектора. В квантовой механике, однако, этот вывод несправедлив; квадрат момента равен не  $\hbar^2 l^2$ , а  $\hbar^2 l(l+1)$ . Это следует из того, что собственными функциями квадрата момента являются так называемые шаровые функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , удовлетворяющие уравнению

$$\hat{M}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Явного выражения для всех шаровых функций здесь не приводим. Отметим лишь, что эти функции удовлетворяют уравнению

$$\hat{\Delta} Y_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где  $\hat{\Delta}$  — угловая часть оператора Лапласа

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \hat{\Delta}, \quad \hat{\Delta} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Шаровые функции нормированы согласно условию

$$\int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\omega = 1.$$

Здесь  $d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  — элемент телесного угла. Условие ортонормированности шаровых функций имеет вид

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{l''m''}(\theta, \varphi) d\omega = \delta_{l'l''} \delta_{m'm''}.$$

Шаровые функции представляют собой полный набор ортонормированных функций, так что произвольная функция  $F(\theta, \varphi)$  может быть представлена в виде суперпозиции шаровых функций:

$$F(\theta, \varphi) = \sum_{l, m} C_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad C_{lm} = \int F(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta, \varphi) d\omega.$$

Несколько первых шаровых функций определяются формулами

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right).$$

Числа  $l$  и  $m$  называются азимутальным и магнитным квантовыми числами ( $|m| \leq l$ ).

Рассмотрим еще вопрос о сложении моментов. Если  $M_1$  и  $M_2$  — моменты двух частиц (или систем), то оператор момента их совокупности  $\hat{M}$  равен сумме операторов  $\hat{M}_1$  и  $\hat{M}_2$ , т. е.

$$\hat{M} = \hat{M}_1 + \hat{M}_2,$$

поэтому суммарное магнитное квантовое число  $m$  равно сумме магнитных квантовых чисел  $m_1$  и  $m_2$  обеих частиц:

$$m = m_1 + m_2.$$

Числа  $m_1$  и  $m_2$  находятся в пределах  $-l_1 \leq m_1 \leq l_1$ ,  $-l_2 \leq m_2 \leq l_2$ . Поэтому  $-l \leq m \leq l$ , где суммарное азимутальное квантовое число  $l$  само по себе заключено в пределах

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2.$$

Эти соотношения соответствуют резонансной взаимной ориентации векторов моментов  $M_1$  и  $M_2$ . Наибольшие возможные значения  $l$  соответствуют параллельной ориентации  $M_1$  и  $M_2$ , а наименьшее — антипараллельной ориентации  $M_1$  и  $M_2$ . Возможные значения  $l$  различаются единицей и заключены в указанных пределах. Если, например,  $l_1 = l_2 = 1$ , то возможные значения  $l = 0, 1, 2$ .

## 5.6. МАТРИЦЫ

Каждой физической величине в квантовой механике сопоставляется некоторый эрмитов оператор. Но оператору в свою очередь можно сопоставить некоторую матрицу. Такое сопоставление производится следующим образом. Пусть  $\psi_m = \psi_n(\mathbf{r}, t)$  — совокупность собственных функций гамильтониана  $H$ :

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n.$$

Тогда матрица  $F_{nm}$ , соответствующая оператору  $\hat{F}$ , определяется как

$$F_{nm} = \int \psi_n^* \hat{F}\psi_m dV.$$

В силу эрмитовости оператора  $\hat{F}$

$$(\psi_n, \hat{F}\psi_m) = (\hat{F}\psi_n, \psi_m).$$

Отсюда легко заключить, что

$$F_{mn} = F_{nm}^*$$

т. е. матрица  $F_{nm}$  является эрмитовой.

Особенно просто выглядит матрица  $H_{nm}$ , соответствующая гамильтониану  $\hat{H}$ :

$$H_{nm} = \int \psi_n^* \hat{H}\psi_m dV,$$

откуда в силу ортонормированности собственных функций

$$H_{nm} = E_n\delta_{nm}.$$

Таким образом, матрица, соответствующая гамильтониану, является диагональной, причем на ее диагонали стоят собственные значения энергии  $E_n$ .

Покажем, что нахождение собственных значений какой-либо физической величины сводится к диагонализации соответствующей ей матрицы. Действительно, если  $\lambda$  — собственное значение

некоторой физической величины, которой соответствует оператор  $\hat{F}$ , то

$$\hat{F}\varphi = \lambda\varphi,$$

где  $\varphi$  — собственная функция  $\hat{F}$ , соответствующая собственному значению  $\lambda$ . Разложим  $\varphi$  по полной системе ортонормированных собственных функций  $\psi$  гамильтониана  $\hat{H}$ :

$$\varphi = \sum_m C_m \psi_m.$$

Здесь  $C_m = \int \psi_m^* \varphi dq$  ( $q$  — совокупность переменных, от которых зависят функции  $\psi$ ). Подставляя это выражение в уравнение, содержащее  $\lambda$ , получаем

$$\sum_m C_m \hat{F} \psi_m = \lambda \sum_m C_m \psi_m.$$

Умножим это равенство на  $\psi_n^*$  и проинтегрируем по  $q$ :

$$\sum_m F_{nm} C_m = \lambda \sum_m C_m \delta_{nm},$$

где

$$F_{nm} = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_m dq.$$

Эта величина представляет собой матричный элемент оператора  $\hat{F}$ . Мы получили однородную систему линейных уравнений для величин  $C_m$ . Чтобы эта система имела нетривиальное решение, ее детерминант должен равняться нулю:

$$\| F_{nm} - \lambda \delta_{nm} \| = 0.$$

Таким образом, возможные значения  $\lambda$ , величины  $F$  представляют собой корни полученного уравнения (оно называется секулярным). Корни эти будут вещественными в силу эрмитовости матрицы  $F_{nm}$ . Так как волновые функции  $\psi_n$  зависят от времени:  $\psi_n = e^{-i/\hbar E_n t} \psi_n(\mathbf{r})$ , то матричные элементы  $F_{nm}$  также будут функциями времени, хотя оператор  $\hat{F}$  явно время может и не содержать. В этом случае, очевидно,

$$F_{nm} = e^{i\omega_{nm}t} \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \hat{F} \psi_m(\mathbf{r}) dV; \quad \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar},$$

откуда

$$\dot{F}_{nm} = i\omega_{nm} F_{nm}.$$

Это выражение можно связать с матричным элементом коммутатора  $[\hat{H}, \hat{F}] \equiv \hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H}$  гамильтониана  $\hat{H}$  и оператора  $\hat{F}$ . Используем для этого правило умножения матриц и вычислим матричный элемент этого коммутатора:

$$[\hat{H}, \hat{F}]_{nm} = H_{nl} F_{lm} - F_{nl} H_{lm}$$

(производится суммирование по  $l$ ). Так как  $H_{nm} = E_n \delta_{nm}$ , то

$$[\hat{H}, \hat{F}]_{nm} = (E_n - E_m) F_{nm}.$$

Таким образом, приходим к формуле

$$\dot{F}_{nm} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}]_{nm}.$$

Эту формулу можно использовать для определения нового оператора  $\hat{F}$ , представляющего собой оператор производной по времени от исходного оператора  $\hat{F}$ . Равенство матричных элементов операторов означает равенство самих операторов. Отсюда и вытекает определение оператора

$$\hat{F} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}].$$

Эта формула относится к тому случаю, когда оператор  $\hat{F}$  не зависит явно от времени. Когда такая зависимость существует, в правой части записанного равенства необходимо добавить слагаемое  $\frac{\partial}{\partial t} \hat{F}$ .

Заметим, что если какой-либо оператор  $\hat{F}$  коммутирует с гамильтонианом,  $[\hat{H}, \hat{F}] = 0$ , то он не изменяется во времени:  $\dot{\hat{F}} = 0$ , т. е. оператор  $\hat{F}$  представляет собой интеграл движения. Это находится в соответствии с физической интерпретацией коммутруемости операторов — условия возможности одновременного существования соответствующих им определенных значений.

Важность формулы, определяющей  $\dot{\hat{F}}$ , заключается в том, что она позволяет находить операторы физических величин, представляющих собой производные по времени от других физических величин. Например, используя эту формулу, можно определить операторы, соответствующие скорости и ускорению частицы.

Определим оператор скорости  $\hat{v}$ . Ясно, что

$$\hat{v} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{r}].$$

Так как  $[\hat{H}, \hat{r}] = \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{r} \right]$  и  $\hat{r}_i \hat{r}_k - \hat{r}_k \hat{r}_i = \frac{\hbar}{i} \delta_{ik}$ , то

$$\begin{aligned} \hat{v}_k &= \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2m} [\hat{p}^2, \hat{r}_k] = \frac{i}{2m\hbar} [\hat{p}_l \hat{p}_l, \hat{r}_k] = \\ &= \frac{i}{2m\hbar} \left( \hat{p}_l \hat{r}_k \hat{p}_l - \hat{r}_k \hat{p}_l \hat{p}_l + \frac{\hbar}{i} \hat{p}_k \right). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\hat{v} = \frac{\hat{p}}{m}.$$

Видим, что оператор скорости частицы равен оператору импульса частицы, разделенному на ее массу. Формула эта имеет такой же вид, как соответствующая формула классической механики. Но мы не могли в квантовой механике сразу записать эту формулу, так как первичными понятиями в квантовой механике являются координаты и импульс, а не скорость. Иными словами,

выражение для оператора в квантовой механике должно быть выведено заново.

Определим теперь оператор, соответствующий производной по времени от импульса частицы. Этот оператор выражается общей формулой

$$\dot{\hat{p}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}],$$

а так как импульс коммутирует с кинетической энергией, то

$$\dot{\hat{p}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{U}, \hat{p}].$$

Ясно, что

$$[\hat{U}, \hat{p}] \equiv \hat{U}\hat{p} - \hat{p}\hat{U} = -\frac{\hbar}{i} \nabla \hat{U},$$

поэтому

$$\dot{\hat{p}} = -\nabla \hat{U}.$$

Эта формула определяет оператор, соответствующий производной по времени от импульса.

Учитывая, что  $\hat{v} = \hat{p}/m$ , можно определить оператор, соответствующий ускорению частицы:

$$\dot{\hat{v}} = \frac{\dot{\hat{p}}}{m}.$$

Видим, что оператор ускорения частицы равен оператору скорости (т. е. оператору производной по времени) импульса, разделенному на ее массу  $m$ . Поэтому формулу для оператора скорости импульса можно представить в виде

$$m\dot{\hat{v}} = -\nabla \hat{U}.$$

В классической механике взятая с обратным знаком производная от потенциальной энергии по координате представляет собой силу, действующую на частицу. Согласно второму закону Ньютона сила равна произведению массы на ускорение. Ясно, что в квантовой механике справедлив аналогичный закон, в который, однако, вместо классических величин входят соответствующие операторы (этот закон был впервые установлен Эренфестом).

Квантовая механика, в которой физическим величинам сопоставляются некоторые матрицы, получила в истории науки название матричной механики. Она была открыта Гейзенбергом до уравнения Шредингера.

Вначале существовали независимо две механики — матричная механика Гейзенберга и волновая механика Шредингера, но в дальнейшем была показана эквивалентность обеих форм квантовой механики, т. е. волновой механики и матричной механики. Уравнения, которым удовлетворяют матрицы в матричной механике, формально имеют такой же вид, как уравнения классической механики. Например, уравнение для оператора или матрицы ускорения имеет такой же вид, как и уравнение движения Ньютона. Но так как здесь имеются в виду матрицы,

а не обычные числа, то необходимо задать алгебру матриц, т. е. перестановочные соотношения, которым они удовлетворяют.

Рассмотрим в качестве примера решение задачи об осцилляторе в матричной механике. Функция Гамильтона осциллятора в классической механике имеет вид

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2)$$

(масса считается равной единице). Такое же выражение справедливо в матричной механике, но при этом входящие в него величины, т. е. импульс  $p$  и координата  $q$ , суть матрицы. Чтобы выражение для  $\hat{H}$  имело смысл, необходимо задать перестановочное соотношение для матриц координаты  $\hat{q}$  и импульса  $\hat{p}$ . Оно имеет известный нам вид

$$\hat{p}\hat{q} - \hat{q}\hat{p} = \frac{\hbar}{i}.$$

Задача заключается в том, чтобы диагонализировать матрицу  $\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{p}^2 + \omega^2 \hat{q}^2)$ , если матрицы  $\hat{p}$  и  $\hat{q}$  удовлетворяют записанному перестановочному соотношению.

Введем вместо  $\hat{p}$  и  $\hat{q}$  новые переменные

$$c = \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega}} (\hat{p} - i\omega\hat{q}), \quad c^+ = -\frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega}} (\hat{p} + i\omega\hat{q}).$$

Тогда гамильтониан  $\hat{H}$  примет вид

$$\hat{H} = \left( c^+c + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega.$$

Легко видеть, что операторы  $c^+$  и  $c$  удовлетворяют перестановочному соотношению

$$cc^+ - c^+c = 1.$$

Задача, таким образом, сводится к нахождению собственных значений оператора  $c^+c$ , если  $cc^+ - c^+c = 1$ .

Покажем, что собственными значениями оператора  $c^+c$  будут целые положительные числа. Убедимся сначала, что собственные значения  $c^+c$  не отрицательны. Действительно, пусть  $\Phi$  — собственная функция оператора  $c^+c$ , принадлежащая собственному значению  $n$ :

$$(c^+c)\Phi = n\Phi.$$

Считая, что  $(\Phi, \Phi) = 1$ , получаем

$$n = (c^+c \Phi, \Phi).$$

А так как  $c^+$  — оператор, эрмитово сопряженный с оператором  $c$ , то

$$n = (c\Phi, c\Phi),$$

но эта величина не может быть отрицательной.

Легко видеть, что функция  $\Phi' = c\Phi$  также представляет собой собственную функцию оператора  $c^+c$ , принадлежащую собственному значению  $n - 1$ :

$$c^+c\Phi' = c^+cc\Phi = (cc^+ - 1)c\Phi = (n - 1)\Phi'.$$

Таким же образом можно доказать, что собственными значениями оператора  $c^+c$  будут числа  $n - 2$ ,  $n - 3$  и т. д. Такой ряд должен, однако, оборваться, так как  $n$  не может быть отрицательным. Таким образом, число  $n$  должно быть целым. Поступая аналогично и вводя функцию  $\Phi' = c^+ \Phi$ , можно убедиться, что она будет собственной функцией оператора  $c^+c$ , принадлежащей собственному значению  $n + 1$ . Итак, все целые положительные числа являются собственными значениями оператора  $c^+c$ . Отсюда видно, что собственные значения гамильтониана  $\hat{H}$  осциллятора равны  $\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ .

Этот результат отличается на величину  $\frac{1}{2} \hbar\omega$  от результата теории Планка и Бора. Так как спектр черного излучения определяется разностью двух собственных значений гамильтониана, то наличие этой величины не влияет на форму функции спектральной плотности черного излучения. Значение  $\frac{1}{2} \hbar\omega$  равно наименьшему возможному значению энергии квантового осциллятора и называется нулевой энергией колебаний.

## 5.7. СПИН

Момент импульса, который мы изучали в 5.5, обращается в нуль в случае неподвижной частицы. Между тем и неподвижная частица может обладать моментом — вращательным моментом без какого-либо вращения частицы. Этот момент называется спиновым или просто спином. Введение его вызвано законом сохранения момента — одним из фундаментальных законов сохранения природы: без спина закон бы этот нарушался.

Но в существовании спина электрона можно убедиться непосредственно с помощью опыта, выполненного впервые Штерном и Герлахом.

Чтобы разъяснить идею опыта, напомним предварительно, что движущийся электрический заряд, с одной стороны, создает магнитное поле, а с другой — сам подвержен действию магнитного поля. Статическое магнитное поле, создаваемое зарядом, совершающим финитное движение, определяется магнитным моментом

$$\mu = \frac{e}{2c} [\mathbf{r}, \mathbf{v}],$$

где  $\mathbf{v}$  — скорость,  $e$  — заряд частицы. Так как механический момент частицы

$$\mathbf{M} = [\mathbf{r}, \mathbf{p}],$$

то магнитный момент может быть выражен через механический:

$$\mu = \frac{e}{2mc} \mathbf{M}.$$

Если магнитный момент находится во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$ , то он будет обладать потенциальной энергией  $U = -\mu \mathbf{H}$ . Действие внешнего поля на магнитный момент двойков:

во-первых, оно создает вращательный момент  $\mathbf{N} = [\mu\mathbf{H}]$ , во-вторых, в случае пространственно неоднородного поля вызывает поступательное движение момента под действием силы

$$\mathbf{l} = (\mu\nabla)\mathbf{H}.$$

Если поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$  и величина его зависит от  $z$ , то сила также будет направлена вдоль оси  $z$  и будет равна

$$l_z = \mu_z \frac{\partial H}{\partial z}.$$

До сих пор нами использовалась классическая картина, и все величины, о которых шла речь, были обычными числами. Теперь перейдем к квантовой теории. При этом необходимо заменить обычные числа (так называемые  $S$ -числа) соответствующими квантовомеханическими операторами (или  $q$ -числами). Основное соотношение, связывающее магнитный и механический моменты, принимает вид

$$\hat{\mu} = \frac{e\hbar}{2m_e c} \hat{\mathbf{L}} \equiv \mu_B \hat{\mathbf{L}},$$

где квантовомеханический оператор  $\hat{\mathbf{L}}$  только множителем  $\hbar$  отличается от оператора момента импульса,  $\hat{\mathbf{M}} = \hbar\hat{\mathbf{L}}$  и

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}.$$

Эта величина называется магнетоном Бора. Она равна  $9,274078 \times 10^{-24}$  Дж  $\cdot$  Тл $^{-1}$  ( $0,927407 \cdot 10^{-20}$  эрг/Гс).

Собственное значение оператора проекции  $\hat{M}_z$  равно, как известно,

$$M_z = \hbar m, \quad m = -l, -l + 1, \dots, l.$$

Поэтому проекция силы  $f_z$ , действующей в неоднородном магнитном поле на магнитный момент, определяется формулой

$$f_z = \mu_B m \frac{\partial H_z}{\partial z}.$$

Обратим внимание на то, что эта сила имеет дискретные значения, причем число значений равно числу возможных значений магнитного квантового числа  $m$ , т. е. равно  $2l + 1$ .

Возвратимся теперь к опыту Штерна и Герлаха. В этом опыте пучок нейтральных атомов водорода пропускался через неоднородное магнитное поле  $H_z$  (рис. 5.3). Это поле действует в основном только на электроны атомов водорода. Если азимутальное квантовое число электрона равно  $l$  (считаем, что момент равен  $l$ ), то вследствие зависимости силы  $f_z$  от  $m$  пучок атомов, пройдя через поле  $H_z$ , должен расщепиться на  $2l + 1$  пучков, которые и оставят свои следы на экране  $\mathcal{E}$ .

Таким образом, возникает простой метод определения числа  $l$  по числу расщепленных пучков атомов.

В случае атомов водорода предполагалось, что никакого расщепления пучка не произойдет, так как момент импульса электрона в основном состоянии атома водорода равен нулю:  $l = 0$  (так называемое  $S$ -состояние). Но в действительности расщепление имело место, причем расщепление на два пучка. Это соот-

ветствовало значению орбитального квантового числа  $\frac{1}{2}$ . Между тем известно, что  $l$  может принимать только целочисленные значения (включая нуль).

Ситуация эта находит объяснение в том, что электрон сам по себе независимо от состояния его движения, в частности в состоянии покоя, обладает собственным механическим моментом, причем проекции его на ось  $z$  могут принимать только два значения  $\frac{1}{2}\hbar$  и  $-\frac{1}{2}\hbar$ . Этот собственный механический момент называют спином.

Оператор его обозначим через  $\hbar\hat{S}$  аналогично тому, как оператор момента импульса мы обозначили через  $\hbar\hat{L}$ . Возможные значения проекции  $\hat{L}$  на ось  $z$  обозначим через  $m_l$ , причем  $m_l = -l, -l+1, \dots, l$ ; аналогично проекции вектора спина элект-

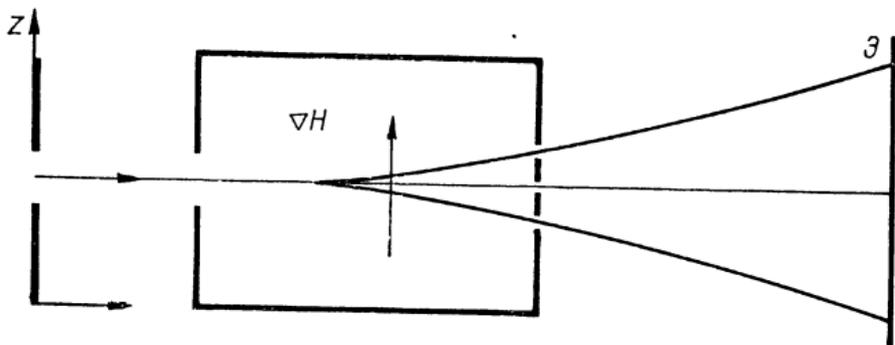


Рис. 5.3. Схема опыта Штерна и Герлаха.

рона на ось  $z$  обозначим через  $m_s$ , они заключены в пределах  $-\frac{1}{2} \leq m_s \leq \frac{1}{2}$ .

Таким образом, число возможных проекций момента импульса (будем называть его орбитальным моментом) равно  $2l+1$ , а число проекций спина (будем называть его спиновым моментом) равно  $2s+1=2$ , где  $s = \frac{1}{2}$  — максимальное значение  $m_s$  — величина, аналогичная  $l$ .

Со спиновым моментом электрона, как показывает опыт, связан магнитный момент, причем максимальная его проекция совпадает с максимальной проекцией магнитного момента, связанного с движением электрона при  $l=1$ .

Магнитный момент, связанный с движением электрона (будем называть его орбитальным), определяется формулой

$$\hat{\mu}_L = \mu_B \hat{L}.$$

Что касается магнитного момента, связанного со спином (спиновый магнитный момент), то оператор его  $\hat{\mu}_s = 2\mu_B \hat{S}$ . Множитель 2 связан здесь с тем, что спин электрона  $s = \frac{1}{2}$  (т. е. максимальное значение  $m_s = \frac{1}{2}$ ), в то время как спиновый магнитный момент электрона равен магнетону Бора.

Оператор суммарного магнитного момента электрона равен сумме операторов орбитального и спинового магнитных моментов:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_L + \hat{\mu}_s = \mu_B (\hat{L} + 2\hat{S}).$$

Прежде чем подробнее выяснить математическую структуру оператора спина, разьясим, что спин нельзя интерпретировать как момент количества движения, обусловленный вращением электрона вокруг какой-либо оси, «сцепленной» с ним. Действительно, момент количества движения был бы в этом случае порядка  $r_0 m_e v$ , где  $r_0$  — классический радиус электрона,  $r_0 = e^2/m_e c^2$ ,  $v$  — скорость вращения электрона на его экваторе (электрон мы представляем себе как шарик радиусом  $r_0$ ). Так как спин электрона равен  $\frac{\hbar}{2}$ , то эту величину следует считать равной  $\frac{\hbar}{2}$ . Отсюда можно оценить скорость  $v \simeq \frac{137}{2} c$ . Видим, что она значительно больше скорости света, что невозможно согласно теории относительности. Поэтому модель электрона как вращающегося шарика не может объяснить существование спина.

Необходимо считать спин некоторой внутренней характеристикой частицы, аналогичной его массе или заряду.

Заметим, что не только электрон, но и другие частицы имеют спин. Так, спин протона и спин нейтрона совпадают со спином электрона, т. е. равны  $\frac{1}{2}$ . Эти частицы подобно электрону обладают также внутренним магнитным моментом, но он уже не совпадает с магнетонном Бора.

Поскольку спин не имеет кинематического смысла, аналогичного смыслу момента импульса, то для проекции оператора спина мы не можем пользоваться формулами типа  $\hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ . Не имеет смысла также формула для оператора квадрата момента  $\hat{M}^2 = \hbar^2 \hat{A}^2$ , выражающаяся через производные по углам  $\theta$  и  $\varphi$ . В случаях, когда невозможно кинематическое определение оператора спинового момента, установить его свойства можно с помощью перестановочных соотношений для проекций оператора  $\hat{M}$ , которые установлены в 5.5. Именно, постулируем, что проекции оператора спина  $\hbar \hat{s}$  удовлетворяют точно таким же перестановочным соотношениям, как и соотношения для проекции орбитального момента. Другими словами, считаем, что

$$[\hat{L} \times \hat{L}] = i\hat{L}, \quad [\hat{S} \times \hat{S}] = i\hat{S}$$

(здесь  $[\hat{A} \times \hat{B}]_x = \hat{A}_y \hat{B}_z - \hat{B}_z \hat{A}_y$  и т. д.).

Таким образом, предполагаем, что алгебра обоих моментов — орбитального и спинового — одна и та же. Оказывается, что исходя только из этой алгебры, можно установить, каковы могут быть собственные значения операторов  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$ . Эти операторы коммутируют между собой и собственные значения их равны  $\hat{S}^2 = s(s+1)$  и  $m_s = -s, -s+1, \dots, s$ , причем только из алгебры коммутаторов  $[\hat{S} \times \hat{S}] = i\hat{S}$  вытекает, что  $s$  может принимать только целые или полуцелые положительные значения;

$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$  Целые значения, как нам уже известно, это возможные значения азимутального квантового числа. С полупелым же значением  $s$  мы впервые сталкиваемся в случае спина электрона, который равен  $\frac{1}{2} \left( s = \frac{1}{2} \right)$ .

Кроме целых и полупелых значений  $s$  других значений алгебра коммутаторов не допускает. Это значит, например, что не может существовать частица, у которой спин равнялся бы  $\frac{1}{3}$  или  $\frac{1}{4}$  (в единицах  $\hbar$ ).

Возникает теперь следующий вопрос: в случае орбитального момента операторы проекций момента действовали на волновые функции, зависящие от углов  $\theta$  и  $\varphi$  (операторы были дифференциальными относительно этих переменных). Операторы проекции спина не действуют на эти угловые переменные. Как же они действуют на волновые функции? Ясно, что спин следует интерпретировать как дополнительную степень свободы частицы. Иными словами, необходимо считать, что волновая функция зависит не только от трех пространственных координат  $x, y, z$ , но еще и от четвертой координаты — спиновой, которую мы обозначили через  $\sigma$ , т. е.  $\psi$  будет функцией от четырех переменных:  $\psi = \psi(x, y, z, \sigma)$ . В качестве  $\sigma$  можно взять собственные значения оператора  $\hat{S}_z$ , т. е. для электрона величины  $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ , другими словами, переменная  $\sigma$  должна принимать только два значения. Это значит, что вместо функции  $\psi$ , зависящей от четырех переменных, можно рассматривать две функции трех переменных:  $\psi_1(x, y, z)$  и  $\psi_2(x, y, z)$ . Первая из этих функций есть амплитуда вероятности обнаружения электрона в точке  $r$  с проекцией спина  $m_s = 1/2$ , а вторая — амплитуда вероятности обнаружения электрона в точке  $r$  с проекцией спина  $m_s = -1/2$ . Функцию  $\psi$  можно также представить в виде столбца:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$

Операторы проекций спина электрона, удовлетворяющие выписанным выше перестановочным соотношениям, можно задать в виде  $2 \times 2$ -матриц  $\hat{S} = \frac{1}{2} \sigma$ :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Матрицы  $\sigma_i$  называются матрицами Паули.

Действие оператора спина на  $\psi$ -функцию сводится к умножению матриц  $\sigma_i$  на столбец  $\psi$ . Например:

$$(\hat{\sigma}_x \psi)_i = (\sigma_x)_{ij} \psi_j, \quad i, j = 1, 2.$$

Поэтому, если  $i = 1$ , то  $(\sigma_x \psi)_1 = \psi_2$ , если  $i = 2$ , то  $(\sigma_x \psi)_2 = \psi_1$ .

Если квантовомеханическая система содержит несколько электронов, то можно определить для нее операторы суммарного орбитального момента  $\hat{L} = \sum_i \hat{L}_i$  и суммарного спинового момента  $\hat{S} =$

$= \sum_i \hat{S}_i$ , где  $\hat{L}_i$  и  $\hat{S}_i$  — операторы орбитального и спинового момента  $i$ -го электрона.

Все эти моменты удовлетворяют одинаковым перестановочным соотношениям, которые имеют вид

$$[\hat{L} \times \hat{L}] = i\hat{L}, \quad [\hat{S} \times \hat{S}] = i\hat{S},$$

где, например,  $[\hat{L} \times \hat{L}]_x = \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y$  и т. д.

Из них можно заключить, что собственные значения квадратов моментов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{S}^2$  равны  $L(L+1)$  и  $S(S+1)$ , где  $L$  — максимальное значение проекции  $m_L$  оператора  $\hat{L}_z$ , а  $s$  — максимальное значение проекции  $m_s$  оператора  $\hat{S}_z$ .

Сложив орбитальный  $\hat{L}$  и спиновый  $\hat{S}$  моменты любой системы, получим полный момент системы

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}.$$

Оператор  $\hat{J}$  удовлетворяет перестановочному соотношению

$$[\hat{J} \times \hat{J}] = i\hat{J}.$$

Сложение моментов орбитального и спинового — происходит по тем же правилам, что и сложение орбитальных моментов, которое рассматривалось в 5.5. В частности, если имеется один электрон с моментом  $l$ , то  $m_L = -l, -l+1, \dots, l$  и  $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

Собственные значения оператора проекции полного момента  $m_J = m_L + m_s$ . Величина  $m_J$  находится в интервале  $(-j, +j)$ , а  $j$  может принимать два значения:  $\left| l - \frac{1}{2} \right|$  и  $l + \frac{1}{2}$ .

## 5.8. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В 4.2. рассмотрена оптико-механическая аналогия и показано, что лучу света в оптике соответствует траектория частицы в механике. С понятием луча и светящейся точки оперирует геометрическая оптика, поэтому можно проводить аналогию между классической механикой, основными понятиями которой являются материальная точка и траектория частицы, и геометрической оптикой. С другой стороны, геометрическая оптика есть предельный случай волновой оптики, соответствующий бесконечно малой длине волны. Поэтому естественным представляется проводить аналогию между волновой оптикой и волновой или квантовой механикой. Квантовая механика должна переходить в классическую механику в предельном случае  $\hbar \rightarrow 0$ . В этом случае длина волны де Бройля стремится к нулю и исчезают все волновые свойства материи. По этой причине представляет интерес выяснить соответствие между квантовой и классической механикой, имея в виду, что классическая механика должна быть предельным случаем квантовой механики при  $\hbar \rightarrow 0$ . Речь идет о выяснении того, какой вид должна иметь волновая функция  $\psi$  частицы в случае очень малой длины волны де Бройля или, как говорят, в квазиклассическом приближении.

Для ответа на этот вопрос обратимся сперва к соответствию между геометрической и волновой оптикой. В геометрической оптике лучи определяются как семейство линий, ортогональных поверхностям равных фаз. Именно волновой вектор  $\mathbf{k}$  (касательный к лучу) определяется градиентом эйконала  $\chi$ :

$$\mathbf{k} = \text{grad } \chi.$$

Уравнение  $\chi(x, y, z) = \text{const}$  определяет поверхности равных фаз. Волновая функция в оптике связана с эйконалом соотношением

$$f(\mathbf{r}) = e^{i\chi(\mathbf{r})},$$

или, если выразить  $f$  через  $\mathbf{k}$ , то получим формулу

$$f(\mathbf{r}) = e^{i \int \mathbf{k} d\mathbf{r}},$$

связывающую волновую функцию — основное понятие волновой оптики — с эйконалом, а следовательно, и с лучом — основным понятием геометрической оптики. Пользоваться этим соотношением можно только в случае очень малых длин волн.

Установим теперь связь между волновой и геометрической оптикой и используем эти соотношения для установления связи между волновой или квантовой механикой и механикой классической. Для этого заменим волновой вектор  $\mathbf{k}$  на  $\frac{1}{\hbar} \mathbf{p}$ , где  $\mathbf{p}$  — импульс частицы.

Основное уравнение геометрической оптики принимает теперь вид  $\mathbf{p} = \text{grad } S$ , где  $S$  соответствует произведению эйконала  $\chi$  на  $\hbar$ . Эта величина называется в механике действием.

Соответственно волновую функцию частицы  $\psi$  записываем в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{r})}.$$

Это основная формула, связывающая волновую функцию  $\psi$  в квантовой механике с действием  $S$  в классической механике.

Чтобы формально убедиться в справедливости этой формулы, подставим записанное выражение для  $\psi$  в уравнение Шредингера:

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

Тогда для определения  $S$  получим уравнение

$$\frac{1}{2m} (\text{grad } S)^2 - \frac{i\hbar}{2m} \Delta S = E - U.$$

Так как нас интересует предельный случай  $\hbar \rightarrow 0$ , то естественно искать  $S$  в виде ряда по степеням  $\hbar$ . В первом приближении получаем

$$\frac{1}{2m} (\text{grad } S)^2 = E - U.$$

Но это соотношение эквивалентно, очевидно, соотношению

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

где  $p = \text{grad } S$ , а это известные классические формулы, определяющие импульс частицы.

Записанная нами формула для волновой функции  $\psi$  является основной в квазиклассическом приближении; ею можно пользоваться в предельном случае малых длин волн де Бройля.

Можно показать, что более точный критерий применимости квазиклассического приближения имеет вид  $|\text{grad } \lambda| \ll 1$  или  $\lambda |\text{grad } \lambda| \ll \lambda$ , т. е. длина волны де Бройля должна мало изменяться на протяжении расстояний порядка длины волны.

Так как длина волны де Бройля обратно пропорциональна импульсу частицы, то импульс не должен быть слишком малым, так как в этом случае длина волны де Бройля будет велика. В точках поворота движущейся частицы импульс обращается в нуль, поэтому в этих точках квазиклассическое приближение неприменимо.

Особенно простой вид имеет квазиклассическое приближение в случае одномерного движения; при этом  $p^2/2m = E - U(x)$ , т. е.  $p = \pm \sqrt{2m(E - U(x))}$  и, следовательно,

$$S = \pm \int \sqrt{2m(E - U(x))} dx.$$

Окончательно волновая функция в квазиклассическом приближении имеет вид

$$\psi = C_1 e^{\frac{i}{\hbar} \int p dx} + C_2 e^{-\frac{i}{\hbar} \int p dx},$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — константы ( $p$  берется со знаком плюс). Этой формулой нельзя пользоваться вблизи точки  $p = 0$ .

Формула для волновой функции в квазиклассическом приближении позволяет получить условие квантования Бора — Зоммерфельда, которое использовалось в главе 3. Рассмотрим колебательное движение частицы между точками  $a$  и  $b$  в поле  $U(x)$  (рис. 5.4). Из формулы для волновой функции следует, что при прохождении частицы от точки  $a$  до точки  $x$  изменение фазы волновой функции

$$\chi(a, x) = \frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx.$$

В интервале  $(a, b)$  изменение фазы  $\chi(a, b) = \frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx$ . При обратном движении от точки  $b$  до точки  $a$  изменение фазы

$$\chi(b, a) = -\frac{1}{\hbar} \int_b^a p dx = \frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx$$

(знак минус появляется из-за изменения знака импульса при движении от точки  $b$  до точки  $a$ ).

Следовательно, общее изменение фазы за период движения определяется формулой

$$\Delta\chi = \chi(a, b) + \chi(b, a) = \frac{2}{\hbar} \int_a^b p dx = \frac{1}{\hbar} \oint p dx.$$

Но волновая функция не может измениться за период движения, поэтому  $\Delta\chi = 2\pi n$ , где  $n$  — целое число. Приходим, таким образом, к соотношению

$$\oint p dx = 2\pi n \hbar,$$

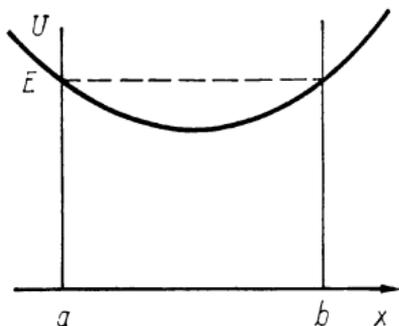


Рис. 5.4. Движение частицы между точками  $a$  и  $b$  в поле  $U(x)$  ( $E$  — энергия частицы).

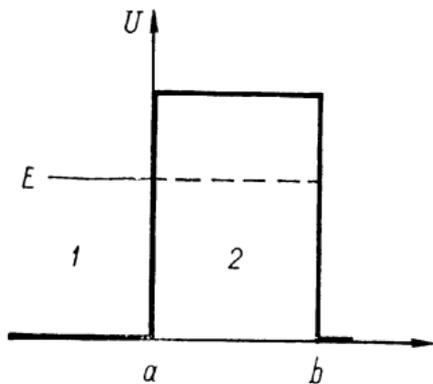


Рис. 5.5. Прохождение частицы через потенциальный барьер  $U_0$ .

представляющему собой условие квантования Бора — Зоммерфельда.

Заметим, что наш вывод не вполне корректен, так как использованное нами квазиклассическое приближение несправедливо в точках возврата  $x = a$  и  $x = b$ , где импульс равен нулю и, следовательно, длина волны де Бройля обращается в бесконечность. Более корректное рассмотрение приводит к результату

$$\oint p dx = 2\pi \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar.$$

Формула для волновой функции допускает важное обобщение. Можно рассматривать ее как приближенное решение уравнения Шредингера, в котором

$$p = \sqrt{2m(E - U(x))}.$$

До сих пор величине  $p$  придавался смысл импульса частицы, обладающей энергией  $E$  и движущейся в поле  $U(x)$ . Иными словами, мы считали, что  $U \leq E$ , так что  $p$  представляет собой вещественную величину. Однако по выводу формулы нигде не требовалось считать, что  $p$  имеет смысл импульса. Математически  $p$  есть просто величина, определяемая приведенной выше формулой. При этом  $E$  может быть и больше, и меньше  $U(x)$ , т. е. величина  $p$  может быть как вещественной, так и чисто мнимой. Последний случай приводит в недозволенную в классической

механике область движения частицы, так как в ней потенциальная энергия превосходит полную энергию. Но волновая функция  $\psi$  имеет смысл как в дозволенной, так и в недозволенной согласно классической механике областях движения, причем всегда она имеет смысл амплитуды вероятности нахождения частицы в том или ином месте пространства.

Чтобы объяснить возникшую здесь ситуацию, рассмотрим рис. 5.5, где 1 — область дозволенного движения частицы, обладающей энергией  $E$  (потенциальная яма); 2 — область недозволенного движения, так как здесь имеем потенциальный барьер. Но волновую функцию в этой области можно вычислить, используя квазиклассическое приближение. А именно, волновая функция в точке  $x$  области 2 определяется формулой

$$\psi(x) = \psi(a) e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p| dx}$$

где  $|p| = \sqrt{2m(U - E)}$ . Полагая здесь  $x = b$ , находим волновую функцию частицы на выходе из барьера:

$$\psi(b) = \psi(a) e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^b |p| dx}$$

Квадрат модуля отношения  $\psi(b)/\psi(a)$  волновых функций определяет проникаемость барьера

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p| dx}$$

Эта важнейшая формула описывает одно из замечательных явлений — прохождение частицы через потенциальный барьер. Это явление невозможно согласно классической механике, но допустимо в квантовой механике.

Применим формулу для проникаемости барьера к объяснению явления  $\alpha$ -распада атомных ядер. Атомные ядра состоят из протонов и нейтронов. Эти частицы могут объединяться между собой и образовывать  $\alpha$ -частицы — ядра гелия, состоящие из двух протонов и двух нейтронов. Ядро представляет собой некоторую потенциальную яму для  $\alpha$ -частицы: внутреннюю область ядра, отделенную потенциальным барьером от области пространства вне ядра (рис. 5.6). Потенциальный барьер создается совокупным действием ядерных сил (стенка 1) и кулоновским взаимодействием ядра с  $\alpha$ -частицей вне ядра (кривая 2).

Для  $\alpha$ -частицы с энергией  $E_\alpha$  границами барьера являются точки  $r = R$  и  $r = r_\alpha$ , где  $r_\alpha$  определяется из условия равенства потенциальной энергии  $\alpha$ -частицы вне ядра  $U = Zz_\alpha e^2/r$  ( $z_\alpha e$  — заряд  $\alpha$ -частицы) и энергии  $\alpha$ -частицы  $E_\alpha$ :

$$|p| = \sqrt{2m_\alpha \left( \frac{Zz_\alpha e^2}{r} - E_\alpha \right)}, \quad r_\alpha = \frac{Zz_\alpha e^2}{E_\alpha}$$

( $m_\alpha$  — масса  $\alpha$ -частицы).

Применяя общую формулу для коэффициента проницаемости барьера, для проницаемости барьера в случае  $\alpha$ -частиц получаем выражение

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_R^{r_\alpha} \sqrt{2m_\alpha \left( \frac{Zz_\alpha e^2}{r} - E_\alpha \right)} dr \right\}.$$

Приведем результат вычисления этого интеграла в предельном случае  $B \rightarrow 0$ :

$$D \approx \exp \left( -2\pi \frac{Zz_\alpha e^2}{\hbar v_\alpha} \right),$$

где  $v_\alpha$  — скорость вылетевшей  $\alpha$ -частицы, равная  $\sqrt{2E_\alpha/m_\alpha}$ .

В качестве второго примера прохождения потенциального барьера рассмотрим так называемое холодное вырывание электронов из металла под действием внешнего электростатического поля. В отсутствие внешнего поля  $F$  электрон с энергией  $E$  находится в потенциальной яме высотой  $U_0$  (рис. 5.7). К металлу приложено электрическое поле  $F$ , так что потенциальная энер-

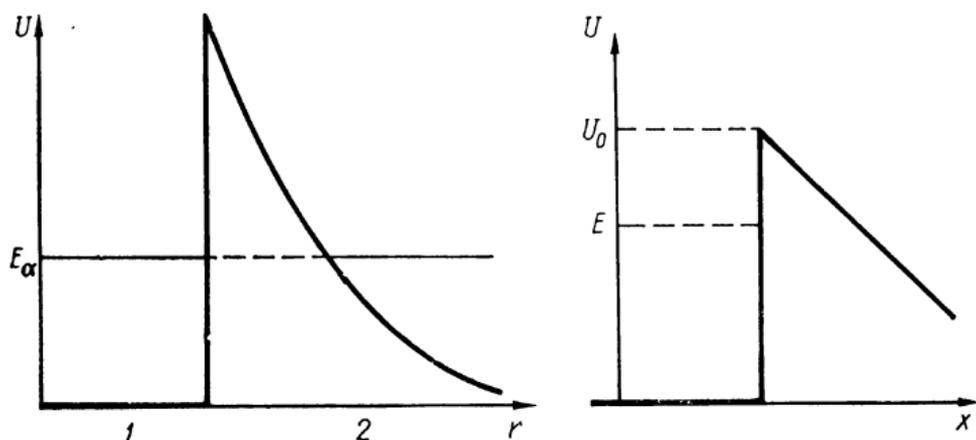


Рис. 5.6.  $\alpha$ -Распад атомного ядра как прохождение  $\alpha$ -частицы через потенциальный барьер, образованный действием ядерных сил (область 1) и кулоновским взаимодействием ядра с  $\alpha$ -частицей (область 2).

Рис. 5.7. Холодная эмиссия электронов из металла под действием внешнего электростатического поля.

гия электрона в вакууме вместо  $U_0$  становится равной  $U(x) = U_0 - eFx$  и возникает потенциальный барьер шириной  $a = (U_0 - E)/eF$ , через который проходят электроны. Проницаемость барьера определяется формулой

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_0^a \sqrt{2m(U_0 - eFx - E)} dx}.$$

После вычисления интеграла получим

$$D = \exp \left[ -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar eF} (U_0 - E)^{\frac{3}{2}} \right].$$

### 6.1. ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ

Сформулировав уравнение Шредингера, покажем, что оно приводит в применении к простейшему атому — атому водорода — к тем же результатам относительно энергетического спектра атома, что и доквантовая теория Бора.

Так как кулоновское поле ядра является центрально-симметричным, то удобно пользоваться не декартовыми координатами, а сферическими (рис. 6.1). Поэтому выпишем сначала оператор Лапласа, входящий в уравнение Шредингера, в сферических координатах:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda,$$

где  $\Lambda$  — угловая часть лапласиана, определяемая формулой

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Оператор  $\Lambda$ , как мы видели в 5.5, только множителем —  $\hbar^2$  отличается от оператора квадрата момента импульса  $\hat{M}^2$ , т. е.

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \Lambda.$$

Используя эти формулы, можно представить гамильтониан частицы в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{1}{\hbar^2} \hat{M}^2 \right) + U(r).$$

Если поле является центрально-симметричным, т. е.  $U = U(r)$ , то гамильтониан не содержит явно угловых переменных  $\theta$  и  $\varphi$  (входящих только под знак дифференциала в оператор  $\hat{M}^2$ ). Поэтому гамильтониан будет коммутировать со всеми проекциями момента и его квадратом. Учитывая, что квадрат момента коммутирует с каждой из его проекций, можно утверждать, что три оператора  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ ,  $\hat{M}_z$  коммутируют между собой:

$$[\hat{H}, \hat{M}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{M}_z] = 0, \quad [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0.$$

Это значит, что три величины — энергия, квадрат момента и проекция момента (на ось  $z$ ) — могут иметь одновременно

определенные значения. Волновая функция  $\psi$ , удовлетворяющая уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

будет при этом не только собственной функцией оператора энергии  $\hat{H}$ , но также и собственной функцией операторов квадрата момента  $\hat{M}^2$  и его проекции  $\hat{M}_z$ :

$$\hat{M}^2\psi = M^2\psi, \quad \hat{M}_z\psi = M_z\psi,$$

где  $M^2$  и  $M_z$  в правых частях уравнений служат для обозначения собственных значений операторов  $\hat{M}^2$  и  $\hat{M}_z$ . Эти собственные значения, как показано в 5.5, равны  $\hbar^2 l(l+1)$  и  $\hbar m$ , т. е.

$$M^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad M_z = \hbar m.$$

Здесь  $m$  заключено в пределах  $-l \leq m \leq l$ , т. е. принимает при заданном квадрате момента  $2l+1$  значений (напомним, что  $l$  называется азимутальным, а  $m$  — магнитным квантовыми числами).

Так как рассматриваемая нами волновая функция  $\psi$  описывает состояние электрона, в котором он обладает определенными значениями энергии, квадрата момента и его проекции на ось  $z$ , то это состояние можно характеризовать тремя величинами  $E$ ,  $l$ ,  $m$ , которые называют квантовыми числами. Соответственно волновую функцию  $\psi$  снабжают тремя индексами и обозначают ее через  $\psi_{Elm}$ .

Собственной функцией операторов  $\hat{M}^2$  и  $\hat{M}_z$  является, как известно, шаровая функция  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ :

$$\hat{M}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad \hat{M}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Поэтому собственная функция  $Y_{Elm}$  операторов  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ ,  $\hat{M}_z$  должна содержать в качестве множителя шаровую функцию:

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где  $R_{El}(r)$  — некоторая функция модуля  $r$ , называемая радиальной волновой функцией. Она зависит от квантовых чисел  $E$  и  $l$ , которые отмечены в  $R$  в качестве индексов. Таким образом, волновая функция состояния с определенными значениями энергии, квадрата момента и проекции момента соответствует разделяющимся переменным  $r$  и  $\theta, \varphi$ .

Легко установить уравнение, которому удовлетворяет радиальная функция  $R_{El}(r)$ . Подставляя  $\psi$  в виде  $R_{El} Y_{lm}$  в уравнение

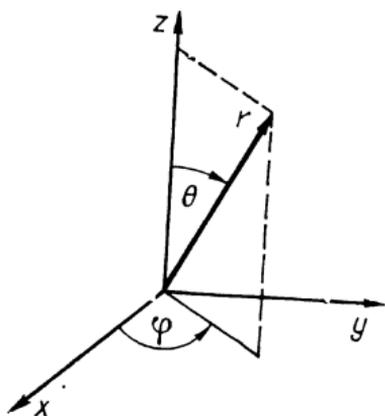


Рис. 6.1. Декартовые  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и сферические  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  координаты.

Шредингера и учитывая, что  $\hat{M}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ , получаем уравнение, определяющее радиальную функцию:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \left( U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R = ER$$

(здесь опущены для краткости индексы у  $R$ ; штрих обозначает производную). Это уравнение, будучи уравнением на собственные значения и собственные функции, определяет также значения  $E$ , т. е. энергетический спектр электрона, движущегося в центрально-симметричном поле  $U(r)$ .

Обратим внимание на то, что в этом уравнении к потенциальной энергии  $U(r)$  прибавляется слагаемое  $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ . Эта величина представляет собой, очевидно, центробежную энергию электрона (напомним, что  $\hbar^2 l(l+1)$  есть квадрат момента импульса). Поэтому величину  $U + \hbar^2 l(l+1)/2mr^2$  можно рассматривать как эффективную потенциальную энергию электрона. Она и определяет энергетический спектр частицы  $E$ . Иными словами, возможные значения энергии определяются не только функцией  $U(r)$ , но и центробежной энергией, т. е. азимутальным квантовым числом  $l$ . Заметим здесь, что магнитное квантовое число  $m$ , определяющее возможные значения проекции момента на ось  $z$ , не входит в уравнение для радиальной функции. Поэтому энергия  $E$  не зависит от числа  $m$ . Последнее, однако, входит в полную волновую функцию электрона  $\psi_{Elm} = R_{El} Y_{lm}$ . Так как  $m$  находится в интервале  $(-l, l)$ , то число возможных значений  $m$  при заданном  $l$  равно  $2l+1$ . Таково число собственных функций  $\psi_{Elm}$  с одной и той же радиальной функцией  $R_{El}$ , т. е. с одним и тем же значением энергии. Можно считать, что заданному значению энергии  $E$  принадлежит  $2l+1$  различие собственных функций, т. е. различных физических состояний. В этой связи говорят о вырождении спектра  $E$  и величину  $2l+1$  называют степенью вырождения уровня энергии  $E$ .

## 6.2. АТОМ ВОДОРОДА

Для атома водорода  $U = -e^2/r$  и уравнение для радиальной функции принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \left( -\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R = ER.$$

Если потенциальная энергия обращается при  $r \rightarrow \infty$  в нуль, то, как известно, в классической механике положительным значениям полной энергии  $E = \frac{mv^2}{2} + U$  соответствует инфинитное движение (на бесконечности частица будет обладать положительной кинетической энергией). Напротив, отрицательным значениям  $E$  соответствует финитное движение частицы. Аналогичная закономерность справедлива и в квантовой механике, в частности, при движении электрона в кулоновском поле  $U = -e^2/r$ . При этом электрон может обладать как положительной, так и отрицательной энергией  $E$ . В первом случае движение будет инфинитно, а во втором — финитно. При инфинитном движении энергетический спектр будет непрерывным, а при финитном — дискретным.

В доквантовой теории Бора рассматривался только второй случай и находилась дискретная структура энергии при  $E < 0$ .

Записанное выше уравнение Шредингера для радиальной функции  $R_{El}$  электрона в атоме водорода определяет  $R$  и  $E$  как в области энергий  $E < 0$ , так и в области энергий  $E > 0$ . В обоих случаях может быть получено аналитическое решение уравнения при любых значениях  $l$ .

Не будем приводить здесь решение уравнения для функции  $R$  в общем виде, а ограничимся лишь простейшим случаем, когда  $l = 0$ . Энергию считаем отрицательной.

Ищем решение в виде

$$R = ce^{-r/a},$$

где  $a$  и  $c$  — константы. Подстановка этого выражения в уравнение для  $R$  дает

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} \right) - \frac{e^2}{r} = E.$$

Это уравнение должно тождественно удовлетворяться при любом  $r$ . Поэтому суммарный коэффициент при  $1/r$  должен равняться нулю, т. е.  $\hbar^2/ma = e^2$ . Отсюда для постоянной  $a$  получаем значение

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Эта величина согласно 3.4 представляет собой радиус первой борвской орбиты. После сокращения членов, содержащих  $1/r$ , получим

$$E = -\frac{\hbar^2}{2ma^2},$$

откуда, подставляя значение  $a$ , окончательно находим

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Это выражение в точности совпадает со значением энергии электрона, находящегося на первой борвской орбите.

Определим теперь константу  $c$ , входящую в радиальную функцию. Это — нормировочная константа, которая в случае финитного движения определяется из условия

$$\int |\psi(r, t)|^2 dV = 1,$$

где  $dV = r^2 dr d\theta d\varphi$ ,  $d\theta = \sin \theta d\theta d\varphi$  — элемент телесного угла. Подставляя сюда

$$\psi = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

и учитывая, что

$$\int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\theta = 1,$$

получаем условие нормировки радиальной функции

$$\int_0^{\infty} |R_{El}(r)|^2 r^2 dr = 1.$$

Поэтому константа  $c$ , входящая в найденную нами радиальную функцию  $R_{E0}$ , определяется из условия

$$c \int_0^{\infty} e^{-2r/a} r^2 dr = 1.$$

Замечая, что

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx = 2,$$

получаем  $c^2 \frac{a^3}{4} = 1$ , откуда

$$c = \frac{2}{\sqrt{a^3}}$$

и, следовательно,

$$R_{E0}(r) = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\frac{r}{a}}.$$

Легко понять физический смысл величины  $a$ . Заметим с этой целью, что вероятность нахождения электрона в элементе объема  $dV$  равна  $d\omega = |\psi|^2 dV$ . Отсюда следует, что вероятность нахождения электрона между  $r$  и  $r + dr$  определяется формулой

$$d\omega_r = |R|^2 r^2 dr = \frac{4}{a^3} e^{-\frac{2r}{a}} r^2 dr.$$

На рис. 6.2 изображена зависимость  $d\omega_r/dr$  от  $r$ . Эта величина обращается в нуль при  $r = 0$  и  $r = \infty$  достигает максимума при  $r = a$ . Этим раскрывается квантовомеханический смысл величины  $a$ , т. е. радиуса первой борвской орбиты: радиус  $a$  совпадает с тем значением  $r$ , при котором вероятность нахождения электрона максимальна.

Энергия электрона в состоянии с радиальной функцией  $R_{E0}$ , как уже отмечалось, совпадает с энергией электрона на первой борвской орбите. Хотя этим устанавливается соответствие между доквантовой теорией Бора и квантовой механикой, тем не менее оно не является полным. Принципиальное различие между обеими теориями состоит в том, что найденное нами значение энергии  $-\frac{me^4}{2\hbar^2}$  в квантовой механике соответствует орбитальному моменту, равному нулю ( $l = 0$ ), в то время как в теории Бора оно соответствует моменту, равному  $\hbar$  (т. е. на языке квантовой механики  $l = 1$ ).

Найденная нами  $\psi$ -функция представляет собой волновую функцию основного состояния атома водорода, в котором атом имеет минимально возможную энергию. Возбужденным состояниям атома, т. е. состояниям с большей энергией, соответствуют

другие волновые функции. В дальнейшем мы установим, какого характера эти функции и какие им соответствуют энергии, а пока поставим следующий вопрос. Найденная нами волновая функция основного состояния атома водорода определяет распределение вероятностей различных пространственных положений электрона. Каково же распределение вероятностей различных значений импульса электрона?

Волновая функция частицы  $\psi(\mathbf{p})$  в импульсном пространстве является фурье-преобразованием волновой функции частицы в обычном пространстве:

$$\psi(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}} dV,$$

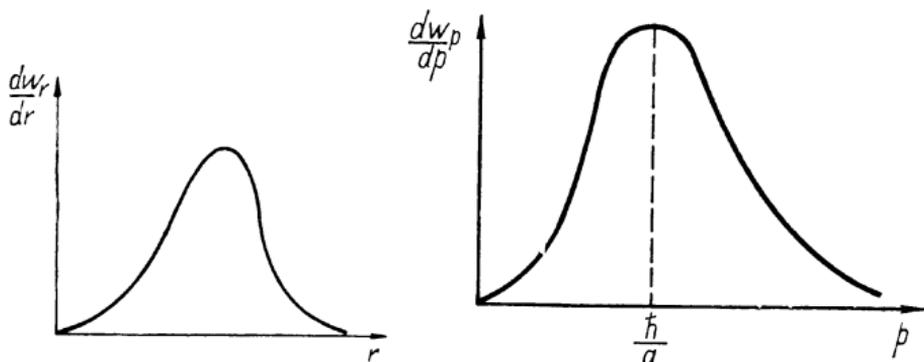


Рис. 6.2. Распределение вероятностей  $dw_r/dr$  различных значений радиальной координаты  $r$  электрона для основного состояния атома водорода. Наиболее вероятное значение  $r = a$  ( $a$  — радиус первой боровской орбиты).

Рис. 6.3. Распределение вероятностей  $dw_p/dp$  различных значений импульса электрона  $p$  для основного состояния атома водорода.

где  $dV = r^2 dr d\theta d\phi$  — элемент объема в  $\mathbf{r}$ -пространстве. Подставляя сюда

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{2}{\sqrt{a^3}} e^{-\frac{r}{a}} Y_{00}(\theta, \phi), \quad Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

получаем

$$\psi(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^{3/2} \sqrt{4\pi a^3}} \int_0^\pi \int_0^\infty e^{-\frac{r}{a}} e^{-\frac{i\mathbf{p} \mathbf{r} \cos \theta}{\hbar}} 2\pi r^2 dr \sin \theta d\theta,$$

Замечая, что

$$\int e^{-\alpha r - i\beta r} dV = \frac{4\pi}{(\alpha^2 + \beta^2)^2},$$

находим

$$\psi(\mathbf{p}) = \frac{1}{\pi} \frac{(2^3 \hbar^5 a^3)^{3/2}}{(\hbar^2 + a^2 p^2)^2}.$$

Вероятность того, что импульс электрона находится в интервале  $(p, p + dp)$ , определяется формулой

$$d\omega_p = |\psi(p)|^2 4\pi p^2 dp.$$

Величина  $d\omega_p/dp$  обращается в нуль при  $p = 0$  и  $p = \infty$  и достигает максимума при  $p = \hbar/a$  (рис. 6.3).

Таким образом, наиболее вероятное значение импульса электрона  $p = \hbar/a$ .

Возвратимся теперь к возбужденным состояниям атома водорода и остановимся прежде всего на особенностях волновой функции электрона.

Рассматриваем финитное движение электрона, т. е. считаем, что  $E < 0$ . Тогда в области малых  $r$ , т. е. вблизи от протона, волновая функция ведет себя как  $r^l$ , где  $l$  — орбитальный момент электрона. Вдали от протона волновая функция экспоненциально убывает с ростом  $r$ , как и следует ожидать в случае финитного движения. Общая структура волновой функции такая:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = r^l e^{-\frac{r}{A}} P_{n_r}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

Здесь  $A$  — константа, имеющая размерность длины и пропорциональная константе  $a$  (т. е. радиусу первой боровской орбиты),  $P_{n_r}(r)$  — полином степени  $n_r$ , имеющий  $n_r$  вещественных корней. Эту величину называют радиальным квантовым числом. Она, следовательно, определяет число узлов радиальной волновой функции (не считая возможных при  $l \neq 0$  корней  $r = 0$  и  $r = \infty$ ).

Если подставить это выражение в уравнение Шредингера, то можно найти коэффициенты полинома  $P_{n_r}(r)$ , величину и значение энергии  $E$ . Опуская выкладки, приводим лишь результат вычисления энергии:

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2},$$

где

$$n = n_r + l + 1.$$

Эта величина представляет собой целое число и называется главным квантовым числом. Если умножить на это число радиус первой боровской орбиты  $a$ , то получим величину  $A$ , определяющую поведение функции  $\psi$  при  $r \rightarrow \infty$ .

Выражение для энергии совпадает с выражением для энергии в доквантовой теории Бора, так как  $n$  может принимать целочисленные значения начиная с единицы. Но смысл величины  $n$  в квантовой механике и в теории Бора разный. В теории Бора — это момент импульса в единицах  $\hbar$ , т. е. азимутальное число  $l$ , а в квантовой теории главное квантовое число определяется суммой азимутального и радиального квантовых чисел (к которой следует добавить еще единицу).

Видим, что электрон в атоме водорода может обладать одной и той же энергией в состояниях с разными азимутальными квантовыми числами  $l$ . Иными словами, в атоме водорода происходит вырождение по моменту  $l$ , и кроме того, как мы видели, по магнитному квантовому числу  $m$ . Так как при заданном значении

$n$  число  $l$  может изменяться в пределах  $0 \leq l \leq n - 1$ , то суммарная кратность вырождения

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

Отметим, что вырождение по магнитному квантовому числу  $m$  происходит в любом центрально-симметричном поле, вырождение же по азимутальному квантовому числу  $l$  есть свойство только кулоновского центрально-симметричного поля. В других центрально-симметричных полях такого вырождения нет. При этом энергия является некоторой функцией (речь идет о финитном движении) радиального и азимутального квантовых чисел, а не их суммы  $E = E(n_r, l)$ , как в случае атома водорода. Если ввести главное квантовое число  $n = n_r + l + 1$ , то можно считать, что в общем случае некулоновского поля энергия будет некоторой функцией двух независимых величин  $n$  и  $l$ :

$$E = E(n, l).$$

Зависимость от  $l$  пропадает только в случае кулоновского поля.

Для состояний, обладающих определенными значениями азимутального квантового числа или момента  $l$ , применяются специальные обозначения. Например, если  $l = 0$ , то говорят о  $s$ -состоянии, если  $l = 1$ , то состояние называют  $p$ -состоянием. Совокупность обозначений такая:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \quad i \quad k, \dots$$

Соответственно, если рассматривается состояние с заданными значениями главного и азимутального квантовых чисел, то в его обозначении  $(n, l)$  число  $l$  заменяют соответствующей латинской буквой.

Приведем в явном виде несколько первых собственных функций атома водорода:

$$\psi(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}, \quad \psi(2s) = \frac{2 - \frac{r}{a}}{4\sqrt{2\pi a^3}} e^{-\frac{r}{2a}}, \quad \psi(2p) =$$

$$= \frac{r e^{-\frac{r}{2a}}}{8a\sqrt{\pi a^3}} \begin{cases} -\sin \theta e^{i\varphi}, \\ \sqrt{2} \cos \theta, \\ \sin \theta e^{-i\varphi}. \end{cases}$$

Схематически энергетический спектр атома водорода (и водородоподобных атомов) изображен на рис. 6.4.

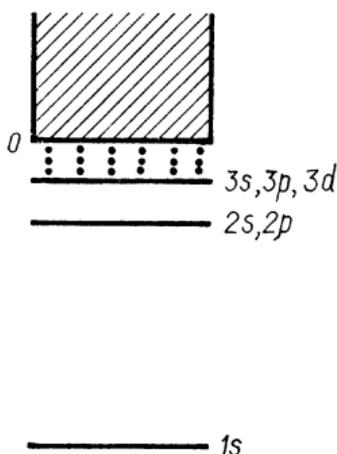


Рис. 6.4. Энергетический спектр атома водорода (и водородоподобных атомов). Уровни с  $n \geq 2$  вырождены по моменту  $l$ . Штриховкой показана область непрерывного спектра.

### 6.3. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В предыдущих параграфах движение электрона рассматривалось без учета существования спина. Между тем спин электрона должен проявляться в динамических эффектах и прежде всего в энергии электрона. Действительно, кулоновское поле ядра является электростатическим. Но в нем движется электрон, поэтому возникнет и магнитное поле, в котором будет находиться электрон. Так как электрон обладает собственным магнитным моментом (спиновый магнитный момент), то появляется энергия взаимодействия магнитного момента с магнитным полем, возникающим при движении электрона. Эту энергию необходимо добавить к той энергии, которая рассматривалась нами до сих пор.

Чтобы определить добавочную энергию электрона, обусловленную взаимодействием спинового магнитного момента электрона с магнитным полем, удобно перейти к системе отсчета, движущейся вместе с электроном. В этой системе ядро имеет скорость  $-\mathbf{v}$ , где  $\mathbf{v}$  — скорость электрона в исходной системе отсчета, поэтому магнитное поле

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{E}],$$

где  $\mathbf{E}$  — электрическое поле, создаваемое ядром (протоном в случае атома водорода). В центральном поле оно определяется формулой

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi = -\frac{d\varphi}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

Здесь  $\varphi$  — электростатический потенциал, связанный с потенциальной энергией электрона соотношением

$$U = -e\varphi \quad (e > 0).$$

Таким образом, магнитное поле можно определить по формуле

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{cr} \frac{d\varphi}{dr} [\mathbf{r} \mathbf{v}].$$

Но  $[\mathbf{r} \mathbf{v}] = \frac{1}{m} \mathbf{M}$ , где  $\mathbf{M}$  — момент импульса частицы, поэтому

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{mc} \frac{1}{r} \varphi'(r) \mathbf{M}.$$

Чтобы найти энергию взаимодействия, необходимо это выражение умножить (со знаком минус) на спиновый магнитный момент  $-(e\hbar/2mc)\boldsymbol{\sigma} = -\frac{e\hbar}{mc} \hat{\mathbf{S}}$ , где  $\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}$  — спин электрона,  $\boldsymbol{\sigma}$  — матрицы Паули ( $e > 0$ ). Заменяя в выражении для  $\mathbf{H}$  момент  $\mathbf{M}$  оператором  $\hat{\mathbf{M}} = \hbar \hat{\mathbf{L}}$ , получаем следующее выражение для оператора энергии взаимодействия спина с собственным магнитным полем:  $-\frac{e\hbar^2}{m^2c^2} \times \frac{\varphi'(r)}{r} (\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}})$ . Однако последовательный учет всех релятивистских эффектов, в частности неинерциальности связанной с электроном системы отсчета, приводит к уменьшению этого выражения вдвое,

так что окончательно оператор энергии взаимодействия спина электрона с воздействующим на электрон магнитным полем имеет вид

$$\hat{H}_{int} = -\frac{e\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{\varphi'(r)}{r} (\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}})$$

(здесь  $e > 0$ ,  $m$  — масса электрона).

Для получения полного гамильтониана электрона, движущегося в центрально-симметричном поле  $U = -e\varphi$ , это выражение необходимо добавить к использованному нами ранее гамильтониану

$$\hat{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U.$$

Таким образом, полный гамильтониан электрона в центральном поле имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(r) + \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{U'(r)}{r} (\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 (\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}),$$

где  $\hat{H}_1 = \frac{\hbar^2 U'(r)}{2m^2c^2 r}$ . Это выражение справедливо для любого вида  $U(r)$ .

Возникает теперь два вопроса: во-первых, как характеризовать состояние атома, т. е. какие квантовые числа могут быть использованы для описания атома с гамильтонианом  $\hat{H}$ , во-вторых, каковы собственные значения оператора  $\hat{H}$ , т. е. каковы теперь возможные значения энергии электрона. Для ответа на эти вопросы целесообразно ввести наибольшее число операторов, описывающих движение и коммутирующих между собой. Именно, можно выбрать следующие операторы:

$$\hat{H}_0, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{J}_z,$$

где  $\mathbf{J} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  — полный момент электрона, равный сумме орбитального и спинного моментов. Все эти операторы коммутируют между собой. Собственные их значения такие:

$$\mathbf{L}^2 = l(l+1), \quad \mathbf{S}^2 = s(s+1), \quad \mathbf{J}^2 = j(j+1),$$

$$L_z = m_l \quad (-l \leq m_l \leq l), \quad m_s = \pm \frac{1}{2},$$

$$J_z = m = m_l + m_s, \quad -j \leq m \leq j, \quad j = l \pm \frac{1}{2}.$$

Собственные значения  $\hat{H}_0$  определяются главным квантовым числом  $n$ . Что касается полного гамильтониана  $\hat{H}$ , то он коммутирует с операторами  $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z$ :

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}^2] = [\hat{H}, \hat{J}_z] = 0,$$

а также с оператором  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ :

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}] = 0,$$

но не коммутирует с операторами  $\hat{L}_z$  и  $\hat{S}_z$ , так как с ними не коммутирует, очевидно, оператор  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ .

Итак, будем характеризовать состояние атома квантовыми числами  $n$  (главное квантовое число гамильтониана  $\hat{H}_0$ )  $l, j, m_l, m_s, m$ . Отметим, что среди них нет собственного значения полного гамильтониана  $H$ , так как он содержит оператор  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ , не коммутирующий с операторами  $\hat{L}_z$  и  $\hat{S}_z$ .

Структуру оператора  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$  легко установить, если учесть, что  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$  коммутирует с  $\hat{J}_z$ :

$$[\mathbf{L}\mathbf{S}, \hat{J}_z] = 0.$$

Поэтому оператор  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$  (точнее, матрица  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ ) объединяет только такие состояния с различными  $\hat{L}_z$  и  $\hat{S}_z$ , которые соответствуют одинаковому значению  $J_z = m$ . Таких состояний существует только два:

$$L_z = m - \frac{1}{2}, \quad S_z = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad L_z = m + \frac{1}{2}, \quad S_z = -\frac{1}{2}.$$

Обозначая эти состояния через  $\psi_{m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$  и  $\psi_{m+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$ , считаем,

что у матрицы  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$  отличны от нуля только четыре элемента

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}})_{m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}, & \quad (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}})_{m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; m+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}, \\ (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}})_{m+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; m+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}, & \quad (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}})_{m+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Эти матричные элементы легко вычислить; в результате получаем

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left( m - \frac{1}{2} \right), & \frac{1}{2} \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2} \\ \frac{1}{2} \sqrt{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2 - m^2}, & -\frac{1}{2} \left( m + \frac{1}{2} \right) \end{pmatrix}.$$

Отсюда можно найти собственные значения оператора  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ , но проще определить их следующим образом. Возведем оператор  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  в квадрат:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}},$$

откуда

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2).$$

Так как  $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$  коммутирует с  $\hat{\mathbf{J}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{S}}^2$ , а эти операторы коммутируют между собой, то можно здесь положить

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = j(j+1), \quad \hat{\mathbf{L}}^2 = l(l+1), \quad \hat{\mathbf{S}}^2 = s(s+1) = \frac{3}{4}.$$

Таким образом,

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right].$$

Полагая здесь  $j = l \pm \frac{1}{2}$ , находим два собственных значения  $\hat{L}\hat{S}$ :

$$\hat{L}\hat{S} = \begin{cases} l/2, & \text{если } j = l + 1/2, \\ -(l+1)/2, & \text{если } j = l - 1/2 \end{cases}$$

(предполагается, что  $l \neq 0$ ).

Рассмотрим теперь задачу о собственных значениях полного гамильтониана  $\hat{H}$ . Он состоит из оператора  $\hat{H}_0$ , собственные значения которого определяются квантовым числом  $n$  (они пропорциональны  $-1/n^2$ ), и добавочного оператора, пропорционального  $\hat{L}\hat{S}$ . Задача упрощается, так как добавочный оператор вносит малый вклад в энергию, поскольку содержит в знаменателе множитель  $c^2$ . Поэтому слагаемое в  $\hat{H}$ , содержащее  $\hat{L}\hat{S}$ , можно рассматривать как малое возмущение, приводящее лишь к небольшому сдвигу энергетических уровней, представляющих собой собственные значения оператора  $\hat{H}_0$ . Сдвиг этот определяется средним значением оператора, содержащего  $\hat{L}\hat{S}$ , по невозмущенному движению, т. е. величиной

$$\delta E = \int |\psi|^2 \hat{H}_1 \hat{L}\hat{S} dV,$$

где  $\psi$  — волновая функция оператора  $\hat{H}_0$ ,  $\hat{L}\hat{S}$  — собственное значение оператора  $\hat{L}\hat{S}$ . Подставляя сюда явные выражения для  $\hat{H}_1$  и собственных значений оператора  $\hat{L}\hat{S}$ , получаем

$$\delta E \equiv \delta E(n, l) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left( \int U'(r) R_{El}^2(r) r dr \right) \times \begin{cases} l/2, & \text{если } j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{l+1}{2}, & \text{если } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Здесь  $R_{El}$  — соответствующая радиальная функция (обычно  $U' > 0$ ).

Чтобы найти энергию  $E(n, l)$  атома водорода, необходимо эту величину прибавить к  $E_r = -me^4/2\hbar^2n^2$ :

$$E(n, l) = -\frac{me^2}{2\hbar^2n^2} + \delta E(n, l).$$

Эта формула показывает, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к дублетному расщеплению энергетических уровней атома водорода. Если в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием энергия зависела только от главного квантового числа  $n$  и не зависела от момента  $l$ , то с учетом спин-орбитального взаимодействия энергия зависит и от  $l$ , причем каждый уровень при  $l \neq 0$  расщепляется на два уровня, энергии которых зависят от значения полного момента  $j$  (рис. 6.5). Это явление называется дублетным расщеплением уровней.

Приведем некоторые результаты:

$$\delta E(2s) = 0,$$

$$\delta E(2p) = \frac{e^2\hbar^2}{48m^2c^2a^3} \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{если } j = \frac{3}{2}. \\ -1, & \text{если } j = \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Отметим, что при выводе формулы  $E(n) = -me^4/2\hbar^2n^2$  теория относительности не учитывалась — формула основывалась на нерелятивистском уравнении Шредингера. Поправка к энергии, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием, обратно пропорциональна  $c^2$ . Поэтому возникает вопрос, не приведет ли к поправкам такого же порядка в энергии атома водорода учет релятивистских эффектов. Дело в том, что в теории относительности кинетическая энергия равна не  $p^2/2m$ , а определяется формулой

$$E_k = c \sqrt{m^2c^2 + p^2} - mc^2.$$

Если  $p \ll mc$ , то

$$E_k = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8m^3c^2} p^4.$$

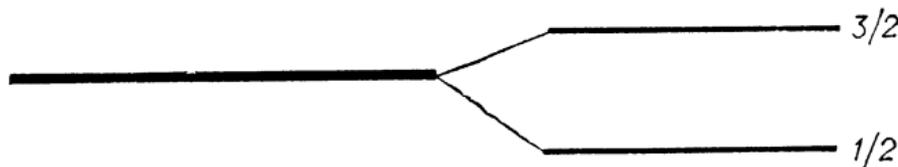


Рис. 6.5. Дублетное расщепление уровня энергии атома водорода в зависимости от значения полного момента  $j$  ( $\frac{1}{2}$  или  $\frac{3}{2}$ ).

Второе слагаемое здесь, обратно пропорциональное  $c^2$ , можно ввести в уравнение Шредингера как добавку в гамильтониан. Заменяя  $p$  оператором  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ , получаем следующее выражение для добавочного гамильтониана:

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2} (\Delta)^2.$$

Считая добавку малым возмущением, можно вычислить сдвиг уровней  $\delta_r E$ , обусловленный релятивистским эффектом:

$$\delta_r E = \int |\psi|^2 \hat{H}_r dV,$$

где  $\psi$  — волновая функция гамильтониана  $\hat{H}_0$ . Результаты такие:

$$\delta_r E(2s) = -\frac{5}{128} \frac{e^8 m}{\hbar^4 c^2}, \quad \delta_r E(2p) = -\frac{7}{384} \frac{e^8 m}{\hbar^4 c^2}.$$

Эти величины следует прибавить к найденным выше поправкам, обусловленным спин-орбитальным взаимодействием. Приведем некоторые результаты:

$$\begin{aligned} \delta E(2s) &= -\frac{5}{128} \frac{e^8 m}{\hbar^4 c^2}, \\ \delta E\left(2p_{\frac{1}{2}}\right) &= \left(-\frac{1}{48} - \frac{7}{384}\right) \frac{e^8 m}{\hbar^4 c^2} = -\frac{5}{128} \frac{e^8 m}{\hbar^4 c^2}, \\ \delta E(2p_{3/2}) &= \left(\frac{1}{96} - \frac{7}{384}\right) \frac{e^8 m}{\hbar^4 c^2} = -\frac{1}{128} \frac{e^8 m}{\hbar^4 c^2}. \end{aligned}$$

Обратим внимание на то, что суммарные поправки для уровней  $2s$  и  $2p \frac{1}{2}$  ( $p \frac{1}{2}$  означает, что  $l = 1, j = \frac{1}{2}$ ) совпадают, т. е. эти уровни не расходятся.

Спин-орбитальное взаимодействие существует не только в случае атома водорода, но и у всех других атомов. Вследствие этого взаимодействия гамильтониан атома  $\hat{H}$  перестает коммутировать с общим орбитальным моментом всех электронов атома  $\hat{L}$  и с общим спиновым моментом всех электронов  $\hat{S}$ , хотя такая коммутативность возможна в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием. Гамильтониан коммутирует, однако, с полным моментом  $\hat{J}$ , равным сумме  $\hat{L}$  и  $\hat{S}$ :

$$[\hat{H}, \hat{J}] = 0,$$

а также с квадратами моментов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{S}^2$ :

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{S}^2] = 0.$$

Поэтому состояния атома можно характеризовать величинами  $E, L, S, J, J_z$  ( $L$  и  $S$  определяют квадраты моментов  $\hat{L}^2, \hat{S}^2$ ). В пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием энергия состояния будет некоторой функцией  $L$  и  $S$ , т. е.  $E = E(L, S)$ . При учете спин-орбитального взаимодействия так же, как у атома водорода, в общем случае произойдет расщепление уровней энергии, которые будут зависеть от полного момента  $J$ . Возможные значения  $J$  заключены в пределах  $|L - S| \leq J \leq L + S$ . При  $S < L$  число возможных значений  $J$  равно

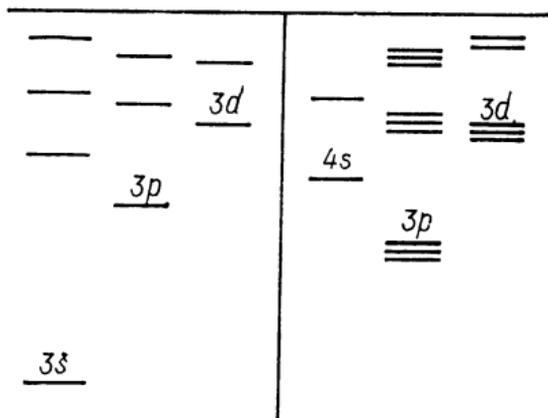


Рис. 6.6. Тонкая структура уровней атома. Слева показаны нерасщепленные энергетические состояния, справа — их расщепление на  $2S + 1$  составляющие, связанные со спин-орбитальным взаимодействием.

$2S + 1$ . На столько подуровней и расщепится первоначальный уровень  $E(L, S)$  (рис. 6.5). Это расщепление называют тонкой структурой уровней. Говорят также о мультиплете ( $L, S$ ), который расщепился на  $2S + 1$  составляющие (если  $L < S$ , то число составляющих в мультиплете равно  $2L + 1$ ). Величину  $2s + 1$  называют мультиплетностью, а отдельные подуровни мультиплета обозначают через

$${}^{2s+1}L_J.$$

Вместо величины  $L$  используют латинскую букву (большую в случае атомов в отличие от малой буквы в случае отдельных

электронов), т. е. пользуются обозначениями

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$S, P, D, F, \dots$$

Отметим, что кратность вырождения исходного (в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием) уровня  $E(L, S)$  равна, очевидно, произведению чисел возможных значений проекций  $L_z$  и  $S_z$ , т. е.  $(2L + 1)(2S + 1)$ . Таковой же будет и сумма кратностей вырождения всех подуровней, отличающихся значением  $J$ . Действительно,

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J + 1) = (2L + 1)(2S + 1).$$

#### 6.4. СИСТЕМЫ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ

Атом водорода представляет собой простейшую квантовомеханическую систему, так как содержит только один электрон. Атомы других элементов могут содержать от двух до нескольких десятков электронов: атом гелия содержит 2 электрона, а атом урана — 92. Поэтому возникает вопрос, что дает квантовая механика для объяснения свойств сложных атомов.

Принципиально, в основе исследования сложных атомов также лежит уравнение Шредингера для волновой функции атома. Функция  $\psi$  зависит теперь от координат  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  всех электронов атома (и может, конечно, зависеть от времени  $t$ ), т. е.  $\psi \equiv \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ . Смысл волновой функции прежний: если возвести ее модуль в квадрат и умножить на элементы объемов  $dV_1, dV_2, \dots, dV_N$  в пространствах  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ , то получим вероятность того, что в момент времени  $t$  электрон 1 находится в элементе объема  $dV_1$ , электрон 2 — в элементе объема  $dV_2$  и т. д., т. е.

$$d\omega = |\psi|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_N.$$

Волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi,$$

где  $\hat{H}$  — гамильтониан системы электронов, представляющий собой сумму операторов кинетических энергий каждого из электронов:

$\hat{p}_i^2/2m_e \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i$  ( $\mathbf{p}_i$  — оператор импульса  $i$ -го электрона,  $m_e$  —

масса электрона), сумму потенциальных энергий всех электронов в поле ядра:  $-Ze^2/r_i$  ( $Ze$  — заряд ядра) и сумму взаимных потен-

циальных энергий каждой пары электронов:  $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}$  ( $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_k$  — радиусы-векторы  $i$ -го и  $k$ -го электронов), т. е.

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|}.$$

Нахождение точных решений уравнения Шредингера с таким гамильтонианом практически невыполнимо. Этому препятствует наличие взаимной потенциальной энергии, из-за которой невозможно разделение переменных. Если бы эта энергия отсутствовала, то гамильтониан  $H$  представлял бы собой сумму гамильтонианов электронов в поле ядра:

$$H = \sum_i \hat{H}_i,$$

где  $\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze}{r_i}$  — гамильтониан  $i$ -го электрона. В этом случае достаточно было бы решить уравнение

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i.$$

Здесь  $\psi_i(r_i)$  — волновая функция  $i$ -го электрона в поле ядра и  $E_i$  — энергия этого электрона. Если теперь образовать произведение волновых функций  $\psi_i$ , то оно, очевидно, будет удовлетворять уравнению Шредингера с гамильтонианом  $\hat{H}$  и энергией  $E = \sum_i E_{i.}$

Однако в действительности произведение волновых функций  $\psi_i$ , хотя и удовлетворяет уравнению Шредингера в пренебрежении взаимодействием электронов, тем не менее не является правильной волновой функцией системы электронов.

Дело в том, что если волновую функцию  $\psi$  системы электронов считать равной произведению волновых функций  $\psi_i$  отдельных электронов, то это соответствует предположению, что отдельные электроны различимы. Иными словами, хотя все они обладают одинаковой массой и одинаковым зарядом, их можно как-то отличить один от другого, например, предварительно пронумеровав их. В классической механике это возможно, потому что если есть, например, две одинаковые частицы и пронумеровать их, то в каждый момент времени, следя за траекториями этих частиц, можно установить, с какой траекторией связана частица 1, а с какой — частица 2.

В квантовой механике не существует понятия траектории, поэтому нет возможности различать одинаковые частицы, т. е. нельзя отличить один электрон от другого. Поэтому необходимо с самого начала при исследовании уравнения Шредингера для сложных атомов учитывать принципиальную невозможность отличать один электрон от другого или, как говорят, учитывать принцип неразличимости тождественных частиц.

Переходя к исследованию этого вопроса, отметим, что следует с самого начала учитывать существование спина, т. е. считать, что электрон обладает четырьмя степенями свободы — тремя пространственными и одной спиновой. Иными словами, необходимо считать, что  $\psi$ -функция электрона зависит от трех пространственных координат  $x, y, z$  и спиновой переменной  $\sigma$ , представляющей собой, например, проекцию спина  $S$  электрона на ось  $z$ . Обозначая для краткости  $x, y, z$  и  $\sigma$  одной буквой  $x$ , можно считать, что волновая функция сложной системы будет функцией от четверок чисел  $x_1, x_2, \dots, x_N$  для каждого из электронов:

$$\psi \equiv \psi(x_1, x_2, \dots, x_N).$$

В таком виде следует записывать и волновую функцию любой системы тождественных частиц, не обязательно электронной. При этом переменная  $\sigma$  будет изменяться в пределах  $-S \leq \sigma \leq S$ , где  $S$  — спин частицы; число возможных значений  $\sigma$  равно  $2S + 1$  (в случае электрона  $S = \frac{1}{2}$ ).

Рассмотрим для простоты систему, состоящую всего из двух одинаковых частиц. Волновая функция ее будет  $\psi = \psi(x_1, x_2)$ . В силу тождественности частиц состояния системы, получающиеся друг из друга перестановкой обеих частиц, должны быть физически эквивалентными. Это значит, что должно выполняться соотношение

$$\psi(x_1, x_2) = k\psi(x_2, x_1),$$

где  $k$  — некоторая константа, равная по модулю единице. Если еще раз произвести перестановку частиц, то получим

$$\psi(x_1, x_2) = k\psi(x_2, x_1) = k^2\psi(x_1, x_2),$$

откуда следует, что  $k^2 = 1$ , т. е.  $k = \pm 1$ .

Таким образом, есть две возможности:  $k = +1$  и  $k = -1$ . В первом случае

$$\psi(x_2, x_1) = \psi(x_1, x_2),$$

а во втором

$$\psi(x_2, x_1) = -\psi(x_1, x_2).$$

В первом случае волновую функцию называют симметричной, а во втором — антисимметричной.

Симметрия волновой функции, т. е. свойство волновой функции быть симметричной или антисимметричной, сохраняется с течением времени; иными словами, симметрия функций  $\psi(x_1, x_2; t)$  и  $\psi(x_1, x_2, 0)$  одинакова. Это следует из уравнения Шредингера

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi.$$

Действительно, гамильтониан  $\hat{H}$  одинаковых частиц симметричен при перестановке частиц, поэтому симметрия функций  $\psi$  и  $\hat{H}\psi$  одинакова, а следовательно, одинакова симметрия функций  $\psi(x_1, x_2; t)$  и  $\frac{d}{dt} \psi(x_1, x_2, t)$ . Но

$$\psi(x_1, x_2; t + dt) = \psi(x_1, x_2; t) + dt \frac{\partial}{\partial t} \psi(x_1, x_2; t),$$

чем и доказывается наше утверждение для моментов времени  $t$  и  $t + dt$ . Отсюда в свою очередь можно заключить и об одинаковости симметрии волновой функции в моменты времени, отличающиеся конечным интервалом.

Из этого важного утверждения следует, что свойство волновой функции системы одинаковых частиц быть симметричной или антисимметричной может зависеть только от природы самой частицы. И действительно, симметрия волновой функции определяется только спином частицы. Именно, если спин частицы целый:  $S = 0, 1, 2, \dots$ , то волновая функция системы одинаковых частиц с таким спином будет симметричной. Если же спин частицы полуцелый:  $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  и т. д., то волновая функ-

ция системы одинаковых частиц с таким спином будет антисимметричной. Эти утверждения составляют содержание так называемой теоремы Паули.

Частицы, обладающие целым спином, называются бозонами, а частицы, обладающие полуцелым спином, — фермионами. Если система состоит из одинаковых бозонов, то ее волновая функция будет симметричной по отношению к перестановке любой пары частиц. В случае системы, состоящей из одинаковых фермионов, волновая функция будет менять свой знак при перестановке любой пары частиц.

Термин «частица», которым мы все время пользуемся, нуждается в разъяснении. Дело в том, что можно подумать, что «частица» — это нечто неделимое. В этом случае говорят, что частица является элементарной. Примером элементарной частицы является электрон. Но частица может быть и сложной, т. е. может состоять из других частиц. В ряде задач не интересуются структурой частицы и рассматривают ее как единое целое. Можно рассматривать системы таких частиц и применять к ним квантовую механику. Если эти частицы одинаковы, то волновая функция системы сложных частиц (но тождественных) должна быть либо симметричной, либо антисимметричной, а какой из этих случаев осуществляется, зависит от величины спина частицы. Частица будет симметричной, если в ее состав входит четное число элементарных фермионов, и антисимметричной, если в ее состав входит нечетное число элементарных фермионов. Например, если рассматривать атом водорода как единое целое, то это будет симметричная частица. Симметричной является также  $\alpha$ -частица, состоящая из двух протонов и двух нейтронов, так как спин нейтрона, как и спин протона, равен  $\frac{1}{2}$ . Симметрич-

ным будет и дейтрон, состоящий из одного протона и одного нейтрона. Напротив, ядро трития, состоящее из двух нейтронов и одного протона, представляет собой антисимметричную частицу; антисимметричным будет и атом дейтерия, отличающийся от атома водорода тем, что в его состав вместо протона входит дейтрон.

Рассмотрим подробнее систему частиц, которые не взаимодействуют (точнее, почти не взаимодействуют). Гамильтониан такой системы представляет собой сумму гамильтонианов отдельных частиц:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i,$$

где  $\hat{H}_i$  — гамильтониан  $i$ -й частицы:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U_i(\mathbf{r}_i).$$

Не будем сначала предполагать, что частицы, составляющие систему, тождественны. Тогда волновая функция  $\psi$  системы невзаимодействующих частиц будет равна произведению волновых функций  $\psi_i$  отдельных частиц:  $\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N$ . Считая  $\psi_i$  собственными функциями гамильтонианов  $\hat{H}_i$ :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i,$$

находим собственное значение энергии системы

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N.$$

Предположим теперь, что частицы тождественны, т. е. неразличимы. Тогда наш вывод о том, что собственная функция системы частиц равна просто произведению собственных функций отдельных частиц, будет неправильным, так как он не учитывает тождественности частиц и вытекающей отсюда необходимости определенной симметрии волновых функций. Действительно, записанное произведение волновых функций не является ни симметричным, ни антисимметричным, поэтому не может быть правильным.

Чтобы выяснить, какой должна быть волновая функция системы невзаимодействующих тождественных частиц, заметим предварительно, что гамильтонианы таких частиц  $\hat{H}_i \equiv \hat{H}(x_i) = = \hat{p}_i^2/2m + V(r_i)$  совершенно одинаковы (они действуют только на координаты разных частиц), поэтому эти гамильтонианы имеют одинаковые собственные значения  $E_n$  и обладают одинаковыми собственными функциями  $\psi_n$ :

$$\hat{H}(x) \psi_n(x) = E_n \psi(x),$$

где  $n$  — номер состояния отдельной частицы

Отсюда легко заключить, что энергия системы частиц, т. е. собственное значение гамильтониана системы частиц  $\hat{H} = = \sum_i \hat{H}(x_i)$ , будет равно сумме собственных значений гамильтонианов  $\hat{H}(x_i)$ , а собственная функция гамильтониана  $\hat{H}$  будет выражаться в виде некоторой суперпозиции произведений собственных функций гамильтонианов  $\hat{H}(x_i)$ . Действительно, рассмотрим, например, систему двух тождественных частиц, находящихся в состояниях  $n$  и  $m$ :

$$\hat{H}(x_1) \psi_n(x_1) = E_n \psi_n(x_1),$$

$$\hat{H}(x_2) \psi_m(x_2) = E_m \psi_m(x_2).$$

Решением уравнения Шредингера для системы обеих частиц будет, очевидно, функция  $\psi_n(x_1) \psi_m(x_2)$ , т. е.

$$\hat{H}(\psi_n(x_1) \psi_m(x_2)) = (E_n + E_m) (\psi_n(x_1) \psi_m(x_2)).$$

Но так как гамильтониан  $\hat{H} = \hat{H}(x_1) + \hat{H}(x_2)$  симметричен относительно перестановки  $x_1 \rightarrow x_2, x_2 \rightarrow x_1$  (гамильтонианы  $\hat{H}(x_1)$  и  $\hat{H}(x_2)$  одинаковы), то функция  $\psi_m(x_1) \psi_n(x_2)$  также будет удовлетворять уравнению Шредингера для систем частиц:

$$\hat{H}(\psi_m(x_1) \psi_n(x_2)) = (E_m + E_n) (\psi_m(x_1) \psi_n(x_2))$$

с такой же энергией  $E_n + E_m$ . Но отсюда в свою очередь следует, что любая линейная комбинация функций  $\psi_n(x_1) \psi_m(x_2)$  и  $\psi_m(x_1) \psi_n(x_2)$ :

$$\psi(x_1, x_2) = c_1 \psi_n(x_1) \psi_m(x_2) + c_2 \psi_m(x_1) \psi_n(x_2),$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — произвольные константы, также будет удовлетворять уравнению Шредингера с той же общей энергией  $E = E_n + E_m$ :

$$\hat{H}\psi(x_1, x_2) = E\psi(x_1, x_2).$$

Это значит, что состояние системы тождественных частиц с определенной энергией  $E$  вырождено.

Учтем теперь, что волновая функция системы тождественных частиц может быть только либо симметричной, либо антисимметричной по отношению к перестановке частиц. Это значит, что возможны только два случая:

$$\psi(x_1, x_2) = c \{ \psi_n(x_1) \psi_m(x_2) + \psi_n(x_2) \psi_m(x_1) \}$$

и

$$\psi(x_1, x_2) = c \{ \psi_n(x_1) \psi_m(x_2) - \psi_n(x_2) \psi_m(x_1) \}.$$

Константу  $c$  можно определить из условия нормировки. Именно, исходим из того, что система функций  $\psi_n(x)$  является ортонормированной:

$$\sum_{\sigma} \int \psi_n^*(x) \psi_m(x) dV = \delta_{nm}.$$

Тогда следует считать, что  $c = 1/\sqrt{2}$ .

Таким образом, используя собственные функции гамильтониана  $\hat{H}(x_i)$  отдельной частицы, можно построить симметричную и антисимметричную собственные функции системы двух тождественных не взаимодействующих частиц:

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_n(x_1) \psi_m(x_2) \pm \psi_n(x_2) \psi_m(x_1) \}.$$

Симметричная волновая функция описывает систему частиц в том случае, если они являются бозонами, т. е. имеют целый спин. Антисимметричная волновая функция описывает систему тождественных не взаимодействующих частиц в том случае, если частицы являются фермионами, т. е. имеют полуцелый спин.

Видим, что вырождение состояний системы, обладающей определенной энергией, устраняется требованием определенной симметрии волновой функции.

Наши выводы, полученные для системы, состоящей из двух частиц, могут быть легко обобщены на системы, содержащие произвольное число не взаимодействующих тождественных частиц. В этом случае в качестве волновых функций системы следует выбирать определенные линейные комбинации произведений волновых функций отдельных частиц, являющихся собственными функциями гамильтониана отдельной частицы. Линейные комбинации функций должны строиться таким образом, чтобы волновая функция системы была либо симметричной, либо антисимметричной при перестановке координат (включая спиновую) любой пары частиц.

Запишем эти комбинации. Обозначим через  $n_1, n_2, \dots, n_N$  индивидуальные состояния рассматриваемой системы, содержащей  $N$  частиц. Тогда исходной волновой функцией системы не взаимодействующих частиц будет произведение  $\psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2) \dots \dots \psi_{n_N}(x_N)$ . Построим теперь другие произведения этих же индивидуальных функций, которые отличаются от исходной функции перестановкой какой-либо пары частиц. Это эквивалентно тому, чтобы сделать какую-либо перестановку чисел  $n_1, n_2, \dots, n_N$ . В результате числа  $n_1, n_2, \dots, n_N$  заменяются числами  $p_{n_1}, p_{n_2}, \dots, p_{n_N}$ , где  $p$  служит для обозначения перестановки.

Таким образом, для симметричной волновой функции получим выражение

$$\psi_{\text{сим}} = c_s \sum_p \psi_{p_{n_1}}(x_1) \psi_{p_{n_2}}(x_2) \dots \psi_{p_{n_N}}(x_N),$$

где суммирование производится по всем перестановкам  $p$ ,  $c_s$  обозначает нормировочную константу.

Антисимметричная волновая функция определяется формулой

$$\psi_{\text{антисим}} = c_a \sum_p (-1)^p \psi_{p_{n_1}}(x_1) \psi_{p_{n_2}}(x_2) \dots \psi_{p_{n_N}}(x_N),$$

где суммирование снова производится по всем перестановкам  $p$ ,  $c_a$  обозначает нормировочную константу. Это выражение можно, очевидно, представить в виде детерминанта

$$\psi_{\text{антисим}} = c_a \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(x_1) & \psi_{n_1}(x_2) & \dots & \psi_{n_1}(x_N) \\ \psi_{n_2}(x_1) & \psi_{n_2}(x_2) & \dots & \psi_{n_2}(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n_N}(x_1) & \psi_{n_N}(x_2) & \dots & \psi_{n_N}(x_N) \end{vmatrix}.$$

Какую из этих функций следует выбрать, зависит от спина частицы: первую в случае целого спина, вторую в случае полужелого спина.

Выражение для волновой функции системы тождественных невзаимодействующих частиц в виде детерминанта приводит к следующему важному выводу. Пусть в ряде квантовых чисел  $n_1, n_2, \dots, n_N$  совпадают два числа. Тогда в детерминанте будут совпадать две строчки и, следовательно, он обратится в нуль. Это значит, что система тождественных невзаимодействующих фермионов не может находиться в таком состоянии, в котором индивидуальные состояния хотя бы двух частиц совпадают. Этот важный вывод называется принципом Паули.

Приведем еще выражение для нормировочных констант. В случае симметричной волновой функции некоторые из чисел  $n_1, n_2, \dots, n_N$  могут совпадать. Если индивидуальные состояния обозначить через  $1, 2, \dots, s$ , то в них может находиться соответственно  $N_1, N_2, \dots, N_s$  частиц. причем  $N_1 + N_2 + \dots + N_s = N$ . Эти числа ( $N_i$ ) называются числами заполнения. Они в случае бозонов могут быть произвольными, в случае фермионов в силу принципа Паули могут принимать только два значения 0 и 1.

Константы  $c_s$  и  $c_a$  выражаются через числа заполнения. В случае симметричной волновой функции нормировочная константа

$$c_s = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots N_s!}{N!}},$$

а в случае антисимметричной функции

$$c_a = \frac{1}{\sqrt{N!}}.$$

## 6.5. САМОСОГЛАСОВАННОЕ ПОЛЕ

Установив свойство симметрии волновой функции системы тождественных частиц, возвратимся снова к квантовой механике сложного атома.

Как уже отмечалось, решить уравнение Шредингера для атома, содержащего больше одного электрона, в аналитической форме невозможно. Это связано с тем, что электроны атома взаимодействуют не только с ядром, но и между собой. Наличие в гамильтониане атома энергии взаимодействия электронов и делает задачу аналитически неразрешимой, так как при этом все переменные (координаты) перемешиваются и невозможно их разделить. Таким образом, возникает важный вопрос: как приближенно учесть взаимодействие электронов и при этом получить достаточно правильную квантовую механику сложного атома. Этой цели служит введение понятия самосогласованного поля. Идея самосогласованного поля заключается в том, что каждый электрон атома находится в некотором эффективном поле, создаваемом как ядром, так и самими электронами. Это поле и называется самосогласованным.

Объясним его введение на примере атома гелия, содержащего два электрона. Предполагаем, что каждый электрон описывается волновой функцией, зависящей только от его координат, и эта функция удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_a + U_a(r_a) \right] \psi_a(r_a) = E_a \psi_a(r_a),$$

где  $U_a$  — потенциальная энергия электрона  $a$  ( $a = 1, 2$ ), движущегося в поле ядра и в поле заряда второго электрона. Эта потенциальная энергия электрона определяется формулой

$$U_1(r_1) = -\frac{2e^2}{r_1} + \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^2(r_2) dV_2.$$

Здесь второе слагаемое учитывает пространственное распределение зарядов второго электрона. Аналогичная формула справедлива и для  $U_2(r_2)$ . Эти формулы не учитывают симметрии волновой функции атома гелия, связанной с тождественностью электронов, но эту симметрию можно учесть (метод Хартри — Фока). Однако исследование получаемых таким образом уравнений Шредингера для отдельных электронов атома представляет собой очень сложную математическую задачу, которую можно решать только приближенно.

Возникает вопрос: нельзя ли разделить задачу на две части, а именно: сначала ввести единый для всех электронов атома потенциал (а не для каждого электрона в отдельности), а затем исследовать движение каждого электрона атома в этом едином потенциале, который по идее не должен зависеть от движения отдельных электронов (как это считается в методе Хартри — Фока). Такая постановка задачи оказывается возможной для достаточно сложных атомов, содержащих много электронов, так как в этом случае возможно использование квазиклассического приближения. Дело в том, что если атом содержит много электронов, то большинство электронов в силу принципа Паули будет неминуемо обладать большими значениями главного квантового числа, а как мы видели

при изучении атома Бора, большие главные квантовые числа соответствуют большим орбитам, для которых возможно классическое, а точнее, квазиклассическое описание. Это описание и используем для определения самосогласованного поля в атоме. Именно, будем одновременно использовать понятия координаты и импульса электрона. Этим, казалось бы, нарушается принцип неопределенности Гейзенберга, но в действительности одновременное введение понятий импульса и координаты возможно, если только оно производится с той точностью, которая требуется принципом неопределенности.

Чтобы разъяснить, как это может быть сделано, введем классическое фазовое пространство, включающее координаты частицы  $x, y, z$  и проекций ее импульса  $p_x, p_y$  и  $p_z$ . В классической механике каждой точке в таком шестимерном пространстве соответствует определенное динамическое состояние частицы. В квантовой механике такое соответствие невозможно, так как оно противоречит принципу неопределенности. Учитывая, что согласно этому принципу произведение неопределенности  $\Delta p_x$  и  $\Delta x$  не может быть меньше  $2\pi\hbar$ , разобьем фазовое пространство на ячейки объемом  $(2\pi\hbar)^3$ . Каждой такой ячейке будет соответствовать одно квантовомеханическое состояние частицы с определенными проекциями импульса.

Определим теперь элемент фазового объема, соответствующий элементу  $dV = dx dy dz$  объема обычного пространства и элементу  $d^3p = dp_x dp_y dp_z$  объема импульсного пространства, в котором импульс находится между  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ . Элемент фазового пространства  $d\tau$  равен произведению этих величин:

$$d\tau = d^3p dV.$$

В элементе объема  $d\tau$  фазового пространства содержится  $d\tau/(2\pi\hbar)^3$  ячеек и, следовательно, столько же квантовомеханических состояний частицы с определенной ориентацией спина. С учетом двух возможных ориентаций спина электрона получим  $2d\tau/(2\pi\hbar)^3$  состояний электрона. В каждом из них может находиться согласно принципу Паули не более одного электрона.

Будем теперь заполнять ячейки электронами, причем считать заполнение максимально плотным, т. е. считать, что импульс изменяется от  $p = 0$  до некоторого максимального значения  $p = p_0$ . Всего таких состояний будет  $2 \cdot \frac{4\pi}{3} p_0^3 dV / (2\pi\hbar)^3$  и в них нужно расположить  $n dV$  электронов, где  $n$  — локальная плотность электронов.

Таким образом, приходим к соотношению

$$n = \frac{p_0^3}{3\pi^2 \hbar^3},$$

где  $p_0$  — локальное значение максимального импульса электрона в том месте, где плотность равна  $n$ . Отсюда можно найти максимальное значение кинетической энергии электрона в том месте, где плотность электронов равна  $n$ :

$$\frac{p_0^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad p_0 = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}.$$

Введем теперь самосогласованный электростатический потенциал  $\phi(r)$  в точке  $r$  (поле считаем центрально-симметричным).

Сложив максимальную кинетическую энергию  $p_0^2/2m_e$  с потенциальной энергией  $-e\varphi$ , найдем максимальное значение полной энергии электрона в точке  $r$ , где плотность электронов равна  $n(r)$ :

$$\frac{p_0^2}{2m_e} - e\varphi = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} - e\varphi \equiv -e\varphi_0.$$

Величина  $-e\varphi_0$  должна быть, очевидно, отрицательной в силу finитности движения электронов. Кроме того, величина  $\varphi_0$  не может зависеть от координат — иначе электроны переходили бы из точек с меньшими  $\varphi_0$  в точки с большими  $\varphi_0$ .

Итак,

$$n = (2m_e e (\varphi - \varphi_0))^{3/2} \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3}.$$

Это соотношение связывает плотность электронов  $n(r)$  с потенциалом  $\varphi(r)$  в каждой точке атома.

При  $\varphi = \varphi_0$  плотность  $n(r)$  обращается в нуль, т. е. соответствует границе атома. Если рассматривается нейтральный атом, то на его границе потенциал должен обратиться в нуль, поэтому для нейтрального атома  $\varphi_0 = 0$ . Таким образом, в случае нейтрального атома

$$n = (2m_e e \varphi)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3.$$

Напомним, что электростатический потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho = 4\pi en,$$

Подставляя сюда найденное выражение для  $n$ , получаем уравнение

$$\Delta\varphi = \frac{8\sqrt{2} e^2 m_e^2}{3\pi \hbar^3} \varphi^{3/2},$$

которому удовлетворяет самосогласованный потенциал  $\varphi(r)$ . Это уравнение называется уравнением Томаса — Ферми.

Согласно основной нашей идее в поле  $\varphi(r)$  электроны движутся независимо, т. е. приходим к картине атома, в которой электроны, не взаимодействуя, движутся в самосогласованном поле  $\varphi(r)$ .

Уравнение Томаса — Ферми должно быть решено с соблюдением определенных граничных условий, а именно, при  $r \rightarrow 0$  поле  $\varphi(r)$  должно переходить в кулоновское поле ядра:  $Ze/r$ , где  $Ze$  — заряд ядра. При  $r \rightarrow \infty$  поле должно обращаться в нуль, причем быстрее, чем  $1/r$ , так как атом является нейтральным. Такое решение уравнения Томаса — Ферми можно получить только численно.

Отметим, что асимптотика решения уравнения Томаса — Ферми вблизи ядра имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} - 1,8m_e e^2 \hbar^{-2} Z^{\frac{4}{3}}.$$

Первое слагаемое здесь представляет собой потенциал поля ядра, а второе определяет потенциал, создаваемый электронами в месте нахождения ядра.

Отметим также, что из уравнения Томаса — Ферми вытекает соотношение

$$n(r) = Z^2 f(rZ^{1/3}),$$

где  $f$  — некоторая универсальная функция. Это соотношение показывает, что распределение плотности заряда в различных атомах оказывается подобным. Иными словами,  $n/Z^2$  является универсальной функцией  $rZ^{1/3}$ . Можно утверждать, что большая часть электронов в атоме с номером  $Z$  находится на расстояниях от ядра порядка  $\hbar^2/m e^2 Z^{1/3}$ .

Уравнение Томаса — Ферми становится неприменимым как в области очень малых, так и в области очень больших расстояний от ядра, но оно применимо в области средних расстояний, где находится большая часть электронов атома.

## 6.6. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМА

Уравнение Томаса — Ферми определяет самосогласованный электростатический потенциал  $\varphi(r)$ , действующий в атоме. В поле  $\varphi(r)$  движутся электроны атомов независимо один от другого — взаимодействие электронов учитывается в самосогласованном потенциале  $\varphi(r)$ . Поэтому можно для каждого электрона атома записать уравнение Шредингера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - e\varphi(r) \right] \psi(r) = E\psi(r),$$

где  $E$  — энергия электрона,  $\psi(r)$  — его волновая функция. Полная энергия атома  $E$  равна сумме энергий отдельных электронов:  $E = \sum E$ .

Так как поле  $\varphi(r)$  является центрально-симметричным, то в нем сохраняются квадрат момента электрона  $M^2 = \hbar l(l+1)$  и проекция момента  $M_z = \hbar m$  на ось  $z$ . Кроме азимутального квантового числа  $l$  и магнитного квантового числа  $m$  состояние электрона характеризуется еще радиальным квантовым числом  $n_r$ , определяющим число нулей радиальной функции. Наконец, состояние электрона характеризуется еще проекцией спина  $S_z = \hbar m_s$  на ось  $z$ . Вместо  $n_r$  удобнее ввести главное квантовое число  $n = n_r + l + 1$ , так как энергия электрона в атоме водорода зависит именно от  $n$ . Для других атомов энергия электронов зависит как от  $n$ , так и от  $l$ :

$$E = E(n, l).$$

Итак, волновая функция электрона зависит от четырех квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ :

$$\psi \equiv \psi_{n, l, m_l, m_s}(x), \quad x \equiv x, y, z, \sigma.$$

Обозначая совокупность чисел  $n, l, m_l, m_s$  одной буквой  $\eta$ , считаем, что все электроны атома находятся в индивидуальных состояниях  $\eta$ .

Волновая функция всего атома согласно принципу Паули выражается в виде

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_{\eta_1}(x_1) & \psi_{\eta_1}(x_2) & \dots & \psi_{\eta_1}(x_z) \\ \psi_{\eta_2}(x_1) & \psi_{\eta_2}(x_2) & \dots & \psi_{\eta_2}(x_z) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\eta_z}(x_1) & \psi_{\eta_z}(x_2) & \dots & \psi_{\eta_z}(x_z) \end{vmatrix}.$$

В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми четверками чисел  $n, l, m_l, m_s$ . Иными словами, максимальное число электронов  $Z(\eta)$  с данным  $\eta$  равно единице:

$$Z(n, l, m_l, m_s) = 1.$$

Если просуммировать эту величину по  $m_s$ , то получим максимальное число электронов в атоме, обладающих определенными значениями  $n, l$  и  $m_l$ :

$$Z(n, l, m_l) = 2.$$

Если просуммировать эту величину по  $m_l$ , то получим максимальное число электронов, обладающих заданными значениями  $n$  и  $l$ :

$$Z(n, l) = 2(2l + 1).$$

О совокупности этих электронов говорят, что они заполняют оболочку  $(n, l)$ . Полагая  $l = 0, 1, \dots$ , получаем значения чисел электронов в разных оболочках:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \\ Z(n, l) = 2, 6, 10, 14, \dots$$

Эти числа не зависят от  $n$ , а определяются только значением орбитального квантового числа  $l$ , но неявная зависимость от  $n$  есть, так как главное квантовое число  $n$  не может быть меньше  $l + 1$ :

$$n \geq l + 1.$$

Замечательным свойством заполненной электронной оболочки является то, что суммарный момент оболочки  $L$  равен нулю, так как моменты отдельных электронов, входящих в оболочку, компенсируют один другого. Действительно, суммарное магнитное квантовое число оболочки  $M = \sum m_l = 0$ . Но  $L$  представляет собой максимальное значение  $M$ , поэтому для замкнутой оболочки  $L = 0$ .

Энергия отдельного электрона атома  $E$  является некоторой функцией  $n$  и  $l$ , т. е.  $E = E(n, l)$ ; полная энергия атома равна сумме  $E(n, l)$ :

$$E = \sum E(n, l).$$

В основном состоянии атома энергия его минимальна, поэтому, казалось бы, для получения основного состояния атомов нужно найти минимальное значение индивидуальной энергии  $E(n, l)$ , т. е. найти те значения квантовых чисел  $n$  и  $l$ , при которых величина  $E(n, l)$  будет минимальной; после этого минимальное значение  $E_{\text{мин}}$  необходимо умножить на число электронов, т. е. на  $Z$ . Однако такой метод нахождения основного состояния атома неправильный, так как он противоречит принципу Паули. Действительно, ведь мы считали, что в состоянии  $(n, l)$  находятся

Таблица 1

Группа	Оболочки	Число электронов
I	1s	2
II	2s, 2p	$2 + 2 \cdot 3 = 8$
III	3s, 3p	$2 + 2 \cdot 3 = 8$
IV	4s, 3d, 4p	$2 + 2 \cdot 5 + 2 \cdot 3 = 18$
V	5s, 4d, 5p	$2 + 2 \cdot 5 + 2 \cdot 3 = 18$
VI	6s, 4f, 5d, 6p	$2 + 2 \cdot 7 + 2 \cdot 5 + 2 \cdot 3 = 32$
VII	7s, 6d, 5f, ...	

L	K		L			M			N				O				
	n=1	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	
1H	1																
2He	2																
3Li	2	1															
4Be	2	2															
5B	2	2	1														
10Ne	2	2	6														
11Na	2	2	6	1													
12Mg	2	2	6	2													
13Al	2	2	6	2	1												
18Ar	2	2	6	2	6												
19K	2	2	6	2	6		1										
20Ca	2	2	6	2	6		2										
29Cu	2	2	6	2	6	10	1										
30Zn	2	2	6	2	6	10	2										
31Ga	2	2	6	2	6	10	2	1									
36Kr	2	2	6	2	6	10	2	6									
37Rb	2	2	6	2	6	10	2	6				1					
38Sr	2	2	6	2	6	10	2	6				2					
47Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10			1					
48Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2					
49In	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	1				
54Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6				
55Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6				
56Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	6				
79Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	10			
80Hg	2	2	6	6	6	10	2	6	10	14		2	6	10			
81Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	10			
86Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	10			
87Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	10			
88Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	10			
92U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	10		3	
100Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		2	6	10		11	

все  $Z$  электронов атома, т. е. что все они обладают одинаковыми значениями  $n$  и  $l$ , в то время как в действительности данными значениями  $n$  и  $l$  может обладать согласно принципу Паули только  $2(2l + 1)$  электронов.

Если бы в состав атома входили не электроны, а какие-либо одинаковые бозоны, например пионы, спин которых равен нулю, то все они могли бы находиться в одном и том же состоянии, и основному состоянию атома соответствовала бы энергия, равная  $ZE_{\text{мин}}$ . Так как в состав атома входят не бозоны, а электроны, являющиеся фермионами, то энергию основного состояния атома определить так просто нельзя. Нужно учесть принцип Паули, из которого вытекает, что электроны должны заполнять состояния с разными значениями  $n$  и  $l$ . При этом будут заполняться постепенно с ростом  $Z$  разные электронные оболочки, т. е. атом будет иметь оболочечную электронную структуру.

Таблица 2

$n=6$ $P$						$n=7$ $Q$						
0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	6
1												
2												
1												
2												
2	1											
2	6											
2	6											
2	6					1						
2	6	1										
2	6	1										
							1					
							2					
							2					
							2					

При постепенном, с увеличением атомного номера  $Z$ , заполнении электронных оболочек во внешних оболочках ряда атомов оказывается одинаковое число электронов. Такие атомы обладают очень сходными химическими свойствами. Свойства эти повторяются с ростом  $Z$ , т. е. возникает периодическая закономерность в изменении химических свойств элементов, если расположить их в ряд по возрастающему атомному номеру  $Z$ . Этот закон — периодический закон в химии — был открыт Д. И. Менделеевым и является основой классификации химических элементов (Д. И. Менделеев располагал элементы в порядке возрастания их атомных масс  $A$ , но атомная масса растет с увеличением  $Z$ ).

Объясним, как происходит постепенное заполнение электронных оболочек в атомах. В оболочке  $(n, l)$ , как нам известно, может находиться максимально  $2(2l + 1)$  электронов. Обычно азимутальное квантовое число  $l$  обозначают малой латинской буквой:

$$l = 0, 1, 2, \dots, \\ s, p, d, \dots,$$

так что различные оболочки могут содержать следующие числа электронов:  $ns - 2$ ;  $np - 6$ ;  $nd - 10$  и т. д. Постепенное заполнение электронами различных оболочек происходит группами (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что первая группа заполняется в H и He. Вторая и третья группы заполняются электронами атомов, относящимися к двум первым (малым) периодам по 8 элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Третья и четвертая группы заполняются электронами атомов, принадлежащих двум большим периодам по 18 элементов периодической системы. Пятая группа соответствует большому периоду, включающему редкоземельные элементы и содержащему 32 элемента. Последняя группа не заполняется полностью в существующих в природе элементах.

Электронные оболочки атомов химических элементов приведены в табл. 2. Таблица химических элементов начинается с водорода (H). Атом водорода имеет всего один электрон, нормальным состоянием которого является состояние  $1s$ . В атоме следующего элемента — гелия (He) добавляется еще один электрон, который также находится в состоянии  $1s$ . Энергия связи каждого из этих электронов в атоме гелия значительно больше энергии связи электрона в атоме водорода. Это связано с усилением электростатического поля в случае атома гелия в области пространства вблизи ядра, в которой в основном находятся  $1s$ -электроны гелия.

В атоме лития (Li) содержится три электрона. Но все они не могут уже находиться в состоянии  $1s$ : в этом состоянии может находиться только два электрона, третий же должен перейти на более высокий уровень  $2s$ . Переход на более высокую оболочку приводит к уменьшению энергии связи электрона. Таким образом, энергия связи растет при переходе от  $Z = 1$  к  $Z = 2$  и падает при переходе от  $Z = 2$  к  $Z = 3$ . Видим, что оболочечная структура приводит к немонотонному изменению энергии связи электрона с ростом  $Z$ .

В атомах химических элементов от Be ( $Z = 4$ ) до Ne ( $Z = 10$ ) последовательно добавляется сначала еще один  $2s$ -элек-

трон, а затем шесть электронов, находящихся в состоянии  $2p$ . Энергия связи при этом монотонно возрастает.

Мы рассмотрели два периода периодической системы элементов. Следующим элементом является натрий (Na), атом которого содержит 11 электронов ( $Z = 11$ ). В атоме натрия 10 электронов имеют такую же конфигурацию, как и 10 электронов в атоме неона. Одиннадцатый электрон должен, однако, перейти на более высокий уровень, а именно на уровень  $3s$ . При этом энергия связи скачком уменьшается (по сравнению с неоном).

При переходе к атому магния (Mg), содержащему 12 электронов ( $Z = 12$ ), добавочный по сравнению с натрием электрон также попадает в состояние  $3s$ , но уже начиная с атома алюминия (Al), содержащего 13 электронов ( $Z = 13$ ), происходит постепенное заполнение оболочки  $3p$ . В этой оболочке может находиться 6 электронов и заполнение этой оболочки заканчивается в атоме аргона (Ar), содержащем 18 электронов ( $Z = 18$ ). На этом заканчивается третий период периодической системы элементов.

Четвертый период начинается с атома калия (K), содержащего 19 электронов ( $Z = 19$ ), 18 из которых имеют конфигурацию электронов атома аргона, а девятнадцатый попадает в состояние  $4s$ . В атоме кальция (Ca), содержащем 20 электронов ( $Z = 20$ ), в этом состоянии находятся два электрона, а далее, начиная с атома Sc, содержащего 21 электрон ( $Z = 21$ ), наряду с заполнением оболочки  $4s$  происходит постепенное заполнение оболочки  $3d$ .

Начиная с атома галлия (Ga), содержащего 31 электрон ( $Z = 31$ ), постепенно происходит заполнение оболочки  $4p$ , которое заканчивается в атоме криптона (Kr), содержащем 36 электронов ( $Z = 36$ ).

Не будем далее описывать подробно постепенное заполнение оболочек у атомов всех химических элементов, а приведем лишь электронные конфигурации элементов так называемых главных групп (элементы, содержащие заполненные  $d$ - и  $f$ -оболочки или не содержащие их вовсе, называются элементами главных групп). В табл. 3 степень  $s, p, d, f$  означает число электронов, находя-

Таблица 3

	$s$	$s^2$	$s^2p$	$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	$s^2p^6$	
$n=2$	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2$
3	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{15}\text{Ar}$	$2s^22p^6$
4	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$							$3s^23p^6$
4	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{36}\text{Kr}$	$3d^{10}$
5	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$							$4s^24p^6$
5	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{53}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$	$4d^{10}$
6	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$							$5s^25p^6$
6	${}_{79}\text{Au}$	${}_{80}\text{Hg}$	${}_{81}\text{Tl}$	${}_{82}\text{Pb}$	${}_{83}\text{Bi}$	${}_{84}\text{Po}$	${}_{85}\text{At}$	${}_{86}\text{Rn}$	$4f^{14}5d^{10}$
7	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$							$6s^26p^6$
	${}^2S_{1/2}$	${}^1S_0$	${}^2P_{1/2}$	${}^3P_0$	${}^4S_{3/2}$	${}^3P_2$	${}^2P_{3/2}$	${}^1S_0$	

щихся в данном состоянии. В каждом атоме полностью заполненные оболочки указаны справа от таблицы в той же и во всех более высоких строчках. В нижней строчке приведены основные состояния атомов.

Отметим, что электроны в  $p$ -оболочке появляются впервые при  $Z = 5$  (В),  $d$ -электроны появляются при  $Z = 21$  (Sc),  $f$ -электроны при  $Z = 58$  (Ce). Эти значения  $Z$  могут быть предсказаны, исходя из уравнения Томаса — Ферми. Для этого следует рассмотреть эффективную потенциальную энергию электрона с моментом  $l$ :

$$U_l = -e\varphi + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}.$$

Здесь первый член представляет собой потенциальную энергию электрона в самосогласованном электростатическом поле  $\varphi(r)$ , а второй — центробежную энергию электрона с моментом  $l$ .

Чтобы движение было финитным, эффективная потенциальная энергия должна быть отрицательной. Поэтому, если при данных  $Z$  и  $l$  эффективная потенциальная энергия положительна при всех  $r$ , то в рассматриваемом атоме не может быть электронов с рассматриваемым значением момента  $l$ . Если при заданном  $l$  изменять  $Z$ , то при малых  $Z$  эффективная потенциальная энергия будет положительной. При увеличении  $Z$  наступит момент, когда кривая  $U_l(r)$  коснется оси абсцисс, а при больших  $Z$  эффективная потенциальная энергия будет отрицательной. Поэтому момент появления в атоме электронов с моментом  $l$  определяется условиями

$$U_l(r) = 0, U'_l(r) = 0,$$

из которых может быть вычислено

$$Z = 0,155 (2l + 1)^3.$$

Полагая здесь  $l = 1, 2, 3, \dots$ , получаем для  $Z$  значения 5, 21, 58, ...

Ряд свойств атомов, в том числе химические свойства элементов, зависят главным образом от внешних электронных оболочек. Оболочки характеризуются значениями орбитального  $L$  и спинового  $S$  моментов. Чтобы найти эти величины, следует воспользоваться правилом сложения моментов и принципом Паули. Покажем это на нескольких примерах.

Рассмотрим сначала два электрона, находящиеся в состояниях  $(n, p)$  и  $(n_1, p)$ . Суммарный орбитальный момент  $L$  может, очевидно, принимать значения 2, 1, 0. Состояние с такими моментами обозначается большими латинскими буквами  $D, P, S$ . Суммарный спиновый момент может принимать значения 1, 0. Если  $n_1 \neq n$ , то возможны любые комбинации полученных значений  $L$  и  $S$ . Иными словами, рассматриваемые два электрона могут приводить к шести состояниям  ${}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$ . Индекс в левом верхнем углу равен  $2S + 1$  и называется мультиплетностью состояния.

Пусть теперь  $n = n_1$ , т. е. имеем электронную конфигурацию  $np^2$ . Тогда принцип Паули не будет допускать существования всех выписанных шести состояний. Именно, будут запрещены состояния  ${}^3D, {}^1P, {}^3S$ , а останутся возможными только состояния  ${}^1D, {}^3P, {}^1S$ . Чтобы убедиться в этом, запишем возможные значения

$m_l$  и  $m_s$  для обоих электронов с учетом принципа Паули в виде следующей таблицы:

	$m_l,$	$m_s$		$m_l,$	$m_s$
$\bar{a}$	1,	$\frac{1}{2}$	$\bar{a}'$	1,	$-\frac{1}{2}$
$\bar{b}$	0,	$\frac{1}{2}$	$\bar{b}'$	0,	$-\frac{1}{2}$
$\bar{c}$	-1,	$\frac{1}{2}$	$\bar{c}'$	-1,	$-\frac{1}{2}$

Будем теперь комбинировать различные состояния. Получим тогда таблицу, в которой  $M_L$ ,  $M_S$  обозначают суммарные значения магнитного квантового числа и проекции спина  $S_z$ :

	$M_L$	$M_S$
$\bar{a} + \bar{a}'$	2,	0
$\bar{a} + \bar{b}'$	1,	0
$\bar{a} + \bar{c}'$	0,	0
$\bar{c} + \bar{b}'$	-1,	0
$\bar{c} + \bar{c}'$	-2,	0
$\bar{b} + \bar{a}'$	1,	0
$\bar{b} + \bar{b}'$	0,	0
$\bar{b} + \bar{c}'$	-1,	0
$\bar{a} + \bar{b}$	1,	1
$\bar{a} + \bar{c}$	0,	1
$\bar{b} + \bar{c}$	-1,	1
$\bar{a}' + \bar{b}'$	1,	-1
$\bar{a}' + \bar{c}'$	0,	-1
$\bar{b}' + \bar{c}'$	-1,	-1
$\bar{c} + \bar{a}'$	0,	0

Первые пять строк в этой таблице относятся, очевидно, к состоянию  ${}^1D$ , т. е.  $L = 2$ ,  $S = 0$ . Следующие девять строк принадлежат состоянию  ${}^3P$ , т. е.  $L = 1$ ,  $S = 1$ ; наконец, последняя строка соответствует состоянию  ${}^1S$ , т. е.  $L = 0$ ,  $S = 0$ .

Таким образом, мы получили только три состояния  ${}^1D$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1S$ . Этим состояниям соответствуют различные значения энергии. Различие в энергии атомных уровней, обладающих различными значениями  $L$  и  $S$  при одинаковой электронной конфигурации, обусловлено электростатическим взаимодействием электронов. Чтобы найти состояние с наименьшей энергией, следует воспользоваться следующим правилом (правило Хунда).

Наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным при данной электронной конфигурации значением  $S$  и наибольшим возможным при этом  $S$  значением  $L$ .

В рассмотренном примере наименьшей энергией будет обладать терм  ${}^3P$ . В действительности этот терм расщепляется под

влиянием спин-орбитального взаимодействия на три подгруппы или, как говорят, три составляющие мультиплета. Число составляющих мультиплета определяется мультиплетностью, т. е. величиной  $2S + 1$ . Этим составляющим соответствуют три значения суммарного момента  $J$ , изменяющегося в пределах  $|L - S| \leq J \leq L + S$ . В данном случае  $J = 2, 1, 0$ . Соответствующие составляющие обозначаются символами  $^{2S+1}L_J$ . Наименьшей энергией обладает составляющая  $^3P_0$ .

Рассмотрим теперь состояние  $np^3$ . В данном случае максимальное значение  $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ . При этом с учетом принципа Паули максимальное значение  $M_L = 1 + 0 - 1 = 0$ . Максимальное значение  $M_L$  есть  $L$ , поэтому минимумом энергии для конфигурации электронов  $np^3$  будет обладать терм  $^4S$ .

Аналогично можно найти терм с минимальной энергией для электронной конфигурации  $nd^2$ . При этом максимально возможное  $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ , а соответствующее этому спину максимальное значение  $L = 2 + 1 = 3$ . Поэтому минимальной энергией будет обладать терм  $^3F$ .

Для замкнутой оболочки, содержащей  $2(2l + 1)$  электронов, суммарные орбитальный и спиновый моменты равны нулю, поэтому конфигурации, содержащие  $r$  электронов и  $2(2l + 1) - r$  электронов, дают одинаковые термы с минимальной энергией. В частности, для конфигураций  $np$  и  $np^5$  основным термом (обладающим минимальной энергией) будет терм  $^2P$ , для конфигураций  $np^2$  и  $np^4$  — терм  $^3P$ , для конфигураций  $np^3$  — терм  $4S$ , для конфигураций  $nd^2$  и  $nd^8$  — терм  $^3F$ .

Если число электронов в конфигурации меньше или равно  $2l + 1$ , то наименьшей энергией в мультиплете обладает составляющая с минимальным  $J$ , т. е.  $J = |L - S|$ . Если число электронов больше  $2l + 1$ , но меньше  $2(2l + 1)$ , то минимальной энергией в мультиплете  $^{2S+1}L_J$  будет обладать составляющая с максимально возможным  $J$ , т. е.  $J = L + S$ .

Отметим, что атомы благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) все находятся в состоянии  $S_0$ . Их электронные конфигурации содержат только заполненные оболочки. Эти электронные конфигурации обладают особенно большой устойчивостью. Это проявляется в том, что значения энергии связи для них, т. е. потенциалы ионизации, наибольшие в соответствующих рядах. Именно с этим связана химическая инертность благородных газов.

## 6.7. АТОМ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

До сих пор мы рассматривали состояния изолированного атома, на который не действовали внешние силы. Теперь изучим действие на атом внешних сил — электрического и магнитного полей.

Начнем с рассмотрения влияния на атом постоянного и однородного электрического поля. Суммарное поле, в котором движутся электроны атома, не будет теперь центрально-симметричным, поэтому не будет сохраняться полный момент атома.

Однако суммарное поле, в котором движутся электроны, будет обладать аксиальной симметрией. (Осью симметрии будет направление внешнего электрического поля  $\mathbf{E}$ ; это направление примем за ось  $z$ .) Поэтому точно сохраняющейся величиной, кроме энергии  $E$ , будет проекция полного момента  $M_J$  на ось  $z$ .

Наряду с изменением симметрий под влиянием поля происходит изменение энергии атома. Это явление называется эффектом Штарка. Наша задача заключается в определении изменения энергии атома, вызванного внешним полем.

Как известно из классической электродинамики, изменение энергии системы, находящейся во внешнем однородном электрическом поле  $\mathbf{E}$ , равно  $-\mathbf{dE}$ , где  $\mathbf{d}$  — дипольный момент системы:

$$\mathbf{d} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i \quad (\mathbf{r}_i - \text{радиус-вектор } i\text{-й частицы с зарядом } e_i).$$

В квантовой механике это выражение определяет гамильтониан взаимодействия  $\hat{U}$  системы с внешним электрическим полем. Если  $\hat{H}_0$  обозначает гамильтониан изолированного атома, то гамильтонианом атома во внешнем поле  $\mathbf{E}$  будет

$$\hat{H} = H_0 + \hat{U} = H_0 - \mathbf{dE}.$$

Если известен гамильтониан, то можно записать уравнение Шредингера для атома, находящегося во внешнем поле  $\mathbf{E}$ .

Если поле  $\mathbf{E}$  является достаточно слабым, то гамильтониан взаимодействия  $\hat{U}$  представляет собой малую добавку к гамильтониану  $\hat{H}_0$ . В этом случае собственные функции  $\psi$  гамильтониана  $\hat{H}$  и собственные его значения  $E$  мало отличаются от собственных функций  $\psi^{(0)}$  и собственных значений  $E^{(0)}$  гамильтониана  $\hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$$

и их можно найти с помощью так называемой теории возмущений.

Процедура нахождения поправок к  $\psi^{(0)}$  и  $E^{(0)}$  может быть сформулирована в общем виде, без специализации структуры  $\hat{U}$  (лишь бы величина  $\hat{U}$  не зависела явно от времени). Действительно, разложим искомую функцию  $\psi$  в ряд по невозмущенным функциям  $\psi_m^{(0)}$ :

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}$$

(предполагается, что имеется только дискретный спектр собственных значений  $\hat{H}_0$ ). Подставляя это разложение в уравнение Шредингера

$$\hat{H} \psi = (\hat{H}_0 + \hat{U}) \psi = E \psi,$$

получаем

$$\sum_m c_m (E_m^{(0)} + \hat{U}) \psi_m^{(0)} = \sum_m c_m E \psi_m^{(0)}.$$

Умножив это равенство на  $\psi_k^{(0)*}$  и проинтегрировав по координатам  $q$ , найдем

$$(E - E_k^{(0)}) c_k = \sum_m U_{km} c_m,$$

$$U_{km} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{U} \psi_m^{(0)} dq,$$

где  $U_{km}$  — матричные элементы гамильтониана взаимодействия с невозмущенными волновыми функциями.

Эта система уравнений является абсолютно точной. Чтобы она имела нетривиальное решение, необходимо, очевидно, обращение в нуль детерминанта системы:

$$\| U_{km} - (E - E_m^{(0)}) \delta_{k,m} \| = 0.$$

Это уравнение (его называют секулярным) представляет собой алгебраическое уравнение бесконечной степени относительно  $E$ . Но решать его, как правило, нет необходимости. Действительно, представив  $E$  и  $c$  в виде рядов

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots, \quad c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots,$$

где  $E_m^{(n)}, c_m^{(n)}$  — поправки  $n$ -го порядка по  $\hat{U}$ , можно в системе алгебраических уравнений выделить члены одного и того же порядка и получить следующие выражения:

$$E_n^{(1)} = U_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{U} \psi_n^{(0)} dq.$$

При этом  $c_k^{(1)}$  определяется формулой

$$c_k^{(1)} = \frac{U_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (k \neq n).$$

Видим, что поправка первого приближения к собственному значению  $E_n^{(0)}$  равна среднему значению гамильтониана возмущения  $\hat{U}$  в состоянии  $\psi_n^{(0)}$ .

Изложенная процедура пригодна только в том случае, когда собственные значения оператора  $\hat{H}_0$  не вырождены, т. е. каждому значению энергии  $E_n^{(0)}$  соответствует только одна собственная функция  $\psi_n^{(0)}$ . В случае вырождения изложенный приближенный метод непригоден, так как при этом знаменатели в формулах для  $c_k^{(1)}$  и  $\psi_k^{(1)}$  могут обращаться в нуль.

При наличии вырождения для определения поправки первого приближения  $E_n^{(1)}$  к собственному значению энергии  $E_n^{(0)}$  необходимо выделить в системе уравнений, приводящих к секулярному уравнению,  $r$  уравнений, где  $r$  — степень вырождения уровня  $E_n^{(0)}$ :

$$E_n^{(1)} c_n^{(0)} = \sum_{n'} U_{nn'} c_{n'}^{(0)}.$$

Здесь  $U_{nn'}$  — матричные элементы гамильтониана возмущения  $\hat{U}$  между  $r$ -собственными функциями  $\psi_n^{(0)}$ , относящимися к  $r$ -кратно вырожденному уровню  $E_n^{(0)}$ . В результате получим секулярное уравнение

$$\| U_{nn'} - E^{(1)} \delta_{nn'} \| = 0$$

$r$ -го порядка для определения поправки первого приближения  $E_n^{(1)}$ .

Возвратимся теперь к эффекту Штарка. В первом приближении, как только что показано, поправка к энергии атома определяется формулой

$$E_n^{(1)} = U_{nn} = -E d_{nn} = -E \int \psi_n^{(0)*} d\psi_n^{(0)} dV.$$

Покажем, что это выражение в отсутствие вырождения обращается в нуль. Для этого произведем преобразование инверсии  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ . Тогда получим

$$U_{nn} = E \int \psi_n^{(0)*} (-\mathbf{r}) d\psi_n^{(0)} (-\mathbf{r}) dV.$$

Рассмотрим теперь связь между функциями  $\psi^{(0)}(\mathbf{r})$  и  $\psi^{(0)}(-\mathbf{r})$ . Так как гамильтониан  $\hat{H}_0$  не изменяется при замене  $\mathbf{r}$  на  $-\mathbf{r}$ , то эти функции удовлетворяют одному и тому же уравнению Шредингера. Если уровень энергии  $E_n^{(0)}$  не вырожден, отсюда можно заключить, что функции  $\psi_n^{(0)}(-\mathbf{r})$  и  $\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$  различаются только численным множителем, т. е.

$$\psi_n^{(0)}(-\mathbf{r}) = P\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}).$$

Сделав в этом уравнении еще раз замену  $\mathbf{r}$  на  $-\mathbf{r}$ , придем к очевидной формуле  $P^2 = 1$ , из которой следует, что  $P = \pm 1$ . Таким образом, состояния  $\psi_n^{(0)}$  можно разделить на два класса: четные, когда  $P = +1$ , и нечетные, когда  $P = -1$ . Величина  $P$  называется четностью и является сохраняющейся величиной. Можно считать, что в центрально-симметричном поле сохраняются, кроме квадрата момента  $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$  и его проекции  $M_z = \hbar m$ , еще и четность состояния  $P$ .

Легко найти четность состояния в случае одной частицы, движущейся в центрально-симметричном поле. Она равна  $P = (-1)^l$ . Если имеется несколько невзаимодействующих частиц, то  $P = (-1)^{\sum l}$ .

Возвратимся к интегралу, определяющему матричный элемент  $U_{nm}$ . Так как в интеграл входит  $|\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ , то при замене  $\mathbf{r}$  на  $-\mathbf{r}$  это выражение меняет знак, откуда следует, что  $U_{nm} = 0$ . Этот результат основывается только на предположении, что состояние  $\psi_n^{(0)}$  обладает определенной четностью, а это всегда выполняется в центральном поле.

Таким образом, поправка к энергии атома, пропорциональная электрическому полю, обращается в нуль, другими словами, линейный эффект Штарка в случае состояний, обладающих определенной четностью, отсутствует. Эта ситуация справедлива для всех атомов, кроме атома водорода. Действительно, уровни энергии неводородного атома не вырождены по четности, т. е. каждому уровню  $E$  соответствует одна собственная функция с определенным значением  $P$ , а при этом диагональный элемент гамильтониана возмущения  $\hat{U} = -dE$  обращается в нуль. В случае же водорода энергия не зависит от  $l$  (вырождение по  $l$ ) и состояние с определенной энергией (кроме основного состояния, для которого  $l = 0$ ) не обладает определенной четностью. Поэтому для всех атомов, кроме водорода, линейный эффект Штарка обращается в нуль, а выполняется только квад-

ратичный по полю эффект. Смещение уровня определяется при этом формулой

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2} E^2 \left\{ \alpha_n + 2\beta_n \left[ M_J^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right] \right\},$$

где  $\alpha_n$  и  $\beta_n$  — некоторые константы; множитель в фигурных скобках определяет поляризуемость атома во внешнем поле.

Рассмотрим теперь эффект Штарка для атома водорода. Основное состояние атома водорода (главное квантовое число  $n = 1$ ,  $l = 0$ ) является невырожденным, поэтому в этом состоянии линейный эффект Штарка отсутствует, и в первом приближении рассматривается квадратичный эффект. Иная ситуация возникает при  $n \neq 1$ , например при  $n = 2$ . Невозмущенный уровень  $2s_0$ ,  $2p_1$ ,  $2p_0$ ,  $2p_{-1}$  соответствует одна и та же энергия (индекс снизу обозначает магнитное квантовое число  $m$ ).

Гамильтониан возмущения  $\hat{U} = eEz$  (ось  $z$  направлена вдоль  $E$ ) коммутирует, очевидно, с  $\hat{M}_z$ :

$$[\hat{U}, \hat{M}_z] = 0,$$

поэтому возмущение влияет только на состояния с одинаковым магнитным квантовым числом, т. е. на состояния  $2S_0$  и  $2P_0$  и «смешивает» их. Другими словами, в данном случае имеем систему двух уравнений для определения поправки к энергии  $E^{(1)}$  в первом приближении и коэффициентов  $c_1^{(0)}$  и  $c_2^{(0)}$ , определяющих суперпозицию невозмущенных волновых функций  $\psi_1^{(0)}$  и  $\psi_2^{(0)}$ :

$$E^{(1)}c_1^{(0)} = U_{11}c_1^{(0)} + U_{12}c_2^{(0)},$$

$$E^{(1)}c_2^{(0)} = U_{21}c_1^{(0)} + U_{22}c_2^{(0)}.$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$\psi_1^{(0)} \equiv \psi_{2s}, \quad \psi_2^{(0)} \equiv \psi_{2p_0},$$

где  $\psi_{2s}$  и  $\psi_{2p_0}$  — соответствующие волновые функции атома водорода. Матричные элементы оператора  $\hat{U} = ezE$  легко вычисляются и оказываются равными  $\langle 2s | z | 2p_0 \rangle = -3a$ ,  $\langle 2s | z | 2s \rangle = \langle 2p_0 | z | 2p_0 \rangle = 0$  ( $a = \hbar^2/me^2$  — боровский радиус). Поэтому уравнения для определения  $E^{(1)}$  и суперпозиционных коэффициентов  $c_{1,2}^{(0)}$  принимают вид

$$(U_{11} - E^{(1)})c_1^{(0)} + U_{12}c_2^{(0)} = 0,$$

$$U_{21}c_1^{(0)} + (U_{22} - E^{(1)})c_2^{(0)} = 0,$$

откуда следует секулярное уравнение, имеющее два корня  $E^{(1)} = U_{12} = U_{21}$  и  $E^{(1)} = -U_{12}$ . Первому из них соответствует отношение коэффициентов  $c_2^{(0)}/c_1^{(0)} = 1$ , а второму — отношение  $c_2^{(0)}/c_1^{(0)} = -1$ .

Таким образом, получаем двасмещенных уровня

$$-\frac{me^4}{2\hbar^2} + 3eEa, \quad -\frac{me^4}{2\hbar^2} - 3eEa,$$

причем первому из них соответствует волновая функция  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p_0})$ , а второму — волновая функция  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p_0})$ . Состояния  $2p_1$  и  $2p_{-1}$  не испытывают возмущающего действия электрического поля и им соответствуют значения энергии  $-\frac{me^4}{8\hbar^2}$ .

## 6.8. АТОМ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрим влияние внешнего магнитного поля на атом. Поле считаем постоянным и однородным (направление его выберем за ось  $z$ ). Так же, как и внешнее электрическое поле, внешнее магнитное поле нарушает сферическую симметрию атома; во внешнем магнитном поле атом обладает только аксиальной симметрией вдоль оси  $z$ . Поэтому в магнитном поле у атома сохраняется не полный момент, а только его проекция  $M_J$ .

Магнитное поле изменяет энергию атома и наша задача заключается теперь в определении этого изменения. Изменение энергии обусловлено двумя причинами. Во-первых, атом может иметь собственный магнитный момент  $\mu$ , вследствие чего атом приобретает в магнитном поле  $\mathbf{H}$  добавочную энергию  $-\mu\mathbf{H}$ . Во-вторых, во внешнем поле  $\mathbf{H}$  электроны атома приобретают добавочную вращательную скорость, связанную с ларморовой прецессией. Частота (угловая скорость) этой прецессии

$$\omega_L = -\frac{e\mathbf{H}}{2m_e c}.$$

Поэтому добавочная скорость электрона

$$\mathbf{v} = [\omega_L \mathbf{r}]$$

и, следовательно, добавочная энергия атома

$$H_\omega = \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_a [\mathbf{H} \mathbf{r}_a]^2,$$

где суммирование распространяется на все электроны атома.

Как известно, оператор магнитного момента атома определяется формулой

$$\hat{\mu} = -\mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}),$$

где  $\hat{\mathbf{L}}$  и  $\hat{\mathbf{S}}$  — операторы орбитального и спинного моментов атома,  $\mu_B$  — магнетон Бора. Умножив эту величину на  $-\mathbf{H}$ , найдем гамильтониан взаимодействия магнитного момента атома с внешним магнитным полем  $\mathbf{H}$ . Прибавив к этому гамильтониану энергию добавочного вращения атома, обусловленную лармо-

рбовой прецессией, получим суммарный гамильтониан взаимодействия атома с магнитным полем:

$$\hat{U} = \mu_B (\hat{L} + 2\hat{S}) H + \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_a [\text{Hr}_a]^2.$$

Считаем магнитное поле достаточно слабым, чтобы можно было использовать теорию возмущений. Так как второе слагаемое в гамильтониане, обусловленное ларморовой прецессией, пропорционально  $H^2$ , а первое слагаемое, связанное с собственным магнитным моментом атома, линейно по  $H$ , то в первом приближении можно ограничиться рассмотрением только первого слагаемого.

В первом приближении поправка к собственному значению невозмущенного гамильтониана атома определяется диагональным членом матричного элемента гамильтониана взаимодействия  $\hat{U}$ , вычисленного с собственными функциями невозмущенного гамильтониана  $\hat{H}_0$ . Можно иначе, поправка к энергии атома определяется усредненным по невозмущенному движению атома гамильтонианом взаимодействия:

$$\Delta E = \bar{\hat{U}} = \mu_B \overline{(\hat{L} + 2\hat{S}) H},$$

где чертой обозначено указанное усреднение.

Если бы не существовало спин-орбитальной связи (см. 6.3), то сохранялись бы порознь проекции  $M_L$  и  $M_S$  орбитального и спинового моментов в направлении магнитного поля  $H$ . В этом случае величина  $\Delta E$  определялась бы формулой

$$\Delta E = \mu_B (M_L + 2M_S) H.$$

Спин-орбитальное взаимодействие можно не учитывать, если магнитное поле достаточно велико, так что  $\mu_B H \gg \delta$ , где  $\delta$  — величина порядка энергии расщепления уровня атома, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием. Другими словами, внешнее магнитное поле  $H$  должно быть значительно больше внутреннего  $H'$ , порождаемого движением электрона. Последнее по порядку величины равно

$$H' \approx \frac{\mu_B}{a^3}$$

( $a$  — боровский радиус). Таким образом, независимыми моментами  $L$  и  $S$  можно считать в том случае, если

$$H \gg H', \quad H' \sim 1 \text{ Тл.}$$

Если же  $H$  меньше  $H'$ , то спин-орбитальное взаимодействие играет существенную роль. В этом случае сохраняется проекция  $M_J$  полного момента атома на направление магнитного поля, но теряют смысл величины  $M_L$  и  $M_S$ , хотя имеют по-прежнему смысл величины  $L$  и  $S$ .

Чтобы найти в этом случае величину  $\Delta E$ , представим ее предварительно в виде

$$\Delta E = \mu_B \overline{(\hat{J} + \hat{S}) H} = \mu_B H \overline{(\hat{J}_z + \hat{S}_z)},$$

но  $J_z = M_J$  сохраняется, так что

$$\Delta E = \mu_B H (M_J + \bar{M}_S).$$

Заметим теперь, что величина  $M_S = S_z$  пропорциональна  $M_J$ :

$$\bar{S}_z = M_J \frac{S J}{J^2}.$$

Для нахождения  $\hat{S}\hat{J}$  возведем равенство  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$  в квадрат:

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + S^2 + 2\hat{L}\hat{S}$$

и заменим  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $S^2$  соответственно на  $J(J+1)$ ,  $L(L+1)$ ,  $S(S+1)$ . В результате найдем

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

Заменив здесь  $\hat{L}$  на  $\hat{J} - \hat{S}$ , получим окончательно

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

Таким образом,

$$\bar{S}_z = M_J \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

и, следовательно,

$$\Delta E = \mu_B H M_J g,$$

где

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

Эта величина называется множителем Ланде.

Напомним, что  $M_J$  может принимать  $2J+1$  значений:  $M_J = -J, -J+1, \dots, J$ . Поэтому различным значениям проекции суммарного момента атома будут соответствовать при наличии магнитного поля различные значения энергии атома. Другими словами, магнитное поле снимает вырождение по проекции момента  $M_J$  (эффект Зеемана).

Замена среднего значения  $\bar{S}_z$  величиной, пропорциональной  $M_J$ , имеет простой физический смысл. Чтобы разъяснить его, обратимся к классической картине. Так как магнитный момент системы обладает в магнитном поле  $\mathbf{H}$  энергией  $-\mu\mathbf{H}$ , то на систему действует вращающий момент  $\mathbf{K} = [\mu\mathbf{H}]$ . Поэтому момент количества движения будет изменяться по закону  $\dot{\mathbf{M}} = [\mu\mathbf{H}]$ . В отсутствие спина магнитный момент атома равен  $-\mu_B\mathbf{L}$ . Поэтому приходим к уравнению

$$\dot{\mathbf{M}}_L = \frac{e}{2m_e c} [\mathbf{M}_L \mathbf{H}],$$

которое означает, что момент количества движения  $\mathbf{M}_L$ , следовательно, и магнитный момент  $\mu$  совершают вращение с частото-

той Лармора  $\omega_L = -eH/2m_e c$ . Аналогичное заключение справедливо для спина и спинового магнитного момента. Только частота вращения  $\omega_s$  этих векторов вокруг магнитного поля  $H$  будет в два раза больше:

$$\omega_s = -\frac{eH}{m_e c}.$$

В случае сильного магнитного поля векторы  $L$  и  $S$  независимо один от другого вращаются вокруг вектора  $H$ , поэтому в энергию  $\Delta E$  входят независимо проекции  $M_L$  и  $M_S$ . Если внешнее поле достаточно слабо ( $H \ll H'$ ), то картина вращений векторов  $\hat{L}$  и  $\hat{S}$  имеет другой вид. Векторы  $L$  и  $S$  (рис. 6.7) быстро вращаются вокруг вектора суммарного момента  $J$ , последний же медленно прецессирует вокруг вектора магнитного поля  $H$ . Поэтому чтобы найти средние значения  $M_L$  и  $M_S$ , необходимо сначала найти проекции этих векторов на век-

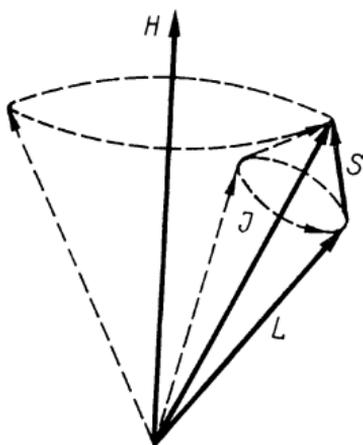


Рис. 6.7. Эффект Зеемана в слабом магнитном поле. Орбитальный  $L$  и спиновый  $S$  моменты атома быстро вращаются вокруг вектора суммарного момента  $J$ , который медленно прецессирует вокруг вектора магнитного поля  $H$ .

тор  $J$ , т. е. вектор  $S$  следует заменить на  $J \frac{S \cdot J}{J^2}$  и после этого найти проекцию  $J$  на  $H$ . В результате получим формулу

$$\mu_z = -\mu_B M_J \left( 1 + \frac{S \cdot J}{J^2} \right),$$

которая была выше использована. Заметим, что если  $S = 0$  и  $J = L$ , то  $g = 1$ ; если  $L = 0$ , то  $g = 2$ .

Определив производную  $-\frac{\partial}{\partial H} \Delta E$ , найдем среднее значение проекции магнитного момента атома на направление магнитного поля:

$$\mu_z = -\mu_B g M_J.$$

Покажем теперь, что если атом обладает собственным магнитным моментом, то газ таких атомов является парамагнитным. Для этого найдем среднее статистическое значение  $\langle \mu_z \rangle$  от проекции полного момента  $\mu_z$  по всем атомам газа. Если газ находится в состоянии статистического равновесия, то вероятность того, что атом обладает энергией  $\Delta E$ , пропорциональна  $e^{-\Delta E/kT}$  ( $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана), а так как  $\Delta E = \mu_B g M_J H$ , то вероятность того, что атом обладает проекцией момента  $M_J$ , определяется формулой

$$\omega_{M_J} = c e^{-\mu_B g M_J H/kT},$$

где  $c$  — нормировочная константа, определяемая из условия  $\sum_{M_J} w_{M_J} = 1$ . Так как  $\mu_z = -\mu_B g M_J$ , то среднее статистическое

проекция магнитного момента атома выражается так:

$$\langle \mu_z \rangle = -\mu_B g \frac{\sum_{M_J} M_J e^{-\mu_B g M_J H / kT}}{\sum_{M_J} e^{-\mu_B g M_J H / kT}}.$$

Предполагаем, что температура газа достаточно высока, так что  $kT \gg \mu_B g H$ . Тогда  $e^{-\mu_B g M_J H / kT} \approx 1 - (\mu_B g H / kT) M_J$  и формула для среднего значения  $\mu_z$  принимает вид

$$\langle \mu_z \rangle = -\mu_B g \frac{\sum_{M_J} M_J (1 - \alpha M_J)}{\sum_{M_J} (1 - \alpha M_J)},$$

где

$$\alpha = \frac{\mu_B g H}{kT}.$$

Сумма, входящая в знаменатель, при  $\alpha \ll 1$  равна  $2J + 1$ , а сумма, входящая в числитель, равна  $-\alpha \frac{J(J+1)(2J+1)}{3}$ , поэтому для среднего значения проекции магнитного момента атома вдоль магнитного поля получаем выражение

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_B^2 g^2 \frac{J(J+1)}{3kT} H.$$

Умножив это выражение на число атомов в единице объема  $n$ , найдем намагниченность газа. И наконец, разделив намагниченность на  $H$ , получим магнитную восприимчивость газа

$$\chi = n \frac{(\mu_B g)^2 J(J+1)}{3kT}.$$

Видим, что магнитная восприимчивость положительна, т. е. газ атомов, обладающих собственным магнитным моментом, парамагнитен. Обратим внимание на то, что парамагнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре (закон Кюри).

Пусть теперь орбитальный и спиновый моменты атома равны нулю:  $L = S = 0$ . Тогда собственный (спонтанный) магнитный момент атома также будет равен нулю. В этом случае гамильтониан атома не будет содержать линейного по  $H$  члена, а будет содержать только квадратичный по полю  $H$  член. Взяв от него диагональный матричный элемент с волновыми функциями невозмущенного гамильтониана атома, найдем смещение уровня атома, обусловленное наличием магнитного поля:

$$\Delta E = \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_a \overline{|\nabla r_a|^2},$$

где чертой обозначен матричный элемент, т. е. усреднение по невозмущенному состоянию атома. Суммирование производится по всем электронам атома. Так как  $[\mathbf{Hr}_a]^2 = H^2 r_a^2 \sin^2 \theta$ , где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{r}_a$ , и все направления  $\mathbf{r}_a$  в случае  $L = S = 0$  равновероятны, то  $\overline{\sin^2 \theta} = 1 - \overline{\cos^2 \theta} = \frac{2}{3}$  и получаем выражение

$$\Delta E = \frac{e^2}{12m_e c^2} H^2 \sum_a \overline{r_a^2}.$$

Определив производную  $-\frac{\partial \Delta E}{\partial H}$ , найдем магнитный момент атома, приобретаемый им в магнитном поле или индуцированный полем:

$$\mu = -\frac{e^2}{6m_e c^2} H \sum_a \overline{r_a^2}.$$

Умножив эту величину на число атомов  $n$  в единице объема, найдем намагниченность газа атомов, и наконец, разделив намагниченность на  $H$ , получим магнитную восприимчивость газа

$$\chi = -\frac{e^2}{6m_e c^2} n \sum_a \overline{r_a^2}.$$

Эта величина отрицательна, т. е. газ является диамагнитным. Видим, что газ будет диамагнитным, если  $L = S = 0$ ; если хотя бы один из моментов  $\mathbf{L}$  или  $\mathbf{S}$  отличен от нуля, то газ будет парамагнитным.

Отметим, что если рассматриваем парамагнитное вещество, то его намагниченность всегда содержит диамагнитное слагаемое, но оно очень мало. Действительно, по порядку величины

$$\frac{|\chi_{\text{диам}}|}{\chi_{\text{парама}}} \approx \frac{kT}{E_a},$$

где  $E_a$  определяет по порядку величины энергию атома. Учитывая, что  $E_a \sim 1 \text{ эВ} \sim 10^4 \text{ К}$ , видим, что для газов при  $T \ll 10^4 \text{ К}$  отношение  $|\chi_{\text{диам}}|/\chi_{\text{парама}}$  очень мало.

Диамагнитная восприимчивость в отличие от парамагнитной не зависит от температуры. Она пропорциональна квадрату размеров атома (или молекулы), поэтому относительно больше для веществ, состоящих из больших молекул, например молекул бензола.

## 6.9. СИЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫЕ АТОМЫ

В главе 3 рассматривался вопрос, как долго согласно классической электродинамике электрон в атоме водорода может обращаться по круговой орбите. Скорость изменения энергии электрона за счет дипольного излучения равна, очевидно,

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{c^3} = -\frac{2}{3} \frac{e^6}{m^2 c^3 a^4},$$

где  $\omega = e^2/ma^2$  — ускорение электрона на круговой орбите радиусом  $a$ . Считая, что орбита, медленно изменяясь, остается круговой, и учитывая, что  $E = -e^2/2a$ , находим

$$\frac{dt}{da} = -\frac{3}{4} \frac{m^2 c^3 a^2}{e^4}.$$

Время перехода электрона с орбиты радиусом  $a_1$  на орбиту радиусом  $a_2$  определяется формулой

$$\tau = \int_{a_1}^{a_2} \frac{dt}{da} da = \frac{3}{4} \frac{m^2 c^3}{e^4} \int_{a_2}^{a_1} a^2 da = \frac{1}{4} \frac{m^2 c^3}{e^4} (a_1^3 - a_2^3).$$

Учитывая, что радиус полуклассического атома водорода  $a = n^2 \cdot 0,53 \cdot 10^{-8}$  см, выражаем через  $n$  время перехода электрона с орбиты на орбиту:

$$\tau = (n_1^6 - n_2^6) \cdot 3 \cdot 10^{-11} \text{ с.}$$

Для времени перехода с орбиты с номером  $n$  на орбиту с номером  $n - 1$  при  $n \gg 1$  получаем  $\tau \approx n^5 \cdot 10^{-10}$  с.

Видим, что время перехода электрона на соседнюю орбиту быстро растет с увеличением номера орбиты  $n$ . Так, электрону, находящемуся на орбите с номером  $n = 700$ , для перехода на орбиту с номером  $n = 699$  согласно классической электродинамике понадобится около 5 ч.

При больших  $n$ , как известно, квантовая механика должна переходить в классическую (принцип соответствия), и частота фотона, испущенного электроном при переходе  $n \rightarrow n - 1$ , должна совпадать с частотой обращения электрона на орбите  $\omega$ , т. е. при  $n \gg 1$

$$\frac{1}{\hbar} (E(n) - E(n - 1)) = \omega_n$$

или

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE(n)}{dn} = \omega_n.$$

Учитывая, что  $E(n) = -me^4/2\hbar^2 n^2$ , получаем

$$\omega_n = \frac{me^4}{\hbar^3 n^3} \frac{e}{\sqrt{ma}} \Big/ a = \frac{v}{a},$$

где  $v$  — классическая скорость движения электрона по круговой орбите радиусом  $a$ .

Обратим внимание на то, что (как и должно быть) квантово-механические формулы при  $n \gg 1$  находятся в соответствии с третьим законом Кеплера. Действительно, так как радиус орбиты  $a \sim n^2$ , а период обращения  $T = 2\pi/\omega$ , то  $a^3 \sim T^2$ . До сих пор мы рассматривали круговые орбиты. Если же электрон в атоме водорода движется по эллиптической орбите, то движение остается периодическим, но перестает быть гармоническим. На периодической орбите с основной угловой частотой  $\omega$  изменение

каждой координаты электрона можно представить в виде ряда Фурье. Например:

$$X = \sum_k X_k \cos(k\omega t + \varphi_k), \quad k = 1, 2, \dots$$

Это означает, что согласно классической электродинамике излучаются волны не только с частотой  $\omega$ , но и волны с частотами  $2\omega, 3\omega, 4\omega, \dots$  В квантовомеханическом случае это соответствует тому, что электрон может переходить не только с уровня  $n$  на уровень  $n - 1$ , но также и на уровни  $n - 2, n - 3, n - 4, \dots$  Однако основные выводы, полученные при анализе круговых орбит, справедливы и для эллиптических; сильно возбужденные атомы (при  $n \gg 1$ ) обладают большими размерами, очень долго живут и их поведение удовлетворяет принципу соответствия.

Все изложенное относится не только к атому водорода. Если один из электронов любого атома (например, углерода) забросить на очень высокий уровень с  $n \gg 1$ , то очевидно, что такой сильно возбужденный атом почти не будет отличаться от атома водорода. Сильно возбужденные атомы (с  $n \sim 30$ ) в настоящее время получают в лабораториях. Излучение их исследуется в радиоастрономических наблюдениях. Так, на радиотелескопе ИРЭ АН УССР изучалось радиоизлучение межзвездной среды, соответствующее переходам  $n \rightarrow n - 1$  в сильно возбужденных атомах углерода с  $n = 603-732$  (длина волны соответствующего радиоизлучения при  $n = 732$  составляет  $\sim 18$  м).

Сильно возбужденные атомы называют ридберговскими. Так как электроны в таких атомах находятся далеко от ядра, то они испытывают очень слабое действие кулоновского поля ядра. Поэтому сравнительно слабые внешние поля (электрическое поле порядка кВ/см и магнитное поле порядка Тл) оказывают существенное влияние на поведение электрона. По этой причине большой интерес представляет изучение эффектов Штарка и Зеемана для ридберговских атомов.

### 7.1. ГЕТЕРОПОЛЯРНЫЕ И ГОМЕОПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Отдельные атомы могут соединяться, образуя устойчивые соединения — молекулы. В зависимости от числа атомов, входящих в молекулу, ее называют двухатомной, трехатомной и т. д. Массы атомных ядер значительно больше массы электрона (масса ядра наиболее легкого атома — атома водорода — примерно в 2000 раз больше массы электрона), поэтому при изучении молекул можно в первом приближении считать ядра неподвижными и рассматривать только движение электронов. Таким образом, возникает задача об электронных состояниях молекулы. В этой задаче предполагается, что электроны движутся в заданном жестком остове, образуемом ядрами молекулы. Уровни энергии такой электронной системы (они называются электронными термами) будут зависеть от расстояний между ядрами молекулы и угловых переменных, характеризующих их взаимное расположение, как от некоторых постоянных внешних параметров.

В следующем приближении следует учитывать вращения молекулярного остова и колебания ядер молекулы около их устойчивых положений равновесия (эти положения и фиксируют остов молекулы).

Таким образом, из-за большой разницы в массах ядер и электрона возникает возможность разделения состояний и энергетических спектров молекул на три резко разделенные группы: электронные состояния (и электронные термы), вращательные состояния (и вращательные термы) и колебательные состояния (и колебательные термы). Наибольшие энергии соответствуют электронным состояниям, далее следуют энергии, соответствующие колебательным состояниям, и наконец, наименьшие энергии соответствуют вращательным состояниям.

При образовании молекулы заполненные электронные оболочки атомов практически не изменяются. Что же касается электронов, входящих в незаполненные оболочки (валентные электроны), то их распределение может существенно измениться. Например, в молекуле NaCl валентный электрон Na переходит к атому Cl, поэтому молекула NaCl состоит из положительного иона натрия ( $\text{Na}^+$ ) и отрицательного иона хлора ( $\text{Cl}^-$ ). Этот пример относится к случаю так называемой гетерополярной связи. Здесь все валентные электроны переходят от одних атомов к другим. В целом нейтральная молекула состоит из ионов с зарядами, равными валентности атомов (в единицах  $e$ ).

Рассмотрим с этой точки зрения элементы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Элементы первой группы электроположительны — в гетерополярных молекулах они отдают электроны, образуя положительные ионы. При переходе к следующим группам электроположительность падает и возникает электроотрицательность, особенно характерная для элементов седьмой группы. Не следует, однако, считать, что атомы в молекуле должны обязательно быть ионизованы. Они могут быть также и нейтральными. Например, в молекуле водорода ( $H_2$ ) оба атома водорода нейтральны. В этом случае связь атомов в молекуле называют гомеополярной. Если предположить, что расстояние между атомами в двухатомной молекуле увеличивается, то в пределе получим атомы, входящие в состав молекулы. Для гомеополярной молекулы в пределе получим два нейтральных атома (например, два нейтральных атома водорода, в случае молекулы  $H_2$ ). Если молекула является гетерополярной, то в пределе при разведении атомов могут возникать как ионы, так и нейтральные атомы. Например, при разведении молекулы  $KCl$  в пределе получаются ионы  $K^+$  и  $Cl^-$ , а при разведении же молекулы  $NaCl$  нейтральные атомы  $Na$  и  $Cl$ . Такое различие в поведении молекул  $KCl$  и  $NaCl$  объясняется соотношением между потенциалами ионизации калия и натрия и величиной сродства хлора к электрону: последняя величина больше потенциала ионизации калия, но меньше потенциала ионизации натрия.

Схематически образование молекулы  $NaCl$  можно представить следующим образом. Атом натрия отдает электрон атому хлора и возникающие при этом ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ , несущие противоположные электрические заряды, притягиваются. Сближение, однако, не может продолжаться все время, так как на малых расстояниях возникают силы отталкивания, препятствующие дальнейшему сближению ионов. Силы отталкивания имеют чисто квантовомеханическое происхождение; они всегда возникают между замкнутыми оболочками, а также между парами электронов с равной нулю суммой спинов. К этому вопросу мы возвратимся в 7.3.

Силы притяжения и силы отталкивания уравновешиваются при некотором расстоянии между ионами  $Na^+$  и  $Cl^-$ . На этом расстоянии и находятся ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  в молекуле  $NaCl$ .

Потенциал ионизации натрия составляет примерно 5,1 В, а электронное сродство хлора составляет 3,8 В. Поэтому для образования ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$  из нейтральных атомов требуется энергия  $5,1 - 3,8 = 1,3$  эВ. Эта энергия берется от электростатического поля ионов, энергия которого равна  $-\frac{e^2}{r}$ , где  $r$  — расстояние между ионами. При  $r = 11 \cdot 10^{-8}$  см от поля получается необходимая энергия 1,3 эВ.

Таким образом, переход электрона от атома  $Na$  к атому  $Cl$  может происходить только тогда, когда расстояние между атомами меньше чем  $11 \cdot 10^{-8}$  см. Равновесное расстояние атомов  $Na$  и  $Cl$  в молекуле  $NaCl$  значительно меньше и составляет примерно  $1,4 \cdot 10^{-8}$  см. Соответствующая электростатическая энергия составляет 10,2 эВ, т. е. превышает энергию, необходимую для образования ионов, примерно на 9 эВ. Этому соответствует теплота образования молекулы  $NaCl$  из свободных атомов  $Na$  и  $Cl$ , равная 868,294 кДж/моль (205 ккал/моль).

Таким образом, переход электрона от атома  $Na$  к атому  $Cl$  может происходить только тогда, когда расстояние между атомами меньше чем  $11 \cdot 10^{-8}$  см. Равновесное расстояние атомов  $Na$  и  $Cl$  в молекуле  $NaCl$  значительно меньше и составляет примерно  $1,4 \cdot 10^{-8}$  см. Соответствующая электростатическая энергия составляет 10,2 эВ, т. е. превышает энергию, необходимую для образования ионов, примерно на 9 эВ. Этому соответствует теплота образования молекулы  $NaCl$  из свободных атомов  $Na$  и  $Cl$ , равная 868,294 кДж/моль (205 ккал/моль).

## 7.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМЫ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Переходя к описанию электронных состояний двухатомной молекулы, начнем с одноэлектронной молекулярной системы, каковой является, например, молекулярный ион водорода  $H_2^+$ . Выражаясь более точно, наша система должна содержать только один валентный электрон, остальные же электроны, если они есть, должны образовывать замкнутые оболочки, влияние которых сводится только к экранированию зарядов обоих ядер.

Исходим из уравнения Шредингера для волновой функции  $\psi$  электрона:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V\psi = E\psi,$$

где  $V$  — потенциальная энергия электрона в экранированном поле обоих ядер. Наша задача обладает аксиальной симметрией с осью симметрии вдоль линии, соединяющей ядра (ось  $z$ ). Поэтому естественно пользоваться не сферическими, а цилиндрическими координатами  $z$  (координата вдоль оси),  $\rho$  (расстояние до оси) и  $\varphi$  (азимут в плоскости, перпендикулярной оси). Оператор Лапласа в этой системе координат имеет вид

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Потенциальная энергия  $V$  в силу аксиальной симметрии является функцией только от  $z$  и  $\rho$  и не зависит от  $\varphi$ ,  $V = V(z, \rho)$ . Поэтому уравнение Шредингера принимает вид

$$-\frac{\hbar}{2m} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} + V(z, \rho) \psi = E\psi.$$

Так как  $V$  не зависит от  $\varphi$ , то решение уравнения Шредингера следует искать в виде

$$\psi = \Psi(z, \rho) \Phi(\varphi).$$

Подстановка этого выражения в уравнение Шредингера приводит к двум уравнениям для  $\Psi$  и  $\Phi$ :

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \Lambda^2 \Phi = 0,$$

$$-\frac{\hbar}{2m} \left\{ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} - \frac{\Lambda^2}{\rho^2} \Psi \right\} + V(z, \rho) \Psi = E\Psi,$$

где  $\Lambda$  — произвольная постоянная.

Уравнение для  $\Phi(\varphi)$  имеет два решения:

$$\Phi(\varphi) = e^{i\Lambda\varphi}, e^{-i\Lambda\varphi}, \Lambda > 0.$$

Эти решения должны, очевидно, быть периодическими функциями  $\varphi$  с периодом  $2\pi$ . Отсюда следует, что значения  $\Lambda$  могут быть только целыми действительными, т. е.  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$

Легко видеть, что величина  $\Lambda$  имеет смысл проекции момента электрона  $M$  на ось  $z$  (в единицах  $\hbar$ ). Действительно,  $\hat{M}_z =$

$= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , поэтому  $\hat{M}_z \Psi = \hbar \Lambda \Psi$ . Так как задача обладает аксиальной симметрией, то естественно, что проекция момента электрона сохраняется, т. е. величина  $\Lambda$  представляет собой константу движения.

Итак, волновые функции электрона имеют вид

$$\psi = \Psi(z, \rho) e^{\pm i \Lambda \varphi},$$

причем функция  $\Psi(z, \rho)$  зависит от  $\Lambda^2$ ; от  $\Lambda^2$  зависит также и собственное значение энергии электрона  $E$ .

Таким образом, можно прежде всего классифицировать состояния электрона по величине  $\Lambda$ . При  $\Lambda \neq 0$  каждый уровень или терм электрона будет дважды вырожден, т. е. одному и тому же значению  $E$  будут соответствовать две волновые функции

$$\Psi(z, \rho) e^{i \Lambda \varphi} \text{ и } \Psi(z, \rho) e^{-i \Lambda \varphi}.$$

Это вырождение связано, очевидно, с двумя возможными направлениями вращения вокруг оси симметрии.

Величина  $\Lambda$  аналогична моменту электрона  $l$  (или  $L$ ) в теории атома. Атом обладает шаровой симметрией и с ней связано сохранение момента электрона и возникновение квантового числа  $L$ . Двухатомная молекула шаровой симметрией не обладает, но она обладает аксиальной симметрией. Поэтому в этом случае сохраняется только проекция момента электрона на ось симметрии и возникает квантовое число  $\Lambda$ , которое в теории двухатомной молекулы играет такую же роль, как квантовое число  $L$  в теории атома.

Аналогия между квантовыми числами  $L$  и  $\Lambda$  находит свое выражение в обозначениях атомных и молекулярных термов. Напомним, что для атомных термов с  $L = 0, 1, 2, \dots$  использовались обозначения  $S, P, D, \dots$  Аналогично для электронных термов двухатомной молекулы с  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  используются обозначения  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

До сих пор мы не учитывали спин электрона. Спин может устанавливаться параллельно или антипараллельно оси молекулы. Поэтому при  $\Lambda \neq 0$  суммарный электронный момент молекулы может принимать два значения:

$$\Omega = \Lambda \pm \frac{1}{2}.$$

Обеим ориентациям спина соответствуют различные энергии. Поэтому из каждого терма с  $\Lambda \neq 0$  образуется два терма (дублетная система). Расщепление термов возникает вследствие того, что при движении электрона в электрическом поле ядер возникает магнитное поле, которое воздействует на собственный магнитный момент электрона. Гамильтониан взаимодействия спина электрона с этим магнитным полем определяется известной уже нам из теории атома (см. 6.3) формулой

$$\hat{H} = \frac{e \hbar}{2m^2 c^2} (|\mathbf{E} \mathbf{p}| \sigma),$$

где  $\mathbf{E}$  — электрическое поле,  $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$  — импульс электрона,  $\frac{1}{2} \sigma$  — спин электрона ( $\sigma$  — матрицы Паули). С помощью этой

формулы можно найти спин-орбитальное расщепление  $\Delta E$  термов, которое оказывается пропорциональным моменту  $\Lambda$ :

$$\Delta E = \pm \frac{e\hbar^2\Lambda}{4m^2c^2} \int \frac{E_\rho}{\rho} |\Psi(\mathbf{z}, \rho)|^2 d\tau.$$

Здесь  $E_\rho$  —  $\rho$ -составляющая поля,  $d\tau$  — элемент объема.

Нами рассмотрена одноэлектронная система, но квантовое число  $\Lambda$  можно ввести и в случае двухатомной молекулы с любым числом электронов. Действительно, если не учитывать сначала спин электронов и движение ядер, то проекция суммарного орбитального момента электронов на ось молекулы будет сохраняться, так как поле в молекуле обладает аксиальной симметрией. Математически это связано с тем, что для многоэлектронной двухатомной молекулы оператор проекции орбитального момента всегда определяется формулой  $\hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , где, как и прежде,  $\varphi$  — азимутальный угол в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Так как потенциальная энергия  $V$  двухатомной молекулы не зависит от азимутального угла  $\varphi$ , то оператор  $\hat{M}_z$  коммутирует с  $V$ , т. е. с гамильтонианом молекулы и, следовательно, величина  $M_z$  сохраняется для неподвижных ядер. Эта величина совпадает с проекцией орбитальных моментов электронов  $\Lambda$ .

Величина  $\Lambda$  представляет собой проекцию орбитального момента электронов молекулы на ось молекулы. Поэтому, если молекула образуется в результате соединения двух атомов с орбитальными моментами  $L_1$ ,  $L_2$  и магнитными квантовыми числами  $M_1$  и  $M_2$ , то в силу закона сохранения момента справедливо соотношение

$$\Lambda = |M_1 + M_2|,$$

а так как  $-L_1 \leq M_1 \leq L_1$ ,  $-L_2 \leq M_2 \leq L_2$ , то возможные значения  $\Lambda$  равны  $0, 1, 2, \dots, L_1 + L_2$ . Кроме  $\Lambda$  сохраняется также суммарная проекция спинов электронов. Она может принимать, очевидно, значения  $-S, -S + 1, \dots, S$ , где  $S$  — суммарный спин электронов (квадрат суммарного спина равен  $S(S + 1)$ ).

Проекция полного момента электронов на ось молекулы обозначается через  $\Omega$ . Она может принимать следующие значения:

$$\Omega = \Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S.$$

Электронный терм характеризуется, таким образом, тремя числами:  $\Lambda$ ,  $\Omega$ ,  $S$  и обозначается  ${}^{2S+1}\Lambda_\Omega$ . В зависимости от значения  $\Lambda$  электронные термы обозначаются, как уже отмечалось, большими греческими буквами, которые снабжаются индексом  $2S + 1$  (сверху слева) и индексом  $\Omega$  (снизу справа). Величина  $2S + 1$  называется мультиплетностью терма. Например, запись  ${}^3\Pi_2$  означает, что  $\Lambda = 1$ ,  $S = 1$ ,  $\Omega = 2$ .

Вследствие спин-орбитального взаимодействия различным значениям  $\Omega$  при заданных  $\Lambda$  и  $S$  соответствуют различные значения энергии, например, термы  ${}^3\Pi_2$ ,  ${}^3\Pi_1$ ,  ${}^3\Pi_0$  различаются своей энергией.

Помимо величин  $\Lambda$ ,  $S$ ,  $\Omega$  электронный терм характеризуется и другими квантовыми числами, например четностью, связанной

с симметрией молекулы при замене знака координат всех ее частиц. Если в молекулу входят одинаковые ядра, то существует симметрия по отношению к перестановке ядер, а это приводит к возникновению нового квантового числа.

Электронные термы, как уже отмечалось, зависят от расстояния  $r$  между ядрами. Поэтому для них принято обозначение  $U_n(r)$ , где  $n$  обозначает совокупность дискретных квантовых чисел, характеризующих электронное состояние. Эти числа всегда связаны со свойствами симметрии молекулы. Электронные термы  $U_n(r)$  играют основную роль в теории молекулы. Так как величины  $U_n(r)$  зависят от расстояния между ядрами, то функцию  $U_n(r)$  следует рассматривать как потенциальную энергию ядер в определенном электронном состоянии. Электронные термы можно изображать в виде кривых на плоскости  $(U, r)$ . Эти кривые могут пересекаться. Однако замечательным их свойством является то, что кривые, относящиеся к одной и той же симметрии молекулы, не пересекаются, а пересечение может происходить только в том случае, если кривые относятся к различной симметрии.

### 7.3. СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ

Изучим теперь природу химической связи, т. е. механизм образования устойчивой молекулы. Рассматривать будем простейшую молекулу — молекулу водорода ( $H_2$ ), состоящую из двух нейтральных атомов водорода. Образование ее было полнейшей загадкой для доквантовой химии, так как в молекулу водорода в отличие, например, от молекулы соли  $NaCl$  не входят ионы противоположных по знаку зарядов, притягивающиеся один к другому. Правда, как мы уже отмечали, ионы в случае устойчивой молекулы на малых расстояниях должны не притягиваться, а отталкиваться один от другого. Такое отталкивание также было загадкой для доквантовой химии. Этому отталкиванию, как и притяжению атомов водорода на больших расстояниях, дала объяснение квантовая механика, которая, таким образом, и дала физическую теорию химической связи.

В основе этой теории лежит идея о том, что атомы в молекуле обмениваются своими электронами, вследствие чего возникает «цементирование» молекулы. Так как молекула водорода содержит два электрона, то необходимо прежде всего разобраться в классификации состояний двухэлектронной системы. При этом следует учитывать спин электрона и помнить о принципе Паули, согласно которому волновая функция двух электронов  $\psi$ , зависящая как от пространственных координат  $r_1$  и  $r_2$  обоих электронов, так и от их спиновых переменных, т. е. от проекций спинов электронов  $s_{1z}$ ,  $s_{2z}$  на некоторую ось  $z$ , должна быть полностью антисимметричной:

$$\psi(\xi_2, \xi_1) = -\psi(\xi_1, \xi_2),$$

где  $\xi = r, s_z$ .

Рассмотрим прежде всего спиновую структуру волновой функции. Мы не будем здесь учитывать спин-орбитальное взаимодействие, так как оно представляет собой релятивистский эффект. В этом случае волновую функцию  $\psi(\xi_1, \xi_2)$  можно представить в виде произведения двух функций, зависящих одна от

пространственных координат электронов  $r_1$  и  $r_2$ , а другая от их спиновых переменных  $s_{1z}$  и  $s_{2z}$ .

Покажем, как строятся спиновые функции двух электронов. Как уже отмечалось в 5.7, при учете спина электрона волновую функцию электрона следует считать двухкомпонентной или рассматривать ее как столбец

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},$$

где индексы 1 и 2 соответствуют двум возможным ориентациям спина электрона. Сами по себе величины  $\psi_1$  и  $\psi_2$  являются функциями координат электрона (и времени).

Если возможно не учитывать связь спина с орбитальным движением, то достаточно ввести две чисто спиновые функции электрона:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{s_z = \frac{1}{2}}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{s_z = -\frac{1}{2}},$$

соответствующие значениям проекции спина  $1/2$  и  $-1/2$  на ось  $z$  (ось  $z$  выбирается либо вдоль внешнего поля, либо вдоль импульса электрона).

При пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием спины совокупности электронов являются независимыми (свободными) и спиновая функция совокупности электронов может быть выражена через произведения спиновых функций отдельных электронов. Если, например, есть два электрона 1 и 2 и их спины ориентированы вдоль оси  $z$ , то спиновой функцией двух электронов будет функция  $\alpha(1)\alpha(2)$ , которую сокращенно обозначают  $\alpha\alpha$ .

Таким образом, можно считать, что базис спиновых функций двухэлектронной системы образуют четыре функции  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$ , где порядок множителей в произведениях спиновых функций отдельных электронов соответствует порядку нумерации электронов, например  $\beta\alpha \equiv \beta(1)\alpha(2)$ . Этот базис спиновых функций непосредственно, однако, не описывает реальных физических спиновых состояний двухэлектронной системы, так как такие состояния обладают определенной симметрией и характеризуются определенными значениями квадрата суммарного спина обоих электронов  $S(S+1)$  и суммарной проекции спинов  $S_z$ . Приведенные же базисные функции не обладают никакой симметрией и не являются собственными функциями операторов  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$ , где

$$\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2, \quad \hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}.$$

В рассматриваемом случае возможные значения  $S$ , определяемые по правилу сложения моментов  $S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2$ , равны  $S = 1, 0$ . Возможные значения  $S_z$  определяются по правилу  $S_z = -S, -S + 1, \dots, S$ . Поэтому, если  $S = 1$ , то  $S_z = -1, 0, 1$ ; если  $S = 0$ , то  $S_z = 0$ .

Состояния с  $S_z = 1$  и  $S_z = -1$  являются заведомо симметричными по отношению к спинам обоих электронов. Поэтому все три состояния с  $S = 1$  являются симметричными, и спиновыми функциями их следует считать три симметричные функции  $\alpha\alpha$ ,

$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$ ,  $\beta\beta$ . Две из них ( $\alpha\alpha$  и  $\beta\beta$ ) совпадают с нашими

базисными функциями, а третья  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$  является суперпозицией функций  $\alpha\beta$  и  $\beta\alpha$ . Множитель  $1/\sqrt{2}$  обеспечивает правильную нормировку этой функции: все спиновые функции являются ортонормированными в пространстве  $S_{1z}, S_{2z}$ .

Ортогональной к этим функциям (в пространстве  $S_{1z}, S_{2z}$ ) является суперпозиция функций  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ , которой соответствует, очевидно, значение  $S_z = 0$ , т. е. и  $S = 0$ . Эта функция является антисимметричной по спинам электронов.

Функции  $\alpha\alpha$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$ ,  $\beta\beta$  и  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ , как и исходные функции  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$ , можно рассматривать как базис всех спиновых функций двухэлектронной системы. Число их по-прежнему равно четырем, но они в отличие от прежних функций являются собственными функциями операторов  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$ . Первые три функции, относящиеся к  $S = 1$ , симметричны, а четвертая, относящаяся к  $S = 0$ , антисимметрична.

Таким образом, если спины обоих электронов параллельны ( $S = 1$ ), то их спиновые функции симметричны, если спины электронов антипараллельны ( $S = 0$ ), то их спиновая функция антисимметрична. Так как симметричных функций три, а антисимметричных одна, то при  $S = 1$  имеем триплетное состояние, а при  $S = 0$  — синглетное.

Теперь на основе принципа Паули можно установить структуру общей волновой функции  $\psi(\xi_1, \xi_2)$  системы двух электронов, зависящей как от пространственных координат  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , так и от спиновых переменных  $s_{1z}, s_{2z}$ . Она должна быть антисимметричной по отношению к перестановке электронов. Поэтому с учетом различных значений  $S$  и  $S_z$  получаем четыре волновые функции

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \chi_{1S_z} u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), & S = 1, S_z = 1, 0, -1; \\ \chi_{00} u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), & S = 0, S_z = 0, \end{cases}$$

где  $u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ,  $u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — симметричная и антисимметричная функции координат:

$$u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_s(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -u_a(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

и  $\chi_{1S_z}$ ,  $\chi_{00}$  — спиновые функции:

$$\chi_{1S_z} \equiv \alpha\alpha, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha), \quad \beta\beta;$$

$$\chi_{00} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha).$$

Чтобы найти функции  $u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и  $u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , необходимо решить соответствующее уравнение Шредингера. В простейшем случае двух независимых электронов гамильтониан системы имеет структуру

$$\hat{H}_0 = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$$

и достаточно найти решение одноэлектронной задачи

$$\hat{H}(1) \psi_n(\mathbf{r}_1) = E_n \psi_n(\mathbf{r}_1).$$

Тогда полными волновыми функциями электрона с учетом спина будут функции  $\alpha\psi_n(\mathbf{r})$ ,  $\beta\psi_n(\mathbf{r})$  (так что значение энергии  $E_n$  будет дважды вырождено).

Для двухэлектронной системы с энергией  $E_n + E_m$  волновыми функциями будут четыре функции

$$\chi_{1S_z} u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \chi_{00} u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

где

$$u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) + \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) \},$$

$$u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) - \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) \}$$

и  $\chi_{1S_z}$  и  $\chi_{00}$  — спиновые функции, имеющие прежний смысл: они относятся к значениям спина  $S=1$  и  $S=0$ . Множитель  $1/\sqrt{2}$  обеспечивает правильную нормировку функций  $u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и  $u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ :

$$\int |u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 1, \int |u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 1.$$

Эти условия вытекают из условий ортонормированности функций  $\psi_n(\mathbf{r})$ :

$$\int \psi_n(\mathbf{r}) \psi_m^*(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{nm}.$$

Функции  $u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и  $u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  взаимно ортогональны:

$$\int u_s^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = 0.$$

Видим, что каждое значение энергии  $E_n + E_m$  четырежды вырождено.

Чтобы учесть кулоновское взаимодействие электронов, к гамильтониану  $\hat{H}_0$  необходимо прибавить энергию их кулоновского взаимодействия:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

В результате получим гамильтониан системы двух электронов

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + V.$$

Чтобы понять, к чему приводит взаимодействие электронов, будем считать  $V$  малым возмущением так, чтобы можно было применять теорию возмущений. Как показано в 6.7, в первом приближении теории возмущений по  $V$  поправка к энергии в состоянии  $\psi$  определяется формулой

$$\Delta E = \int |\psi|^2 V dq,$$

где  $dq$  — произведение дифференциалов координат, от которых зависят функции  $\psi$  и  $V$ . В рассматриваемом нами случае двух-

электронной системы поправка к энергии  $E_n + E_m$  в состоянии  $\psi(\xi_1, \xi_2)$  определяется так:

$$\Delta E = \sum_{s_1 z} \int_{s_2 z} |\psi(\xi_1, \xi_2)|^2 V d^3 r_1 d^3 r_2.$$

Здесь кроме интегрирования по координатам обоих электронов производится суммирование по их спиновым переменным.

Волновая функция  $\psi(\xi_1, \xi_2)$  имеет существенно разный вид для триплетного ( $S = 1$ ) и синглетного ( $S = 0$ ) состояний; в нее, как было показано выше, входит в первом случае антисимметричная комбинация произведений собственных функций невзаимодействующих электронов, а во втором — симметричная. Поэтому получим разные выражения для поправки к уровню энергии при  $S = 1$  и  $S = 0$ . Другими словами, возмущение  $V$  снимает вырождение по суммарному спину  $S$ .

Подставляя в формулу для  $\Delta E$  найденные выражения для  $\psi(\xi_1, \xi_2)$ , получаем следующие формулы, определяющие смещение уровня  $E_n + E_m$ :

$$\begin{aligned} \Delta E (S = 1) &= A - B, \\ \Delta E (S = 0) &= A + B, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} A &= \int \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2, \\ B &= \int \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) \psi_n(\mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2 \end{aligned}$$

(функции  $\psi$  считаем вещественными).

Величины  $A$  и  $B$  имеют наглядный физический смысл. Первая из них, очевидно, представляет собой среднее значение электростатической энергии взаимодействия электронов, из которых электрон 1 находится в состоянии  $n$ , а электрон 2 — в состоянии  $m$ . Поэтому величину  $A$  называют просто электростатической энергией взаимодействия электронов. В интеграл второй величины  $B$  вместо квадрата волновой функции  $|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2$ , входящего в  $A$ , входит величина  $\psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_1)$ , а вместо квадрата волновой функции  $|\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2$  — величина  $\psi_m(\mathbf{r}_2) \psi_n(\mathbf{r}_1)$ . Эти величины можно наглядно интерпретировать следующим образом: электрон 1 перешел из состояния  $n$  в состояние  $m$ , а электрон 2 из состояния  $m$  в состояние  $n$ . Другими словами, величина  $B$  соответствует обмену состояниями между электронами, или, что то же самое, обмену электронами между состояниями. На этом основании величину  $B$  называют обменной энергией. Удвоенное значение определяет расщепление первоначально вырожденного уровня энергии  $E_n + E_m$  между триплетным и синглетным состояниями. Ясно, что триплетное состояние остается по-прежнему вырожденным трехкратно, так как энергия не зависит от проекции суммарного спина  $S_z = -1, 0, 1$ .

#### 7.4. МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА

Теперь можно возвратиться к изучению молекулы водорода. Используем обозначения  $a$  и  $b$  для ядер и 1 и 2 для электронов, входящих в молекулу  $H_2$ . Обозначая через  $r$  соответствующими

индексами частиц расстояния между частицами и считая ядра неподвижными, записываем гамильтониан молекулы в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2}{2m} + \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}},$$

где  $r \equiv r_{ab}$  — расстояние между ядрами, которое считаем постоянным, и  $\hat{p}_1 = \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial r_1}$ ,  $\hat{p}_2 = \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial r_2}$  — операторы импульсов электронов.

Наша задача заключается в нахождении собственных значений этого гамильтониана в зависимости от расстояния между ядрами, т. е. в зависимости от внешнего параметра  $r$ . При этом следует различать два случая: когда суммарный спин обоих электронов равен нулю ( $S = 0$ ) и единице ( $S = 1$ ). В первом случае волновая функция должна быть симметричной относительно координат электронов, а во втором — антисимметричной. Решаем эту задачу методом теории возмущений, аналогично рассмотренной выше задаче о двух электронах.

Именно, исходим из картины двух не взаимодействующих атомов водорода, находящихся далеко один от другого. Волновые функции обоих электронов, которые обозначим через  $a(1)$  и  $b(2)$ , удовлетворяют при этом уравнениям

$$\hat{H}(1) a(1) \equiv \left( \frac{1}{2m} \hat{p}_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} \right) a(1) = E_0 a(1),$$

$$\hat{H}(2) b(2) \equiv \left( \frac{1}{2m} \hat{p}_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) b(2) = E_0 b(2),$$

где  $E_0$  — энергия атома водорода (считаем, что атом водорода находится в основном состоянии, тогда  $E_0 \equiv -R = -13,6$  эВ, где  $R$  — постоянная Ридберга).

Используя обозначения  $H(1)$  и  $H(2)$  для гамильтонианов не взаимодействующих атомов, можно записать гамильтониан двухэлектронной системы  $\hat{H}$  в виде

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \hat{V}(1, 2) + \frac{e^2}{r}.$$

Здесь

$$\hat{V}(1, 2) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}}.$$

Эту величину, представляющую собой сумму энергий взаимодействия электронов между собой, а также с чужими ядрами (т. е. энергии взаимодействия электрона 1 с ядром  $b$  и электрона 2 с ядром  $a$ ), будем рассматривать как малое возмущение и найдем энергию системы в первом приближении по  $V$ . Поправка к энергии невозмущенного состояния определяется, как известно, матричным элементом или средним значением  $\hat{V}$ , вычисленным с невозмущенной волновой функцией (волновой функцией нулевого приближения). Учитывая, что среднее значение невозмущенного гамильтониана (с такой же волновой функцией) равно невозмущенному значению энергии, можно считать, что для получения энергии с учетом энергии возмущения  $\hat{V}$  необходимо найти среднее значение полного гамильтониана  $\hat{H}$  с волновой функцией нулевого приближения.

Эта функция, как известно, должна обладать определенной симметрией, а именно, быть симметричной относительно координат электрона в синглетном состоянии и антисимметричной в случае триплетного состояния. Поэтому она должна быть симметризованным или антисимметризованным произведением волновых функций  $a(1)$  и  $b(2)$  невзаимодействующих атомов. Обозначая функцию нулевого приближения через  $\psi_+(r_1, r_2)$  при  $S = 0$  и  $\psi_-(r_1, r_2)$  при  $S = 1$ , получаем

$$\psi_{\pm}(r_1, r_2) = C_{\pm} \{a(1)b(2) \pm a(2)b(1)\},$$

где  $C_{\pm}$  — константы, определяемые из условия нормировки

$$\int |\psi_{\pm}(r_1, r_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 1.$$

Учитывая условия нормировки для  $a(1)$ ,  $b(2)$ , находим

$$C_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \beta^2)}}, \quad \beta = \int a(1)b(1) d^3r_1.$$

Таким образом, с учетом поправки первого приближения значение энергии  $E_{\pm}$  системы электронов в состояниях с  $S = 0$  и  $S = 1$  определяется формулой

$$E_{\pm} = \int \psi_{\pm} \hat{H} \psi_{\pm} d^3r_1 d^3r_2.$$

Подставляя сюда приведенные выражения для  $\hat{H}$  и  $\psi_{\pm}$ , получаем

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{e^2}{r} + \frac{1}{1 \pm \beta^2} \int \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) a^2(1)b^2(2) d^3r_1 d^3r_2 \pm \\ \pm \frac{1}{1 \pm \beta^2} \int \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) a(1)b(1)a(2)b(2) d^3r_1 d^3r_2.$$

Отдельные слагаемые имеют здесь следующий смысл: первое — энергия двух независимых атомов водорода; второе — энергия кулоновского отталкивания обоих ядер; третье — энергия электростатического взаимодействия двух электронных облаков  $ea^2(1)$  и  $eb^2(2)$  между собой и с чужими ядрами (вторым ядром для первого электрона и первым ядром для второго электрона); четвертое слагаемое означает, что электронные облака перестроены таким образом, что облако первого электрона связано как со своим ядром (ядро  $a$ ), так и с чужим (ядро  $b$ ), и аналогично облако второго электрона связано как со своим ядром (ядро  $b$ ), так и с чужим (ядро  $a$ ), другими словами, оба электрона здесь принадлежат обоим ядрам, т. е. можно считать, что ядра все время обмениваются своими электронами. Поэтому четвертое слагаемое называют обменной энергией. Разделив ее на  $h$ , получим частоту обмена электронами, точнее, местами электронов.

Все слагаемые в  $E_{\pm}$ , кроме первого, зависят от расстояния между ядрами  $r$ , так что величины  $E_+$  и  $E_-$  являются некоторыми функциями  $r$ . Поэтому их можно рассматривать как потенциальные энергии обоих ядер, т. е. в синглетном ( $E_+$ ,  $S = 0$ ) и триплетном ( $E_-$ ,  $S = 1$ ) состояниях.

Обменную энергию обозначим через  $J(r)$  (она определяется четвертым слагаемым со знаком  $\pm$ ). Она отрицательна и растет

с увеличением  $r$  (рис. 7.1). Зависимости  $E_+ \equiv E_{\uparrow\downarrow}$  и  $E_- \equiv E_{\uparrow\uparrow}$  от  $r$  показаны на рис. 7.2. Зависимости эти разные: функция  $E_{\uparrow\uparrow}(r)$  монотонно убывает с ростом  $r$ , функция  $E_{\uparrow\downarrow}(r)$  сначала убывает, достигая минимума (при  $r = r_0$ ), а затем растет, будучи отрицательной, и стремится к нулю при  $r \rightarrow \infty$ . Наличие минимума потенциальной энергии означает существование состояния равновесия.

Таким образом, в синглетном состоянии, т. е. при антипараллельной ориентации спинов электронов, на малых расстоя-

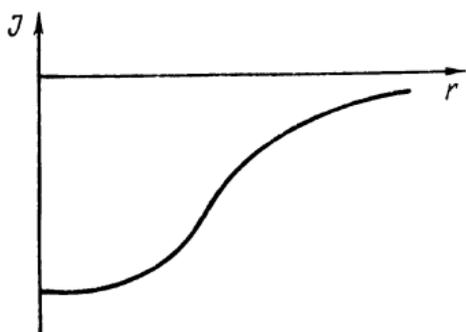


Рис. 7.1. Зависимость обменной энергии  $J$  молекулы водорода от расстояния  $r$  между ядрами.

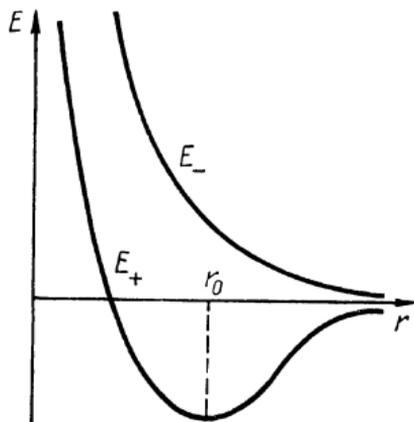


Рис. 7.2. Зависимость потенциальной энергии ядер в молекуле водорода от расстояния  $r$  между ядрами. Энергия  $E_+$  соответствует синглетному состоянию электронной системы ( $S = 0$ ), а энергия  $E_-$  — триплетному ( $S = 1$ );  $E_+$  имеет минимум при значении  $r = r_0$ , соответствующем равновесному расстоянию между атомами водорода.

ниях  $r < r_0$  ядра, а значит и атомы, отталкиваются один от другого, так как при этом сила их взаимодействия  $F = E'_{\uparrow\downarrow}(r) > 0$ ; при  $r = r_0$  сила  $F = E'_{\uparrow\downarrow}(r) = 0$ ; на больших расстояниях  $r > r_0$  сила положительна, т. е. атомы притягиваются один к другому. Величина  $r_0$  представляет собой равновесное расстояние между атомами в молекуле водорода  $H_2$ .

Такая картина взаимодействия атомов водорода наблюдается в том случае, когда спины их антипараллельны ( $S = 0$ ). Если спины атомов параллельны ( $S = 1$ ), то сила  $F$  всегда положительна, т. е. атомы отталкиваются один от другого при любом расстоянии  $r$ .

Итак, молекула водорода образуется только в случае антипараллельной ориентации спинов электронов. Механизм образования молекулы связан с наличием обменной энергии, которая возникает из-за того, что атомы все время обмениваются своими электронами. Существование обменной энергии представляет собой чисто квантовый эффект и невозможно в классической физике. Таким образом, объяснить химическую связь законами классической физики невозможно, так как механизм этой связи имеет квантовое происхождение. Значит, можно считать, что основным электронным термом молекулы  $H_2$  является терм  ${}^1\Sigma_0$ .

Изложенную теорию образования молекулы водорода создали

в 1926 г. Гайтлер и Лондон. Она была одним из первых триумфов квантовой механики.

Обратим внимание на то, что при малых расстояниях атомы отталкиваются один от другого независимо от взаимной ориентации их спинов. Факт существования этого отталкивания нами уже использовался в 7.1, где речь шла о гетерополярной молекуле NaCl.

Теория Гайтлера — Лондона гомеополярной связи в значительной мере приближенная, поскольку таковыми являются выражения для функций  $\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и само рассмотрение  $\hat{V}$  как малого возмущения малооправданно. Но тем не менее теория эта правильно передает главные черты образования гомеополярной молекулы водорода и в особенности то важнейшее обстоятельство, что образование молекулы существенно связано с наличием спина электрона и что спины электронов в молекуле должны быть антипараллельными.

Отметим, что для более точного определения функции  $E_+(\mathbf{r})$  были развиты приближенные методы, в которых по-прежнему использовалась формула

$$E_+ = \frac{\int \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H} \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2}{\int |\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2},$$

но в качестве  $\psi_+$  выбиралась функция, отличающаяся от использованной выше, например бралась функция

$$\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-\frac{\eta}{a}(r_{a_1} + r_{b_2})} + e^{-\frac{\eta}{a}(r_{b_1} + r_{a_2})},$$

где  $a$  — радиус первой боровской орбиты,  $\eta$  — произвольный параметр. С этим параметром вычислялась величина  $E_+(\eta)$  и находилась ее минимум, который и отождествлялся с величиной  $E_+$ .

## 7.5. ВАЛЕНТНОСТЬ

Для количественной характеристики способности атомов соединяться в молекулы используется специальное число — валентность. Валентность атома водорода принимается за единицу, а валентность атома, соединяющегося с несколькими атомами водорода, считается равной числу этих атомов. Если атом  $A$  не образует соединений с атомами водорода, но образует соединение с каким-нибудь другим атомом  $B$ , а атом  $B$  соединяется с атомами водорода, то для получения валентности  $A$  следует валентность  $B$  умножить на число атомов  $B$ , соединяющихся с атомом  $A$ .

Молекулы образуются таким образом, что валентности атомов взаимно насыщаются, т. е. каждой валентной связи одного атома соответствует валентная связь другого, например, в молекуле метана  $\text{CH}_4$  четыре валентные связи четырех одновалентных атомов водорода насыщаются четырьмя валентными связями четырехвалентного атома углерода.

Физический смысл понятия валентности был выяснен квантовой механикой после создания теории гомеополярной связи молекулы водорода. В этой теории, рассмотренной нами в 7.4,

было показано, что способность атомов водорода соединяться друг с другом теснейшим образом связана со спином электронов. Соединение атомов в молекулу происходит, как мы видели, в синглетном состоянии, когда суммарный спин электронов равен нулю ( $S = 0$ ). Обращение в нуль суммарного спина характерно и для других молекул — этим свойством обладают почти все химически устойчивые соединения элементов главных групп. Другими словами, при соединении атомов в молекулы спины атомов взаимно компенсируются. В этой компенсации заключается физический смысл понятия насыщения валентных связей, используемого в химии.

Теория гомеополярной связи приводит к заключению, что валентность следует связывать со спином. Так как спин электрона равен  $\frac{1}{2}$ , а валентность водорода равна 1, то возникает мысль, что валентность равна удвоенному спину атома. В действительности это так и есть, в чем мы убедимся, рассмотрев элементы главных групп периодической системы.

Следует иметь в виду, что суммарный спин атома, о котором здесь идет речь, может иметь различные значения в зависимости от состояния атома. Поэтому валентность атома также может быть различной в зависимости от состояния атома, в частности от энергии его возбуждения.

Рассмотрим элементы первой группы периодической системы. Их атомы в нормальном состоянии (см. табл. 3) обладают спином  $S = \frac{1}{2}$ . Соответственно их валентность равна единице. В возбужденных состояниях атомы этих элементов обладают большими значениями спина. Однако эти возбужденные состояния находятся настолько высоко, что возбужденные атомы не образуют устойчивых молекул.

Атомы элементов второй группы периодической системы в нормальном состоянии обладают спином  $S = 0$ , поэтому в таком состоянии они не вступают в химические соединения. Сравнительно близко к нормальному состоянию расположено возбужденное состояние со спином  $S = 1$ . Валентность атомов в этом состоянии равна 2.

Атомы элементов третьей группы периодической системы в нормальном состоянии обладают спином  $S = \frac{1}{2}$ . В этом состоянии атомы являются одновалентными. Близко к основному состоянию со спином  $S = \frac{1}{2}$  лежит возбужденное состояние со спином  $S = \frac{3}{2}$ . В этом состоянии валентность атомов равна 3.

Атомы элементов четвертой группы в нормальном состоянии имеют спин  $S = 1$ , близко к этому состоянию находится возбужденное состояние со спином  $S = 2$ . Поэтому атомы элементов четвертой группы имеют валентность 2 и 4.

Атомы элементов пятой группы в основном состоянии обладают спином  $S = \frac{3}{2}$ . В этом состоянии их валентность равна 3. В возбужденном состоянии спин атомов  $S = \frac{5}{2}$ . В этом состоянии валентность атомов равна 5.

Атомы элементов шестой группы в основном состоянии обладают спином  $S = 1$ . В близких к основному возбужденных состояниях спин  $S = 2, 3$ . Соответственно атомы элементов шестой группы могут иметь валентность 2, 4 и 6.

Атомы элементов седьмой группы в основном состоянии обладают спином  $S = \frac{1}{2}$ . В близких к основному возбужденных со-

стояниях спин имеет значения  $\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ . Поэтому атомы элемен-

тов седьмой группы могут иметь валентность 1, 3, 5, 7.

Отметим (хотя с этого следовало бы начать), что атомы благородных газов в основном состоянии имеют спин  $S = 0$ , а значит, и валентность их в основном состоянии равна нулю, т. е. они в основном состоянии не вступают в химические соединения. В возбужденных состояниях спин этих атомов отличен от нуля, поэтому они в принципе могут вступать в химические соединения, однако только при высоких возбуждениях.

## 7.6. ПРИРОДА ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

Как показано в 7.4, энергия двух атомов водорода существенно зависит от взаимной ориентации спинов обоих электронов. Эта зависимость имеет не магнитное происхождение, а обусловлена обменным эффектом, т. е. обменом электронами обоих атомов. Возникающая вследствие этого обменная энергия имеет не магнитное (т. е. релятивистское), а электростатическое происхождение. Действительно, как мы видели, в обменный интеграл, определяющий обменную энергию, входит энергия электростатического взаимодействия электронов и энергия их взаимодействия с чужими ядрами. Это же выражение входит и в электростатическую энергию электронов, но в отличие от последней волновые функции электронов входят не в виде  $a^2(1) b^2(2)$ , а в виде  $a(1) b(1) b(2) a(2)$ . Комбинации этих функций соответствуют обменному эффекту. При этом следует иметь в виду, что обменный интеграл определяется перекрытием волновых функций  $a(1)$  и  $b(1)$ , а так как перекрытие экспоненциально убывает с ростом расстояния между ядрами, то и обменная энергия экспоненциально убывает с ростом  $r$ .

Тот факт, что энергия синглетного состояния ( $S = 0$ ) оказывается меньше энергии триплетного состояния ( $S = 1$ ), связан с тем, что обменный интеграл (а следовательно, и обменная энергия) отрицателен.

Но полученный результат о знаке обменной энергии не является универсальным в том смысле, что он обязательно должен быть справедлив для любой пары электронов, живущих в любых условиях, т. е. для любых атомов и для любых состояний атомов. Универсальным является лишь утверждение, что энергия любой двухэлектронной системы зависит от взаимной ориентации спинов электронов, т. е. от их суммарного спина. Эта зависимость, или обменный эффект, обусловлена только принципом Паули и связана, следовательно, со свойствами симметрии волновой функции электронов, так что обменная энергия имеет электростатическое, а не магнитное происхождение. Однако знак обменной энергии не обязательно должен быть отрицательным, а мо-

жет быть и положительным, что зависит от конкретной структуры обменного интеграла и входящих в него волновых функций электронов.

Предположим, что обменный интеграл, а следовательно, и обменная энергия положительны. Тогда одинаковой ориентации спинов (триплетное состояние,  $S = 1$ ) будет соответствовать меньшая энергия, чем энергия при антипараллельной ориентации спинов (синглетное состояние,  $S = 0$ ). Этот случай является противоположным по сравнению со случаем молекулы водорода, в которой синглетное состояние лежит ниже триплетного состояния. Возможна ли такая ситуация? Оказывается, что возможна и осуществляется у атомов ферромагнетиков для определенных групп входящих в их состав электронов.

Ферромагнетиками являются железо, никель, кобальт, гадолиний, диспрозий и многочисленные соединения и сплавы, содержащие эти металлы. Электроны, о которых идет речь, называются магнитными. В металлах группы железа и их соединениях это  $d$ -электроны, а в случае редкоземельных металлов и их соединений это  $f$ -электроны.

Так как со спином электрона связан магнитный момент, то в состояниях атомов с параллельной ориентацией спинов магнитные моменты также будут ориентированы одинаково, причем эта параллельная ориентация магнитных моментов будет происходить не за счет сравнительно слабого магнитного взаимодействия моментов, имеющего релятивистское происхождение, а за счет сильного электростатического взаимодействия, приводящего в силу принципа Паули к спиновой корреляции магнитных электронов атомов.

Эта спиновая корреляция приводит к тому, что макроскопический образец ферромагнетика может обладать конечной намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля. Эту намагниченность называют спонтанной. В действительности ситуация оказывается более сложной, так как вследствие спонтанной намагниченности образец ферромагнетика будет создавать вокруг себя магнитное поле, обладающее определенной энергией. Эта энергия может превосходить выигрыш энергии, связанной с параллельной ориентацией спинов магнитных электронов (по сравнению с антипараллельной ориентацией спинов). Поэтому энергетически оказывается более выгодной ситуация, в которой ферромагнитный образец расслаивается на отдельные соприкасающиеся между собой макроскопические участки — домены, каждый из которых обладает большой спонтанной намагниченностью, но эти намагниченности имеют разную ориентацию, так что намагниченность всего образца в отсутствие поля равна нулю. Вследствие этого происходит сильное уменьшение магнитного поля и соответственно магнитной энергии всего образца. Объяснение роли доменной структуры ферромагнетика дает рис. 7.3. Однодоменному образцу соответствует рис. 7.3,а. Здесь изображены магнитные силовые линии вне образца; они охватывают объем, пропорциональный кубу размеров верхней и нижней поверхностей образца. Энергия поля при этом велика, и ясно, что если взять двухдоменную структуру, когда образец состоит из двух половинок с противоположно ориентированными намагниченностями (рис. 7.3,б), то магнитная энергия будет уменьшена по сравнению с энергией однодоменного образца примерно в два раза. В случае четырехдоменной структуры (рис. 7.3, в) происходит уменьшение энергии примерно в четыре раза.

Возможны домены и другой формы и другого взаимного расположения (рис. 7.3, з, д).

Как показано в 6.8, атомы парамагнитного вещества обладают собственным магнитным моментом как орбитального, так и спинового происхождения. У ферромагнетиков основную роль играют спиновые магнитные моменты определенных групп атомных электронов (магнитных).

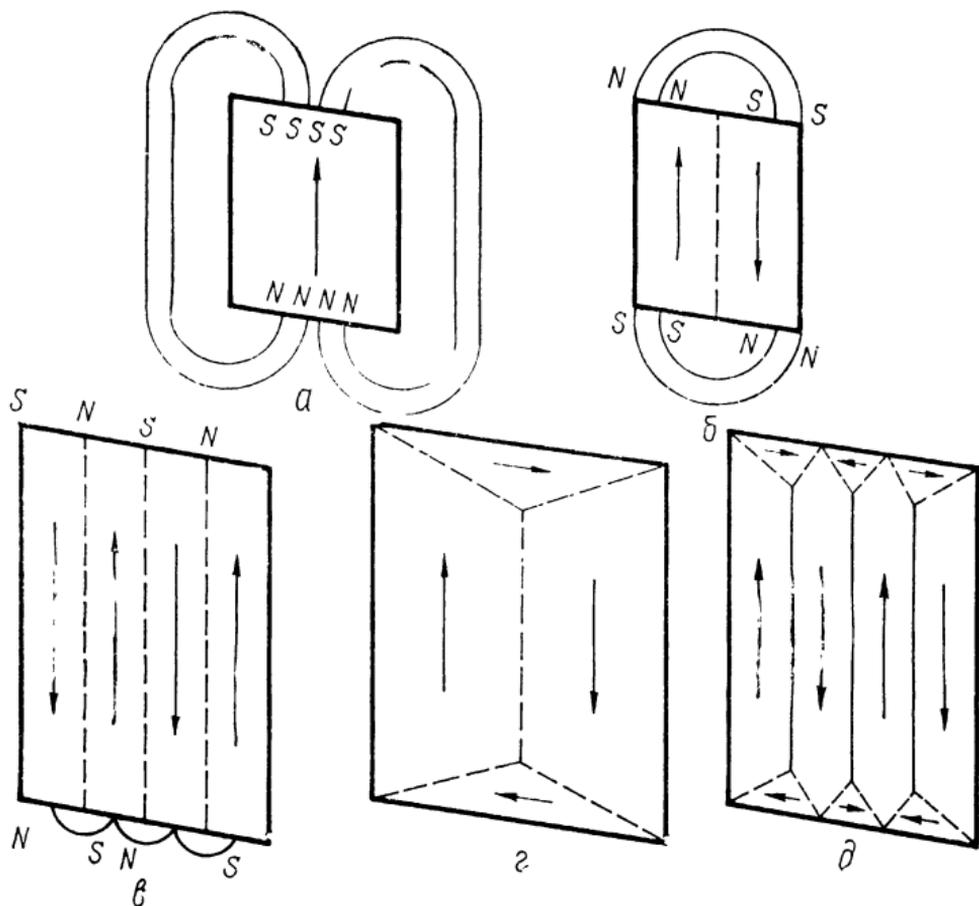


Рис. 7.3. Доменная структура ферромагнетика:

а — магнитное поле однодоменного образца (*N* — северный полюс, *S* — южный полюс), б — магнитное поле двухдоменного образца, состоящего из двух половинок с противоположно ориентированными намагниченностями, в — то же для четырехдоменной структуры, г, д — примеры доменов другой формы или другого взаимного расположения

То, что ферромагнетизм имеет спиновое происхождение, следует из опыта, известного под названием опыта Эйнштейна — де Гааза. Идея опыта основана на том, что орбитальный магнитный момент атома  $m_L$  пропорционален орбитальному моменту  $L$ , а спиновый момент  $m_S$  — спиновому моменту  $S$ , но с удвоенным коэффициентом пропорциональности. Поэтому при намагничивании тела (любого парамагнетика) должен изменяться момент импульса его электронов. Если проекция намагниченности  $J$  вдоль какой-либо оси  $z$  изменится на  $\Delta J_z$ , то претерпит изменение и проекция момента электронов на эту же ось. Для единичного объема эта величина, которую обозначим  $\Delta K_z$ , пропорциональна  $\Delta J_z$ :

$$\Delta K_z / \Delta J_z = \frac{1}{g},$$

где  $g = e/2mc$ , если магнитный момент имеет орбитальное происхождение, и  $g = e/mc$ , если спиновое.

Учтем теперь, что при намагничивании тела к нему не прикладываются внешние механические силы. Поэтому при намагничивании сохраняется момент импульса тела, а так как изменение намагничивания связано с изменением момента импульса электронов, то должен изменяться и момент импульса остова тела — его кристаллической решетки. Это значит, что изменение намагниченности подвешенного образца должно приводить к вращению образца относительно оси, вдоль которой изменяется намагничивание, и наоборот, вращение образца должно приводить к его намагничиванию. Эти эффекты были обнаружены на опыте и показано, что в случае железного образца  $g = e/mc$ . Так была доказана спиновая природа ферромагнетизма.

## 7.7. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ТЕРМЫ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

До сих пор речь шла только об электронных термах двухатомной молекулы. Ядра считались неподвижными (так как масса их значительно больше массы электрона), поэтому расстояние между ними рассматривалось как некоторый не зависящий от времени внешний параметр. От этого параметра зависят электронные термы молекулы  $U_n(r)$ , представляющие собой значения энергии молекулы в различных электронных состояниях при заданном расстоянии  $r$  между ядрами ( $n$  — совокупность дискретных квантовых чисел, характеризующих электронное движение).

Учтем теперь движение ядер в молекуле. Во-первых, молекула может совершать вращательное движение (около оси, проходящей через центр инерции ядер и перпендикулярной оси молекулы), во-вторых, ядра могут колебаться, вследствие чего будет изменяться расстояние между ними. Этим видам движения молекулы соответствуют вращательные и колебательные уровни (термы) энергии молекулы. Вращательные и колебательные термы исчезают в предельном случае бесконечной массы ядра, в то время как электронные термы остаются при этом конечными. Поэтому электронные термы являются наибольшими, вращательные и колебательные — значительно меньше электронных.

Фактически разделение уровней молекулы на электронные, вращательные и колебательные связано с малостью параметра  $m/M$ , где  $m$  — масса электрона,  $M$  — масса ядра. По этой причине вращение молекулы и колебания ее ядер следует рассматривать как малое возмущение основного движения — движения электронов. Важно при этом иметь в виду, что вращательная и колебательная структуры термов молекулы (здесь будем рассматривать двухатомную молекулу) существенно зависят от электронного состояния молекулы, т. е. от электронных ее термов.

На первый взгляд это утверждение кажется странным, по крайней мере, если речь идет о вращательных уровнях. Действительно, чтобы учесть вращение молекулы, необходимо ввести ее центробежную энергию. Центробежная энергия двухатомной молекулы в классической механике равна

$$M_n^2/2A,$$

где  $M_n$  — момент импульса ядер,  $A$  — момент инерции молекулы, равный  $2M \left(\frac{r}{2}\right)^2 = \frac{1}{2} Mr^2$  ( $M$  — масса ядра).

В квантовой механике центробежной энергии соответствует оператор

$$\hat{H}_c = B(r) \hat{L}_n^2, \quad B(r) = \frac{\hbar^2}{Mr^2}.$$

Здесь  $\hbar \hat{L}_n$  — оператор момента импульса ядер. Собственные значения этого оператора, очевидно, равны

$$B(r) L_n(L_n + 1), \quad L_n = 0, 1, 2, \dots$$

( $L_n$  — максимальное значение проекции момента импульса ядер на ось  $z$ ).

Оператор центробежной энергии  $\hat{H}_c$  следует прибавить к гамильтониану электронов молекулы  $\hat{H}_e$  при заданном расстоянии  $r$  между ядрами. Таким образом, полным гамильтонианом молекулы будет

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_c.$$

Собственные значения оператора  $\hat{H}_e$  представляют собой электронные термы  $U_n(r)$ . Собственные значения оператора центробежной энергии равны  $B(r) L_n(L_n + 1)$ . Однако нельзя складывать собственные значения обоих операторов гамильтониана электронов и гамильтониана центробежной энергии, чтобы найти собственные значения полного гамильтониана молекулы  $\hat{H}$ .

Гамильтониан  $\hat{H}_c$  следует рассматривать как малое возмущение к основному гамильтониану  $\hat{H}_e$ , и чтобы найти собственные значения полного гамильтониана молекулы, необходимо воспользоваться теорией возмущений, согласно которой в первом приближении к собственным значениям основного гамильтониана  $\hat{H}_e$ , т. е. к величинам  $U_n(r)$ , следует прибавить диагональные матричные элементы оператора возмущения  $\hat{H}_c$ , вычисленные с помощью собственных функций электронного движения — собственных функций, соответствующих  $U_n(r)$ . Другими словами, к  $U_n(r)$  следует прибавить усредненные по электронному движению значения оператора центробежной энергии ядер. В этом заключается влияние электронных термов на термы вращательные. Но, как мы в дальнейшем убедимся, электронное состояние в конечном счете определяет и колебательные термы. Прибавив к  $U_n(r)$  среднее значение  $B(r) \overline{L}_n^2$  (черта сверху означает усреднение по электронному движению), получим некоторую функцию от  $r$ :

$$\tilde{U}(r) = U_n(r) + B(r) \overline{L}_n^2,$$

которую следует рассматривать как эффективную потенциальную энергию молекулы в электронном состоянии  $U_n(r)$  с учетом центробежной энергии молекулы.

Все теперь заключается в вычислении среднего значения квадрата момента импульса ядер. Ясно, что мы не можем заменить эту величину просто на  $L_n(L_n + 1)$ , так как  $L_n$  не принадлежит к совокупности квантовых чисел  $n$ , определяющих состояние молекулы в целом (оператор  $L_n$  не сохраняется).

К этому усреднению мы еще возвратимся, а пока рассмотрим колебания молекулы. Для этого необходимо считать расстояние  $r$  между ядрами не постоянным внешним параметром, а динамической переменной. Считая колебания малыми, следует разложить эффективную потенциальную энергию молекулы в ряд по степеням отклонения расстояния  $r$  относительно равновесного состояния  $r_0$ , определяемого из условия минимума потенциальной энергии. Так как центробежная энергия представляет собой малую поправку к электронной энергии  $U_n(r)$ , то условие минимума имеет вид

$$U'_n(r_0) = 0.$$

Здесь  $r_0$  представляет собой равновесное расстояние между ядрами.

При разложении эффективной потенциальной энергии в ряд по степени  $(r - r_0) \equiv \rho$  можно заменить  $B(r)$  на  $B(r_0)$ , а в разложении  $U_n(r)$  следует сохранить первые два исчезающие члена:

$$U_n(r) = U_n(r_0) + \frac{1}{2} U''_n(r_0) \rho^2.$$

Величина  $\frac{1}{2} U''_n(r_0) \rho^2$  представляет собой потенциальную энергию колебания. Чтобы получить полную энергию колебания, следует к потенциальной энергии прибавить кинетическую энергию колебания, равную  $\frac{1}{4} M \dot{\rho}^2$  (сюда входит приведенная масса  $\frac{1}{2} M$ , поэтому возникает множитель  $\frac{1}{4}$ ).

В квантовой механике этой величине соответствует гамильтониан осциллятора

$$H_v = \frac{\hat{p}^2}{M} + \frac{1}{2} U''(r_0) \rho^2,$$

где  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \rho}$  — оператор импульса, сопряженного с  $\rho$ . Собственные значения гамильтониана осциллятора определяются формулой

$$E_v = \hbar \omega_e \left( N_v + \frac{1}{2} \right).$$

Здесь  $\omega_e$  — частота колебаний:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{U''(r_0)}{M/2}},$$

$N_v$  — число квантов частотой  $\omega_e$ ,  $N_v = 0, 1, 2, \dots$

Величина  $E_v$  определяет колебательную энергию двухатомной молекулы. От электронного состояния она содержит величину  $U''_n(r_0)$ , т. е. в конечном счете колебательная энергия также определяется электронным термом.

Можно теперь записать общее выражение для энергии двухатомной молекулы. Так как колебания считаем малыми, то достаточно заменить в выражении  $\tilde{U}(r)$  расстояние  $r$  между ядрами на равновесное расстояние  $r_0$  и прибавить к  $\tilde{U}(r_0)$  вибраци-

онную энергию молекул  $E_v$ . Таким образом, для полной энергии молекулы получим выражение

$$E = U_n(r_0) + E_v + E_r,$$

где  $U_n(r_0)$  — электронная энергия,  $E_v$  — колебательная энергия:

$$E_v = \hbar\omega_e \left( N_v + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_e = \sqrt{\frac{U_n''(r_0)}{M/2}},$$

$E_r$  — вращательная энергия:

$$E_r = B_e \mathbf{L}_n^2, \quad B_e = \frac{\hbar^2}{Mr_0^2} \equiv \frac{\hbar^2}{2A}$$

(величина  $B_e$  называется ротационной постоянной,  $A = \frac{1}{2} Mr_0^2$  — момент инерции молекулы).

Так как величина  $U_n(r_0)$  не зависит от массы ядра  $M$ , частота колебаний  $\omega_e$  обратно пропорциональна  $\sqrt{M}$  и величина  $B_e$  обратно пропорциональна  $M$ , то наибольшим в этом выражении будет первое слагаемое, т. е. электронная энергия  $E_e$ ; по порядку величины в  $\sqrt{M}/m$  раз меньше будет колебательная энергия  $E_v$  и в  $M/m$  раз меньше вращательная энергия  $E_r$ , т. е.  $E_e \gg E_v \gg E_r$ .

Определим теперь среднее значение квадрата момента импульса ядер. Для молекулы в целом не сохраняется момент импульса ядер, а сохраняется полный момент молекулы, точнее, квадрат момента и проекция его на ось молекулы. Оператор полного момента молекулы  $\hat{\mathbf{J}}$  равен сумме операторов орбитального момента электронов  $\hat{\mathbf{L}}$ , их спинового момента  $\hat{\mathbf{S}}$  и момента ядер  $\hat{\mathbf{L}}_n$ :

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}}_n$$

(сюда, строго говоря, следует добавить еще спиновый момент ядер  $\hat{\mathbf{S}}_n$ , но связь его с молекулярными движениями мала, поэтому спиновый момент ядер можно считать свободным и сохраняющимся независимо от  $\hat{\mathbf{J}}$ ).

Квадрат момента  $\mathbf{J}^2 = J(J+1)$ , где  $J$  (будем называть эту величину полным моментом) может принимать целые или полуцелые значения. Так как вектор  $\hat{\mathbf{L}}_n$  направлен перпендикулярно оси молекул  $z$ , то  $L_{nz} = 0$  и проекция полного момента  $\mathbf{J}$  на ось  $z$  равна сумме проекций  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ , т. е.  $J_z = L_z + S_z = \Omega$ , где  $\Omega \equiv S_z$ .

Таким образом, имеем сохраняющиеся квантовые числа  $J$  и  $\Omega$ .

При обычной спин-орбитальной связи, определенной оператором  $\mathbf{LS}$ , сохраняется также квадрат спинового момента электронов  $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$ , т. е. имеет смысл число  $S$  (будем называть его просто спином). Эту величину следует присоединить к квантовым числам  $J$ ,  $\Omega$ . Через квантовые числа  $J$ ,  $\Omega$ ,  $S$  должно быть выражено среднее значение величины  $\bar{L}_n^2$ . При этом, однако, весьма существенным оказывается соотношение между энергией спин-орбитального взаимодействия, с одной стороны, и разностью энергий вращательного движения — с другой. По-

этому (согласно Хунду) следует различать два предельных случая: случай связи *a*, когда энергия спин-орбитального взаимодействия велика по сравнению с разностью вращательных термов, и случай связи *b*, когда энергия спин-орбитального взаимодействия мала по сравнению с разностью вращательных термов.

Во втором случае спин электронов можно вообще рассматривать как свободный вектор, и мы приходим в этом случае к наглядной (полуклассической) картине сложения векторов моментов, изображенной на рис. 7.4. Векторы  $L_n$  и  $\Lambda_n$  складываются сначала в вектор  $K$ , который затем складывается со спиновым моментом электронов  $S$  и образует полный момент молекулы  $J$ . Из рис. 7.4 видно, что

$$L_n^2 = K^2 - \Lambda^2.$$

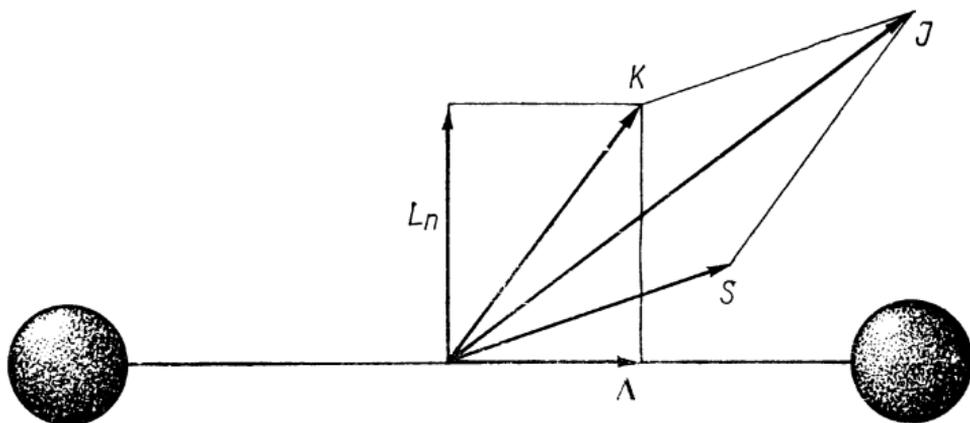


Рис. 7.4. Картина сложения векторов моментов двухатомной молекулы в случае связи *b* (энергия спин-орбитального взаимодействия мала по сравнению с разностью вращательных термов).

Заменяя здесь  $K^2$  на  $K(K+1)$ , где  $K$  — целое число ( $K = 0, 1, 2, \dots$ ), для ротационной энергии в случае связи *b* получаем выражение

$$E_r = B(r_0) [K(K+1) - \Lambda^2],$$

а для полной энергии в случае связи *b* — выражение

$$E = U_n(r_0) + \hbar\omega_e \left( N_v + \frac{1}{2} \right) + B(r_0) [K(K+1) - \Lambda^2].$$

Здесь величина  $B(r_0) \Lambda^2$  не зависит от вращения молекулы и ее можно отнести к электронному терму  $U_n(r_0)$ . Положение вращательных термов для этого случая показано на рис. 7.5.

Случай связи *a* гораздо сложнее случая связи *b*, поскольку в нем спин-орбитальная связь играет существенную роль. При анализе этого случая следует исходить из выражения для полного момента молекулы  $\hat{J}$ , согласно которому

$$\hat{L}_n = \hat{J} - \hat{L} - \hat{S},$$

поэтому

$$\hat{L}_n^2 = \hat{J}^2 - 2\hat{J}(\hat{L} + \hat{S}) + \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}\hat{S}.$$

При усреднении этого выражения по электронному состоянию следует заменить  $\bar{J}^2$  на  $J(J+1)$  и  $\bar{S}^2$  на  $S(S+1)$ . При сильной спин-орбитальной связи вектор  $\mathbf{L} + \mathbf{S}$  направлен вдоль оси молекулы и  $\mathbf{J}(\mathbf{L} + \mathbf{S})$  можно заменить на  $J_z(\mathbf{L} + \mathbf{S})$ . Но  $\mathbf{L}_n \mathbf{n} = 0$  ( $\mathbf{n}$  — единичный вектор вдоль оси молекулы), поэтому  $J_z = \mathbf{J} \mathbf{n} = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \mathbf{n} = \Omega$  и, следовательно,  $\mathbf{J}(\mathbf{L} + \mathbf{S})$  можно заменить на  $\Omega^2$ . Наконец, в первом приближении можно заменить  $\mathbf{L} \mathbf{S}$  на  $(\mathbf{L} \mathbf{n})(\mathbf{S} \mathbf{n})$ , т. е. на  $\Lambda \Sigma$ . Таким образом,

$$\bar{L}_n^2 = J(J+1) - 2\Omega^2 + S(S+1) + 2\Lambda\Sigma + \Lambda^2.$$

Здесь все величины, кроме первого слагаемого, не зависят от вращения молекулы и могут быть отнесены к электронному тер-

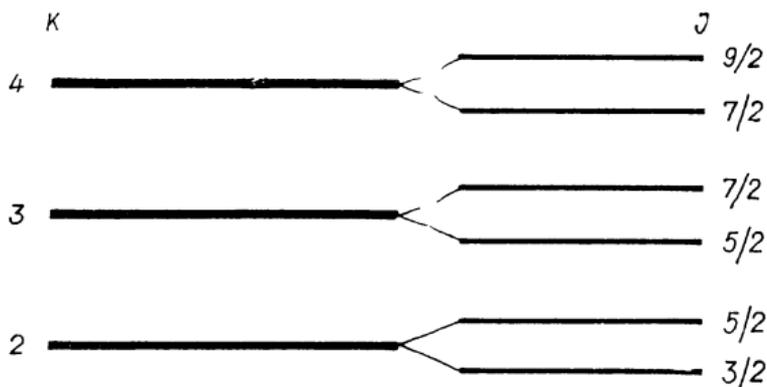


Рис. 7.5. Положение вращательных термов двухатомной молекулы в случае связи  $b$ . Справа показано расщепление уровней за счет спин-орбитального взаимодействия.

му  $U_n(r_0)$ , так что вращательной энергией в случае связи  $a$  можно считать величину

$$E_z = B(r_0) J(J+1),$$

так же, как в случае связи  $b$ , величину

$$E_r = B(r_0) K(K+1).$$

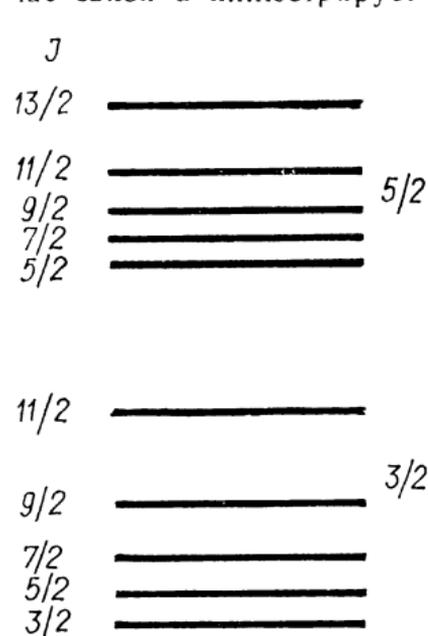
В случае связи  $a$  существенную роль играет энергия спин-орбитального взаимодействия, которую следует учитывать в электронном терме. Как мы видели, она при  $S = \frac{1}{2}$  пропорциональна  $\Lambda$  или, что по существу то же самое, пропорциональна  $\Omega$ . Поэтому энергию молекулы в случае связи  $a$  записывают в виде

$$E = U_n(r_0) + A(r_0) \Omega + \hbar\omega_e \left( N_v + \frac{1}{2} \right) + B(r_0) [J(J+1) - 2\Omega^2],$$

где  $A(r_0)$  — константа, характеризующая спин-орбитальную связь. Энергию молекулы в случае  $b$ , как видим, можно представить в виде

$$E = U_n(r_0) + \hbar\omega_e \left( N_v + \frac{1}{2} \right) + B(r_0) [K(K+1) - \Lambda^2]$$

(во вращательной энергии здесь выписан член с  $\Lambda^2$ , а в случае связи  $a$  — член —  $2\Omega^2$ ). Положение вращательных термов в случае связи  $a$  иллюстрирует рис. 7.6, соответствующий  $\Lambda = 2$



$$\text{и } S = \frac{1}{2}.$$

В особом случае  $\Lambda = 0$  и  $S = 0$  полный момент молекулы сводится только к вращательному моменту  $L_n$  и ротационные термы определяются формулой

$$E_r = B(r_0) L_n (L_n + 1),$$

где  $L_n$  принимает либо целые, либо полуцелые значения (в зависимо-

Рис. 7.6. Положение вращательных термов двухатомной молекулы в случае связи  $a$  (энергия спин-орбитального взаимодействия велика по сравнению с разностью вращательных термов).

сти от статистики ядер). Этот специальный случай подробно рассмотрен в следующем параграфе.

## 7.8. ЧЕТНОСТЬ И СИММЕТРИЯ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ С ОДИНАКОВЫМИ ЯДРАМИ

Изучив все виды движения двухатомной молекулы, т. е. как движение ее электронов, так и движение ядер, рассмотрим ее симметрии. Начнем с понятия четности. Если произвести преобразование пространственного отражения  $\mathcal{P}$ , т. е. изменить знаки координат  $\mathbf{r}_i$  всех частиц (как электронов так и ядер)  $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$ , то общий гамильтониан молекулы, очевидно, не изменится. Поэтому, если состояние молекулы не вырождено, то общая волновая функция всех частиц молекулы  $\Psi(\mathbf{r}_i)$  при пространственном отражении может приобрести только несущественный множитель  $P$ :

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \mathcal{P}\Psi(\mathbf{r}_i) = \Psi(-\mathbf{r}_i) = P\Psi(\mathbf{r}_i).$$

Повторив это преобразование второй раз, получим  $P^2 = 1$ , откуда  $P = \pm 1$ .

Таким образом, при пространственном отражении волновая функция молекулы  $\Psi$  либо вовсе не изменяется ( $P = 1$ ), либо меняет свой знак ( $P = -1$ ). В первом случае состояние молекулы называется четным, а во втором — нечетным. Число  $P$  называется четностью. Оно должно наряду с величинами  $\Lambda$ ,  $S$ ,  $\Omega$ ,  $J$ ,  $K$  входить в совокупность квантовых чисел молекулы.

При переходах молекулы с излучением фотона четность состояния, вообще говоря, изменяется. Особенно важно различие между четными и нечетными термами при вращательных переходах. В частности, в случае связи  $a$  при  $\Omega = 0$  термы будут попеременно четными и нечетными в зависимости от величины  $J$

Если молекула содержит два одинаковых ядра, то понятие четности может быть введено для одних электронов. Действительно, преобразование  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  (начало координат в центре инерции) меняет местами ядра, которые по предположению одинаковые. Таким образом, в этом случае можно ввести электронную четность  $P_e$ , принимающую два значения:  $P_e = \pm 1$ . Для обозначения соответствующих электронных состояний двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами используются символы  $g$  и  $u$ , например,  $\Sigma_g, \Pi_g, \Pi_u$ .

При перестановке местами одинаковых ядер, входящих в двухатомную молекулу, волновая функция ядер либо вовсе не изменяется, либо изменяет свой знак. В первом случае молекулярный терм называется симметричным, а во втором — антисимметричным. Симметрия термина определяется величиной

$$P_n = (-1)^{L_n},$$

где  $L_n$  — момент ядер. Если  $L_n$  — четное число, то терм будет симметричным, если  $L_n$  — нечетное число, то терм будет антисимметричным.

Величину  $P_n$  называют ядерной четностью. Ее можно связать с симметрией спиновой функции. Для этого напомним, что в 7.3 мы ввели две спиновые функции  $\alpha$  и  $\beta$  для одного электрона и с их помощью построили четыре спиновые функции  $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$  для системы двух электронов. Из них затем построили три симметричные спиновые функции  $\alpha\alpha, \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha), \beta\beta$  и одну антисимметричную функцию  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ .

Согласно принципу Паули симметричной пространственной функции электронов соответствует антисимметричная спиновая функция электронов и, наоборот, антисимметричной пространственной волновой функции электронов соответствует симметричная спиновая функция электронов. Если спин ядра  $i$  равен  $\frac{1}{2}$ , то все эти результаты непосредственно переносятся и на систему двух ядер. В этом случае имеется четыре спиновые функции ядер, из которых три симметричны, а одна антисимметрична.

Общая волновая функция системы ядер  $\Phi(\xi_1, \xi_2)$ , где  $\xi$  — совокупность пространственных координат и спиновой переменной, представляет собой произведение пространственной волновой функции ядер  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  ( $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  — радиусы-векторы ядер) и спиновой функции  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  ( $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — спиновые переменные ядер, т. е. проекции спинов ядер):

$$\Phi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2).$$

При спине  $i = 1/2$  ядра подчиняются статистике Ферми — Дирака и в силу принципа Паули

$$\Phi(\xi_2, \xi_1) = -\Phi(\xi_1, \xi_2)$$

симметричной пространственной функции  $\psi_s$  соответствует антисимметричная спиновая функция  $\chi_a$  и, наоборот, антисимметричной пространственной функции  $\psi_a$  соответствует симметричная спиновая функция  $\chi_s$ :

$$\Phi(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_a(\sigma_1, \sigma_2), & I = 0; \\ \psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_s(\sigma_1, \sigma_2), & I = 1. \end{cases}$$

Здесь  $I$  — суммарный спин ядер. Во втором случае состояние ядер называется триплетным (имеется три ориентации суммарного спина ядер), а в первом — синглетным (имеется только одна ориентация суммарного спина ядер).

Симметрия пространственной волновой функции ядер  $\psi(r_1, r_2)$  определяется ядерной четностью  $P_n = (-1)^{L_n}$ . Видим, что  $P_n = 1$ , если  $I = 0$ , и  $P_n = -1$ , если  $I = 1$ . Поэтому можно считать, что

$$P_n = (-1)^{L_n} = (-1)^I.$$

Другими словами, если  $I = 0$ , то  $L_n = 0, 2, 4, \dots$ , если  $I = 1$ , то  $L_n = 1, 3, 5, \dots$

Таким образом, существует замечательная корреляция между возможными значениями момента импульса ядер  $L_n$  и суммарным их спином  $I$ . В частности, она существует для молекулы водорода, поскольку спин ядра молекулы (протона) равен  $\frac{1}{2}$ .

Если суммарный спин ядер молекулы водорода  $I = 1$ , то водород называют ортоводородом, если  $I = 0$ , то параводородом.

В основном (электронном) состоянии водорода  $1\Sigma_0$  вращательные термы определяются согласно 7.7 формулой

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2A} L_n (L_n + 1)$$

( $A$  — момент инерции молекулы). Поэтому получаем разные системы вращательных уровней для пара- и ортоводорода: для параводорода  $L_n = 0, 2, 4, \dots$ , а для ортоводорода  $L_n = 1, 3, 5, \dots$

Так как момент инерции молекулы водорода сравнительно мал, то расстояния между соседними вращательными уровнями велики и газ водорода практически представляет собой смесь двух газов — параводорода и ортоводорода. Отсюда вытекают многие интересные особенности водорода.

Наименьшей энергией обладает терм с  $L_n = 0$ . Поэтому, если имеется водород при некоторой температуре и мы уменьшаем температуру, то все молекулы, казалось бы, должны перейти в состояние с  $L_n = 0$ . Но переходы молекулы между симметричными и антисимметричными состояниями крайне маловероятны. Поэтому все молекулы параводорода перейдут в состояние с  $L_n = 0$ , а все молекулы ортоводорода — в состояние с  $L_n = 1$ . В конечном счете молекулы из состояния с  $L_n = 1$  перейдут в состояние с  $L_n = 0$ , но для этого потребуется значительное время (несколько дней). Если параводород затем нагревать, то сначала будут заполняться уровни с  $L = 2, 4, \dots$ , а затем очень медленно начнется заполнение уровней ортоводорода ( $L_n = 1, 3, 5, \dots$ ).

Состояние молекул ортоводорода является триплетным, а состояния молекул параводорода — синглетными. Поэтому статистический вес первых в три раза больше статистического веса вторых. Отсюда вытекает важный вывод, касающийся интенсивности излучения при ротационных переходах. Дело в том, что переходы молекулы с излучением возможны только между двумя симметричными или двумя антисимметричными термами, но невозможны между симметричным и антисимметричным термами. Это связано с тем, что возмущение, вызывающее переходы в системе ядер, симметрично относительно координат обоих

ядер. (Например, переходы между двумя четными или нечетными состояниями в силу структуры возмущения невозможны, а возможны только переходы между четным и нечетным состояниями.) Но статистический вес антисимметричных состояний  $a$  ( $I = 1$ ) в три раза больше статистического веса симметричных состояний  $s$  ( $I = 0$ ). По этой причине интенсивность линий при переходах  $a \rightarrow a$  будет в три раза больше интенсивности линий при переходах  $s \rightarrow s$ . Так как состояния  $s$  ( $L_n$  — четное число) и состояния  $a$  ( $L_n$  — нечетное число) чередуются, то это явление называют чередованием интенсивностей. Оно наблюдается на опыте и из отношения интенсивностей, равного 3, можно заключить, что спин протона равен  $\frac{1}{2}$ .

Мы рассмотрели простейший случай — молекулу водорода. Аналогично могут быть рассмотрены и другие двухатомные молекулы, содержащие два одинаковых ядра, спин которых  $i \neq \frac{1}{2}$ .

В этом случае каждое ядро характеризуется  $2i + 1$  спиновыми функциями, соответствующими  $2i + 1$  проекции спина на ось  $z$ . Эти функции, которые обозначим через  $\alpha_{m_i}(\sigma)$ , где  $\sigma$  — произвольная проекция спина из интервала  $-i \leq \sigma \leq i$ ,  $m_i$  — определенная проекция спина, находящаяся в том же интервале  $-i \leq m_i \leq i$ , аналогичны функциям  $\alpha$  и  $\beta$ , введенным в 7.3, и определяются следующим образом:

$$\alpha_{m_i}(\sigma) = \begin{cases} 1, & \sigma = m_i; \\ 0, & \sigma \neq m_i. \end{cases}$$

Число этих функций, как уже отмечалось, равно  $2i + 1$ .

Чтобы отличить функции, относящиеся к обоим ядрам, снабдим их индексами 1 и 2, так что имеем  $2i + 1$  функций  $\alpha_{m_i}^{(1)}(\sigma)$  для ядра 1 и столько же функций  $\alpha_{m_i}^{(2)}(\sigma)$  для ядра 2. Спиновое состояние обоих ядер определяется произведениями спиновых функций ядер  $\alpha_{m_{i_1}}^{(1)}(\sigma_1) \alpha_{m_{i_2}}^{(2)}(\sigma_2)$ , число которых равно  $(2i + 1)^2$ .

Эти произведения должны быть симметризованы, т. е. из них должны быть образованы такие линейные комбинации, которые либо симметричны, либо антисимметричны по отношению к перестановке ядер. Число первых равно  $(i + 1)(2i + 1)$ , а число вторых  $-i(2i + 1)$  (они относятся к различным значениям суммарного спина ядер  $I = 0, 1, \dots, 2i$ ).

Если ядра подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна (т. е.  $i$  — целое число), то общая волновая функция ядер  $\Phi(\xi_1, \xi_2)$  ( $\xi$  — пространственные координаты и спиновые переменные) должна быть симметричной при перестановке ядер:

$$\Phi(\xi_1, \xi_2) = \Phi(\xi_2, \xi_1).$$

Поэтому в произведении пространственной  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и спиновой  $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$  функций

$$\Phi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2)$$

обе функции  $\psi$  и  $\chi$  должны быть одновременно либо симметричными, либо антисимметричными:

$$\Phi(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_s(\sigma_1, \sigma_2), \\ \psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_a(\sigma_1, \sigma_2). \end{cases}$$

Таким образом, симметричной функции  $\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  соответствует  $(i + 1)(2i + 1)$  симметричных спиновых функций, а антисимметричной функции  $\psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  соответствует  $i(2i + 1)$  антисимметричных спиновых функций. Статистический вес функций  $\psi_s$  будет в  $\rho = \frac{i+1}{i}$  раз больше статистического веса функций  $\psi_a$ .

Если ядра подчиняются статистике Ферми — Дирака (т. е.  $i$  — полуцелое число), то справедлива обратная ситуация. В этом случае

$$\Phi(\xi_2, \xi_1) = -\Phi(\xi_1, \xi_2),$$

поэтому в произведении  $\Phi = \psi\chi$  симметричной функции  $\psi_s$  будет соответствовать антисимметричная функция  $\chi_a$  и, наоборот, антисимметричной функции  $\psi_a$  будет соответствовать симметричная функция  $\chi_s$ :

$$\Phi(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_a(\sigma_1, \sigma_2), \\ \psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_s(\sigma_1, \sigma_2). \end{cases}$$

Таким образом, в этом случае симметричной пространственной функции  $\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  соответствует  $i(2i + 1)$  антисимметричных спиновых функций  $\chi_a(\sigma_1, \sigma_2)$ , а антисимметричной пространственной функции  $\psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  соответствует  $(i + 1)(2i + 1)$  симметричных спиновых функций. Статистический вес функций  $\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  будет в  $\rho$  раз меньше статистического веса функций  $\psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ .

Можно показать, что ядерная четность всегда определяется полным спином ядер  $I$  ( $I = 0, 1, \dots, 2i$ ), причем

$$P_n = (-1)^{L_n} = (-1)^I,$$

т. е. четность чисел  $L_n$  и  $I$  всегда одинакова.

## 7.9. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ

Как показано в 7.4, молекулы образуются в результате действия обменных сил — специфических сил, обусловленных обменом между атомами парой электронов. Электронные облака экспоненциально уменьшаются по мере удаления от ядер, поэтому экспоненциально уменьшается с расстоянием и обменная энергия. Это значит, что обменные силы являются короткодействующими, хотя в основе их лежит электростатическое взаимодействие, имеющее, по существу, бесконечный радиус действия.

Но между атомами действуют силы и на больших расстояниях, когда обменные силы практически обращаются в нуль. В частности, эти силы, которые называют силами Ван-дер-Ваальса, проявляются в том, что уравнение состояния реального газа отличается от уравнения состояния идеального газа. Природу ван-дер-ваальсовых сил, как и обменных, можно объяснить законами квантовой механики. Исходной является идея о том, что на больших расстояниях нейтральный атом ведет себя как электрический диполь. Поэтому на больших расстояниях между атомами взаимодействие атомов носит в основном диполь-дипольный характер.

В классической электродинамике энергия взаимодействия двух дипольных моментов  $\mathbf{d}^{(1)}$  и  $\mathbf{d}^{(2)}$  определяется формулой

$$V = \frac{3 (\mathbf{d}^{(1)} \mathbf{n}) (\mathbf{d}^{(2)} \mathbf{n}) - \mathbf{d}^{(1)} \mathbf{d}^{(2)}}{r^3},$$

где  $r$  — расстояние между диполями-атомами,  $\mathbf{n}$  — единичный вектор в направлении между атомами.

В квантовой механике величине  $V$  соответствует оператор, который описывает взаимодействие атомов. Если  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  — гамильтонианы двух невзаимодействующих атомов, то полный гамильтониан атомов с учетом их взаимодействия имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2.$$

Задача заключается в нахождении собственных значений гамильтониана  $\hat{H}$ .

Пусть атомы находятся в основных состояниях  $\psi_0^{(1)}$  и  $\psi_0^{(2)}$  с энергиями  $E_0^{(1)}$  и  $E_0^{(2)}$ :

$$\hat{H}_1 \psi_0^{(1)} = E_0^{(1)} \psi_0^{(1)}, \quad \hat{H}_2 \psi_0^{(2)} = E_0^{(2)} \psi_0^{(2)}.$$

Суммарная энергия атомов  $E_0 = E_0^{(1)} + E_0^{(2)}$ . Под действием  $\hat{V}$  энергия атомов претерпевает изменение и становится равной  $E_0 + \Delta E$ , где  $\Delta E$  — возмущение энергии, вызываемое  $\hat{V}$ . Так как расстояние между атомами велико, то  $\hat{V}$  можно рассматривать как малое возмущение и находить  $\Delta E$  по теории возмущений.

В первом приближении добавка к энергии  $\Delta E$  определяется средним по невозмущенному состоянию  $\Psi_0 = \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)}$  значением  $\hat{V}$ :

$$\Delta E = \int \Psi_0^* \hat{V} \Psi_0 d\tau,$$

где  $d\tau$  — произведение дифференциалов координат обоих атомов. Это выражение билинейно по диагональным матричным элементам дипольных моментов атомов:

$$\mathbf{d}_{00}^{(1)} = \int \psi_0^{(1)*} \mathbf{d}^{(1)} \psi_0^{(1)} d\tau_1, \quad \mathbf{d}_{00}^{(2)} = \int \psi_0^{(2)*} \mathbf{d}^{(2)} \psi_0^{(2)} d\tau_2,$$

но в основном состоянии дипольные моменты атомов равны нулю, поэтому поправка к энергии  $\Delta E$  в первом приближении теории возмущений также равна нулю.

Во втором приближении теории возмущений  $\Delta E$  определяется формулой

$$\Delta E = \sum_{n \neq 0} \frac{|V_{n0}|^2}{E_0 - E_n},$$

где  $E_n$  — невозмущенные значения энергии атомов, т. е. собственные значения гамильтониана  $H_0$ :

$$H_0 \Psi_n = E_n \Psi_n,$$

$V_{n0}$  — матричный элемент оператора  $\hat{V}$  с собственными функциями  $\Psi_n$ :

$$V_{n0} = \int \Psi_n^* \hat{V} \Psi_0 d\tau.$$

Собственные функции  $\Psi_n$  представляют собой произведения собственных гамильтонианов  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$ :

$$\Psi_n = \psi_n^{(1)} \psi_n^{(2)}.$$

Здесь  $\hat{H}_1 \psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(1)}$ ,  $\hat{H}_2 \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(2)}$ ,  $E_n = E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$ .

Обратим внимание на то, что  $\Delta E < 0$  (так как  $E_n > E_0$ ). Подставляя в формулу для  $\Delta E$  выражение для  $\hat{V}$ , немедленно приходим к выводу, что величина  $\Delta E$  обратно пропорциональна  $r^6$ :

$$\Delta E = -\frac{K}{r^6},$$

где

$$K = \sum_{n', n''} \frac{|3(\mathbf{d}_{0n'}^{(1)}, \mathbf{n})(\mathbf{d}_{0n''}^{(2)}, \mathbf{n}) - \mathbf{d}_{0n'}^{(1)} \cdot \mathbf{d}_{0n''}^{(2)}|^2}{E_{n'}^{(1)} + E_{n''}^{(2)} - E_0^{(1)} - E_0^{(2)}}.$$

Величина  $K$  представляет собой константу, которая определяется матричными элементами  $\mathbf{d}_{0n'}^{(1)}$ ,  $\mathbf{d}_{0n''}^{(2)}$  дипольных моментов атомов и их энергетическими спектрами  $E_{n'}^{(1)}$ ,  $E_{n''}^{(2)}$ . Существенно, что  $K > 0$ . Поэтому  $\Delta E < 0$ . Величину  $\Delta E$  можно рассматривать как взаимную потенциальную энергию атомов. Так как величина  $\Delta E$  отрицательна, то она соответствует притяжению атомов. Сила притяжения между атомами определяется формулой

$$f = -\frac{\partial \Delta E}{\partial r} = -\frac{6K}{r^7}.$$

Она обратно пропорциональна седьмой степени расстояния между атомами.

## 7.10. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Число многоатомных молекул огромно (если не бесконечно) и исследование их связано с трудностями как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении. Многоатомная молекула, как и двухатомная, обладает тремя системами термов: электронными, колебательными и вращательными, которые связаны между собой. Пространственная структура остова молекулы, т. е. ее ядер, всегда имеет определенную симметрию (рис. 7.7). Симметрия молекулы играет важнейшую роль и оказывает решающее влияние на многие физические и химические свойства молекулы. Симметрия молекулы, как и каждого тела, определяется совокупностью тех перемещений, при которых она совмещается сама с собой. При этом предполагается, что по крайней мере одна точка тела остается неподвижной. Эти перемещения называются преобразованиями симметрии. Они сводятся к нескольким основным преобразованиям, а именно, к повороту тела

(молекулы) вокруг некоторой оси на определенный угол, зеркальному отражению относительно некоторой плоскости. Ось называется осью симметрии, а плоскость — плоскостью симметрии (для нее принято обозначение  $\sigma$ ). Если тело совмещается само с собой при повороте вокруг оси на угол  $2\pi/n$ , где  $n$  — целое число, то ось называется осью  $n$ -порядка (для нее принято обозначение  $C_n$ ).

Комбинации этих преобразований симметрии приводят к новым элементам симметрии — зеркально-поворотной оси и центру инверсии. Если молекула симметрична относительно оси  $C_n$  и плоскости  $\sigma_h$ , перпендикулярной  $C_n$ , то говорят, что молекула обладает зеркально-поворотной осью  $n$ -порядка (ее обозначают через  $S_n$ ):

$$S_n = C_n\sigma_h.$$

При  $n = 2$  получаем преобразование инверсии

$$I = C_2\sigma_h.$$

В этом случае молекула обладает центром симметрии. На рис. 7.8 изображены все элементы симметрии.

Совокупность всех преобразований симметрии тела называется группой симметрии тела, а отдельные преобразования — элементами группы. Группа по определению содержит все возможные преобразования симметрии тела. Это значит, что наряду с преобразованиями  $A$  и  $B$  она содержит и комбинированное преобразование  $AB$ , которое называется произведением преобразований  $A$  и  $B$ . Ясно, что  $AB \neq BA$ . Группа должна содержать обязательно единичный элемент  $E$ , такой, что  $EA = AE =$

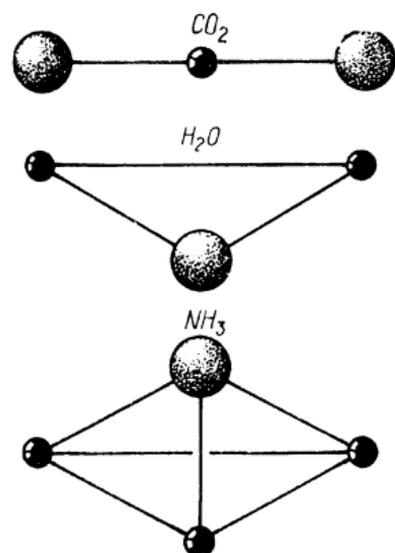


Рис. 7.7. Пространственная симметрия молекул углекислого газа  $\text{CO}_2$ , воды  $\text{H}_2\text{O}$  и аммиака  $\text{NH}_3$ .

$= A$ . Наконец, для каждого элемента  $A$  должен существовать обратный элемент  $A^{-1}$ , такой, что  $A^{-1}A = AA^{-1} = E$ . Основным для группы является закон умножения, сопоставляющий двум элементам  $A$  и  $B$  третий элемент группы  $C$ . Записывается он так:  $AB = C$ . После того как установлен закон умножения, уже не имеет значения, к какому физическому объекту относится группа: дальнейшее ее изучение относится к компетенции абстрактной теории групп, для которой важнейшим является понятие представления группы.

Если  $A, B, C$  обозначают элементы группы  $G$  и каждому элементу  $A$  поставлена в соответствие некоторая  $n \times n$ -матрица  $M_A$ , такая, что  $M_A M_B = M_C$ , где  $AB = C$ , то говорят, что матрицы  $M_G$  осуществляют представление группы  $G$ .

Если  $U$  — произвольная  $n \times n$ -матрица, то очевидно, что матрицы  $UM_G U^{-1}$  также осуществляют представление группы  $G$ . Это представление называется эквивалентным представлению  $M_G$ .

Может, в частности, случиться, что подбором  $U$  можно привести все матрицы  $UM_G U^{-1}$  к матрицам меньшего порядка, дру-

гими словами, получить матрицы вида

$$UM_GU^{-1} = \begin{pmatrix} M_G^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & M_G^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & M_G^{(3)} \\ & & & \ddots \end{pmatrix},$$

где порядок матриц  $M_G^{(1)}$ ,  $M_G^{(2)}$  меньше исходного порядка  $n$ . Если дальнейшее уменьшение порядка (снова выбором  $U$ ) не-

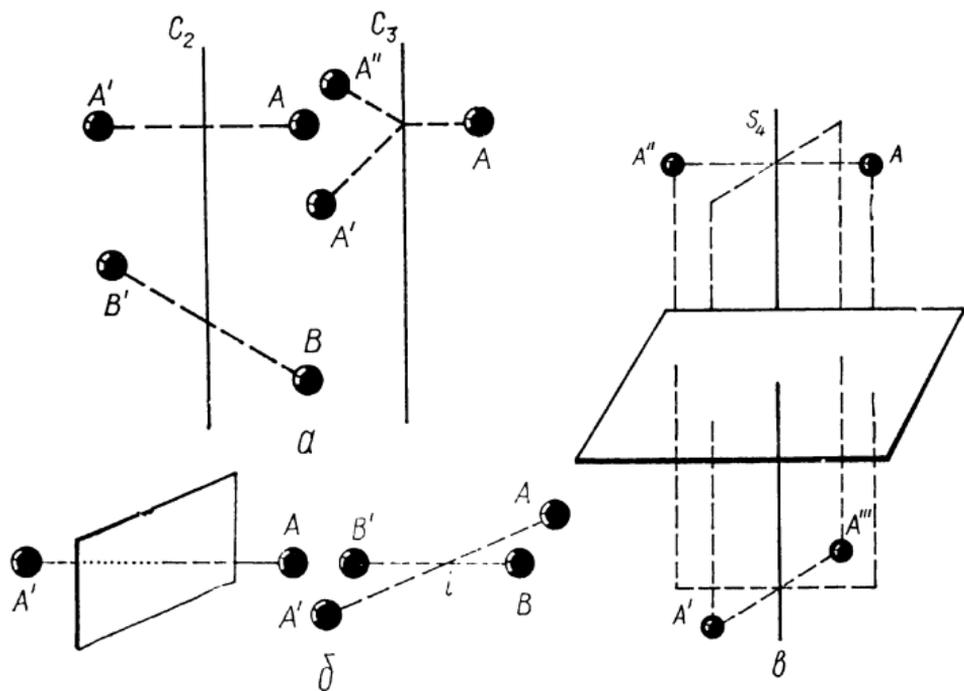


Рис. 7.8. Элементы симметрии молекулы:

$a$  — оси симметрии второго и третьего порядков,  $b$  — плоскость симметрии и центр симметрии  $i$ ,  $\sigma$  — зеркально-поворотная ось четвертого порядка.

возможно, то о матрицах  $M_G^{(1)}$ ,  $M_G^{(2)}$ , ... говорят, что они осуществляют неприводимые представления группы  $G$ .

У заданной группы  $G$  может быть несколько неприводимых представлений, но всегда сумма квадратов их размерностей  $f_1$ ,  $f_2$ , ... (т. е. порядков матриц) оказывается равной числу элементов  $g$  группы  $G$ :

$$f_1^2 + f_2^2 + \dots + f_r^2 = g.$$

Неприводимые представления полностью определяют все свойства группы, т. е. собственно все, что о ней необходимо знать. Важным при этом является то, что существуют общие методы нахождения всех неприводимых представлений, так что для каждой группы симметрии они могут быть раз и навсегда найдены.

Установим, какая существует связь между представлениями групп и многоатомной молекулой. Изучение этого вопроса разделим на две части, соответствующие электронным и колебательным состояниям молекулы.

Электронные состояния молекул всегда исследуются в предположении, что ядра молекул неподвижны, т. е. постоянны радиусы-векторы  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$  всех  $N$  ядер молекулы. Мы это явно отметим в уравнении Шредингера для определения электронных термов

$$\hat{H}_0\{\mathbf{R}\} \psi_i = U \psi_i,$$

указав в гамильтониане  $\hat{H}_0$  электронного движения положения ядер. Чтобы учесть возможность вырождения электронного терма  $U$ , мы снабдили волновую функцию электронов  $\psi$  индексом  $i$ , пробегаящим значения  $i = 1, 2, \dots, f$ , где  $f$  — кратность вырождения терма  $U$ .

Рассмотрим теперь какое-либо преобразование симметрии  $A$  молекулы. Ему, очевидно, соответствует некоторое преобразование координат равновесных ядер  $\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_i^A$ , причем такое, что гамильтониан останется неизменным:

$$\hat{H}_0\{\mathbf{R}\} = \hat{H}_0\{\mathbf{R}^A\}.$$

Неизменным останется и  $U$ , но волновая функция электронов также зависящая от  $\mathbf{R}$ , изменится:

$$\psi_i \equiv \psi_i\{\mathbf{R}\} \rightarrow \psi_i\{\mathbf{R}^A\}.$$

Таким образом, преобразование симметрии приводит к преобразованию волновой функции электронов. Но преобразованная волновая функция относится к тому же электронному терму  $U$ , что и исходная волновая функция (электронные термы, как и гамильтониан  $\hat{H}_0$ , не изменяются при преобразовании симметрии). Поэтому преобразованная функция  $\psi_i\{\mathbf{R}^A\} \equiv \psi_i'$  может быть только линейной комбинацией функций  $\psi_i$ :

$$\psi_i' = \sum_{k=1}^f M_{ik}^A \psi_k,$$

где величины  $M_{ik}^A$  зависят от преобразования симметрии  $A$ .

Величины  $M_{ik}^A$  образуют матрицу  $\hat{M}^A$ , соответствующую элементу симметрии  $A$ , а совокупность этих матриц осуществляет представление группы симметрии, размерность которого (размерность матриц) совпадает со степенью вырождения электронного терма  $U$ . Представление это является неприводимым.

Итак, с каждым электронным термом можно связать соответствующее ему неприводимое представление группы симметрии молекулы. Поэтому возникает возможность классификации электронных термов по соответствующим им неприводимым представлениям группы симметрии молекулы.

Рассмотрим теперь колебательные состояния молекулы. Если молекула состоит из  $N$  атомов, то она обладает  $3N$  степенями свободы. Отняв от этого числа три поступательные и три вращательные степени свободы, получим  $3N - 6$  колебательные степени свободы (если все атомы лежат на одной прямой, то число колебательных степеней молекулы равно  $3N - 5$ ).

Электронный терм  $U$  многоатомной молекулы, как и электронный терм двухатомной молекулы, представляет собой ее потенциальную энергию. Для многоатомной молекулы электрон-

ный терм является функцией радиусов-векторов  $\mathbf{R}_a$  всех ее ядер:  $U \equiv U\{\mathbf{R}_a\}$ . Если  $\mathbf{R}_a$  определяют равновесные положения ядер, то функция  $U$  инвариантна по отношению к преобразованиям симметрии молекулы  $\mathbf{R}_a \rightarrow \mathbf{R}_a^A$ , т. е.  $U\{\mathbf{R}_a^A\} = U\{\mathbf{R}_a\}$ . При колебаниях молекул, т. е. смещениях ее ядер  $\mathbf{R}_a \rightarrow \mathbf{R}_a + \rho_a$ , симметрия молекулы, вообще говоря, нарушится. Но будем считать смещения настолько малыми, что они не нарушат симметрии молекулы. Это значит, что мы предполагаем инвариантность функции  $U$  по отношению к преобразованиям симметрии и при смещениях ядер, т. е.

$$U\{\mathbf{R}_a + \rho_a\} = U\{\mathbf{R}_a^A + \rho_a^A\}.$$

Разложив  $U$  в ряд по степеням  $\rho_a$  и сохранив члены не выше второй степени, получим потенциальную энергию колебаний молекулы

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i, k} K_{ik} \rho_i \rho_k,$$

где  $\rho_i, \rho_k$  — компоненты всех смещений  $\rho_a$  (т. е. индекс  $i$  нумерует как ядра, так и их координаты). Линейные слагаемые по  $\rho$  здесь отсутствуют, так как значение  $\rho = 0$  соответствует равновесному положению ядер. Величины  $K_{ik}$  определяются вторыми производными от  $U\{\mathbf{R}_a\}$  по составляющим векторов  $\mathbf{R}_a$ , но мы их здесь не выписываем. Для дальнейшего существенно, что потенциальная энергия инвариантна по отношению к преобразованиям симметрии молекулы.

Прибавив к потенциальной энергии кинетическую энергию колебаний

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_a \dot{\rho}_a^2$$

( $m_a$  — масса ядра  $a$ ), получим полную энергию колебаний молекул

$$E_v = T + U.$$

Она представляет собой сумму двух квадратичных форм относительно  $\rho_i$  и  $\dot{\rho}_i$ .

Как известно, можно выбрать такие линейные комбинации  $\rho_i$  (их называют нормальными координатами и обозначают  $Q_{i\alpha}$ ), чтобы выражение для энергии приняло каноническую форму

$$E_v = \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \dot{Q}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 \sum_i Q_{i\alpha}^2.$$

Здесь  $\omega_{\alpha}$  — частота колебаний молекулы, индекс  $i$  служит для обозначения тех нормальных координат  $Q_{i\alpha}$  ( $i = 1, 2, \dots, f_{\alpha}$ ), которые колеблются с частотой  $\omega_{\alpha}$ .

При преобразованиях симметрии  $A$  молекулы энергия и потенциальная энергия не изменяются, смещение же  $\rho_a$ , следовательно, и нормальные координаты изменяются:

$$Q_{i\alpha} \rightarrow Q_{i\alpha}^A.$$

Изменения эти такие, что сумма квадратов нормальных координат  $Q_{i\alpha}$ , относящихся к заданной частоте  $\omega_\alpha$ , не изменяется:

$$\sum_i Q_{i\alpha}^2 = \sum_i Q_{i\alpha}^{A^2}.$$

Это значит, что преобразованию симметрии  $A$  соответствует некоторое линейное преобразование нормальных координат  $Q_{i\alpha}$ , относящихся к заданной частоте  $\omega_\alpha$ :

$$Q_{i\alpha} \rightarrow Q_{i\alpha}^A = \sum_k M_{ik, \alpha}^A Q_{k\alpha}, \quad i, k = 1, 2, \dots, f_\alpha,$$

оставляющее инвариантной сумму  $\sum_i Q_{i\alpha}^2$ . Входящие сюда величины  $M_{ik, \alpha}^A$  образуют матрицу  $\hat{M}_\alpha^A$  порядка  $f_\alpha$ ; она соответствует преобразованию  $A$  группы симметрии  $G$ . Совокупности всех этих матриц образуют представление размерности  $f_\alpha$  группы  $G$ . Это представление является неприводимым.

Таким образом, каждой частоте колебаний молекулы соответствует свое неприводимое представление группы симметрии молекулы. Оно осуществляется с помощью нормальных координат колеблющихся с этой частотой.

Видим, что возникает возможность классификации собственных колебаний молекулы с помощью неприводимых представлений группы симметрии молекулы.

Мы рассматривали колебания многоатомной молекулы чисто классически. Чтобы перейти к квантовому описанию, необходимо классический нормальный импульс  $Q_{i\alpha}$  заменить оператором

$$P_{i\alpha} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_{i\alpha}},$$

после чего из классической энергии получим квантовый гамильтониан колебаний молекул

$$\hat{H}_v = \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \hat{P}_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_\alpha^2 \sum_i Q_{i\alpha}^2.$$

Этот гамильтониан представляет собой сумму гамильтонианов гармонических осцилляторов с частотами  $\omega_\alpha$ :

$$\hat{H}_v = \sum_{i, \alpha} \hat{H}_{i\alpha},$$

$$\hat{H}_{i\alpha} = \frac{1}{2} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} \omega_\alpha^2 Q_{i\alpha}^2.$$

Собственные значения  $\hat{H}_{i\alpha}$  равны  $\hbar\omega_\alpha \left( N_{i\alpha} + \frac{1}{2} \right)$ ,  $N_{i\alpha} = 0, 1, \dots$  Поэтому суммарная колебательная энергия молекулы определяется формулой

$$E_v = \sum_{\alpha} \hbar\omega_\alpha \left( N_\alpha + \frac{1}{2} f_\alpha \right),$$

где  $N_\alpha = \sum_i N_{i\alpha}$  — число квантов частотой  $\omega_\alpha$ ,  $f_\alpha$  — число нормальных координат, относящихся к частоте  $\omega_\alpha$ .

Итак, мы показали, что существует соответствие между электронными и колебательными термами молекулы, с одной стороны, и неприводимыми представлениями группы ее симметрий — с другой. Это соответствие позволяет классифицировать термы. При этом первичным для нас была симметрия, т. е. структура молекулы, так как основными были неприводимые представления группы симметрии молекулы, размерность которых, в частности, определяла степень вырождения электронных термов. Между тем в действительности электронные термы не являются полностью пассивными и оказывают обратное воздействие на симметрию молекулы. Суть самосогласованного существования симметричной структуры молекулы и ее электронных термов заключается в том, что группа симметрии должна быть такой, чтобы электронные термы, связанные с ее неприводимыми представлениями, были невырожденными, так как вырождение термов привело бы обязательно к неустойчивости симметричной структуры молекулы.

Кроме электронных колебательных термов многоатомная молекула обладает еще и вращательными термами. В первом приближении вращение молекулы и колебания ее ядер можно считать независимыми и рассматривать молекулу как жесткий остов, образованный ядрами. В этом случае вращение молекулы может рассматриваться как вращение твердого тела. Энергия такого вращения в классической механике определяется формулой

$$E = \frac{M_x^2}{2I_x} + \frac{M_y^2}{2I_y} + \frac{M_z^2}{2I_z},$$

где  $I_x, I_y, I_z$  — моменты инерции тела относительно главных осей инерции тела  $x, y, z$ ;  $M_x, M_y, M_z$  — моменты импульсов тела относительно этих осей.

В квантовой механике отсюда получаем гамильтониан вращения

$$\hat{H}_r = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\hat{J}_x^2}{I_x} + \frac{\hat{J}_y^2}{I_y} + \frac{\hat{J}_z^2}{I_z} \right\}.$$

Здесь  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  — операторы моментов импульса, удовлетворяющие условиям коммутации

$$\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x = i\hat{J}_z$$

(и аналогичным условиям для других комбинаций моментов).

В общем случае, когда  $I_x \neq I_y \neq I_z$  (так называемый асимметричный волчок), получение замкнутой формулы для нахождения собственных значений гамильтониана  $\hat{H}_r$  представляет собой неразрешимую задачу.

Упрощения наступают в случае шарового ( $I_x = I_y = I_z = I$ ) и симметричного ( $I_x = I_y \neq I_z$ ) волчка. Собственные значения  $\hat{H}_r$  в случае шарового волчка такие:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1),$$

где  $J(J+1)$  — квадрат момента импульса тела, а в случае симметричного волчка определяются формулой

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I_x} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) K^2,$$

где  $K$  — собственные значения  $\hat{J}_z$ ;  $K = -J, -J+1, \dots, J$ .

Чтобы найти полную энергию молекулы, недостаточно, вообще говоря, к сумме электронного терма  $U$  и колебательной энергии  $E_v$  прибавить  $E_r$ , так как необходим еще учет взаимодействия вращения с колебаниями молекулы. Здесь этот вопрос не рассматривается.

Определение пространственной структуры многоатомной молекулы представляет собой очень сложную задачу, для решения которой применяются многие методы — как непосредственные, так и косвенные. Важнейшее значение имеет прежде всего химическая структурная формула, упрощающая определение структуры органических молекул. Так, из формулы метана  $\text{CH}_4$  и равноценности четырех валентных связей углерода однозначно можно заключить, что молекула  $\text{CH}_4$  имеет вид правильного тетраэдра, в вершинах которого находятся атомы Н, а в центре — атом С.

Структуры многих молекул определяются методом рассеяния рентгеновских лучей молекулами. При этом изучаются рентгенограммы, получаемые на фотопластинках, ориентированных перпендикулярно падающему пучку лучей. На рентгенограмме видно изображение прямого пучка, окруженное концентрическими кольцами. По положению и интенсивности колец можно сделать заключение о расположении атомов в молекуле.

Из косвенных методов укажем здесь на изучение диэлектрической проницаемости газов и определение ее зависимости от температуры. Если диэлектрическая проницаемость газа зависит от температуры, то это означает, что молекулы газа обладают спонтанным дипольным электрическим моментом. Отсюда сразу могут быть сделаны важные выводы о пространственной структуре молекулы. Например, зависимость от температуры имеется у воды, а отсюда следует, что у ее молекулы два атома водорода и атом кислорода не могут лежать на одной прямой, а должны образовывать треугольник, в противном случае молекула не имела бы избранного направления и электрический дипольный момент ее равнялся бы нулю.

Для изучения колебаний молекулы важнейшее значение имеет наблюдение света, рассеянного молекулой. Если на молекулу падает свет частотой  $\omega$ , то рассеянный свет наблюдается как с частотой  $\omega$ , так и с частотой  $\omega \pm \omega_\alpha$ , где  $\omega_\alpha$  — частота собственных колебаний молекулы. Отсюда можно определить эти колебания.

### 8.1. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Взаимодействие атомов приводит к образованию не только молекул, но и макроскопических тел в конденсированном состоянии — твердых тел и жидкостей.

Основным микроскопическим взаимодействием, приводящим к образованию конденсированного вещества, является электромагнитное, точнее, электростатическое взаимодействие. Но в квантовой механике вследствие существования спина на его основе возникает, как мы видели, обменное взаимодействие, обусловленное обменом электронами. Этим взаимодействием объясняется гомеоплярная химическая связь. Квантовая механика приводит также к возникновению на основе электростатического взаимодействия ван-дер-ваальсовых сил между нейтральными атомами. Эти три типа сил: собственно электростатические, обменные и ван-дер-ваальсовы приводят к образованию конденсированного состояния вещества во всем его многообразии.

Простейшей формой конденсированного состояния является кристалл, представляющий собой гигантскую макроскопическую молекулу. Характерное основное свойство кристалла заключается в регулярности расположения в нем атомов. Регулярность состоит в том, что в равновесном состоянии центры атомов образуют идеальную периодическую структуру (трехмерную). Эта структура называется кристаллической решеткой, а точки, в которых расположены центры атомов, называются узлами решетки.

Пространственная периодичность кристаллической решетки означает, что кристалл состоит из повторяющихся микроскопических частей. Тремя семействами параллельных плоскостей можно разбить кристаллическую решетку на совершенно одинаковые параллелепипеды, содержащие одинаковые количества одинаково расположенных атомов. Кристалл представляет собой совокупность таких параллелепипедов, параллельно сдвинутых один относительно другого. Это значит, что если сместить кристаллическую решетку как целое параллельно самой себе вдоль направления какого-либо из ребер параллелепипеда на расстояние, кратное длине этого ребра, то решетка совместится сама с собой. Симметрию решетки по отношению к этим смещениям называют трансляционной симметрией (трансляция означает смещение).

Наличие трансляционной симметрии показывает, что существует корреляция в расположении атомов кристалла, находящихся как угодно далеко один от другого. Поэтому говорят, что для кристаллов характерен дальний порядок в расположении атомов.

Можно теперь объяснить, почему кристалл следует рассматривать как простейшую и даже наиболее естественную форму конденсированного состояния вещества. Дело в том, что эта форма, как выделенная по своей трансляционной симметрии, обладает минимальной потенциальной энергией. По этой причине все конденсированные тела при абсолютном нуле температуры должны иметь кристаллическую структуру. Исключением является гелий, который после сжижения остается жидким при всех температурах вплоть до абсолютного нуля. (Давление должно при этом быть меньше 2,5 МПа (25 атм), при более высоком давлении гелий кристаллизуется.)

Этому свойству гелия дает объяснение квантовая механика. Как показано в 7.7, ядра в молекулах совершают колебательные движения. Это движение не прекращается и при абсолютном нуле (в этом случае колебания называются нулевыми). Особенностью гелия является относительно большая энергия нулевых колебаний его атомов по сравнению с энергией их взаимодействия. Именно эта энергия оказывается сравнимой с  $kT_0$ , где  $T_0$  — температура сжижения гелия.

Если температура отлична от абсолютного нуля, то существенным оказывается тепловое движение атомов. При этом условие минимума потенциальной энергии атомов уже не является критерием, из которого может быть найдено их устойчивое расположение. По мере повышения температуры становятся все более предпочтительными состояния с большим беспорядком (большей энтропией). Это приводит к тому, что при некоторой температуре (температуре плавления кристалла) кристаллическая структура перестает быть устойчивой и возникает жидкая фаза вещества. Для жидкостей также характерна структура — ближний порядок, но важным является то, что дальний порядок в них отсутствует.

К конденсированным веществам относятся также аморфные твердые тела, не имеющие кристаллической структуры. Но аморфное состояние является метастабильным, а не устойчивым.

Мы не будем здесь рассматривать более подробно переход вещества из кристаллического состояния в жидкое и не будем изучать структуру жидкостей, а остановимся лишь на основных свойствах кристаллов.

Следует различать четыре типа кристаллов: ионные кристаллы, ковалентные кристаллы, металлы и молекулярные кристаллы. Простейшую структуру имеют ионные кристаллы, состоящие из положительных и отрицательных ионов двух типов атомов. Силы, действующие в ионном кристалле, являются в основном электростатическими — это силы притяжения между ионами на больших расстояниях. На малых расстояниях действуют специфические обменные силы отталкивания, о которых шла речь в 7.4. Ионным, например, является кристалл поваренной соли ( $\text{NaCl}$ ), состоящий из положительных ионов натрия ( $\text{Na}^+$ ) и отрицательных ионов хлора ( $\text{Cl}^-$ ). Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  образуют кубическую решетку, занимая в ней соседние узлы (рис. 8.1). Можно считать, что ионный кристалл — это гигантская макроскопическая молекула с гетерополярной связью.

В отличие от ионных кристаллов в ковалентных кристаллах основную роль играют обменные силы между соседними атомами. Можно считать, что ковалентный кристалл представляет собой гигантскую макроскопическую молекулу с гомеополярной связью между соседними атомами. При этом каждый атом связан

жесткими гомеоплярными связями с небольшим числом близких соседних атомов. Примером ковалентного кристалла является алмаз, в котором каждый атом углерода С окружен тетраэдром других атомов С (рис. 8.2).

В молекулярных кристаллах в узлах решетки находятся нейтральные молекулы, связанные между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Это самые непрочные и легкоплавкие кристаллы. К ним относятся все органические кристаллы, кристаллы, состоящие из молекул  $H_2$ ,  $Cl_2$  и т. д., а также инертные газы в твердой фазе.

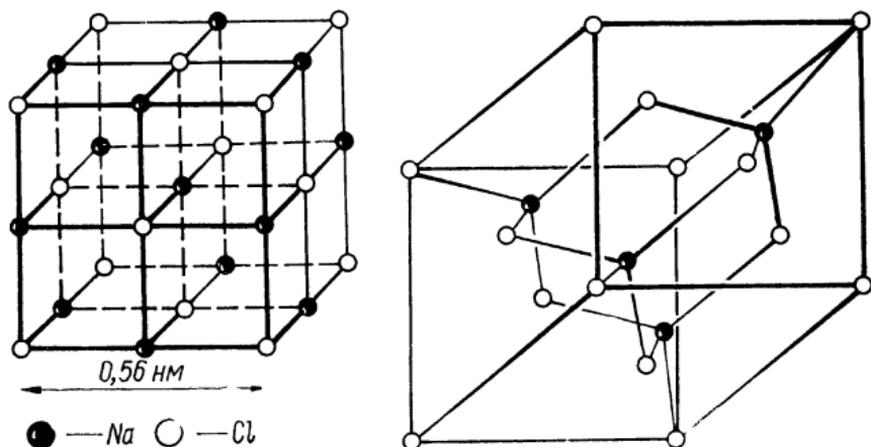


Рис. 8.1. Кристалл поваренной соли ( $NaCl$ ) — ионный кристалл, состоящий из положительных ионов натрия ( $Na^+$ ) и отрицательных ионов хлора ( $Cl^-$ ).

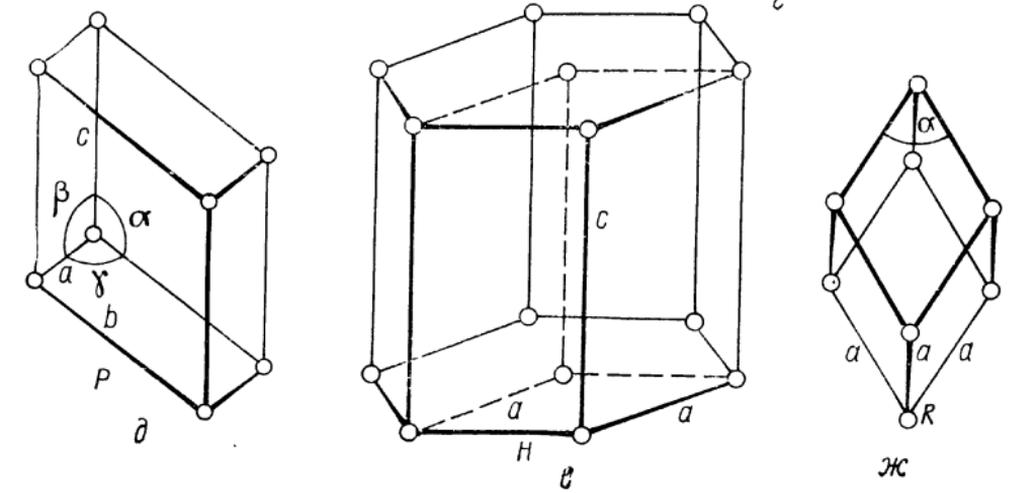
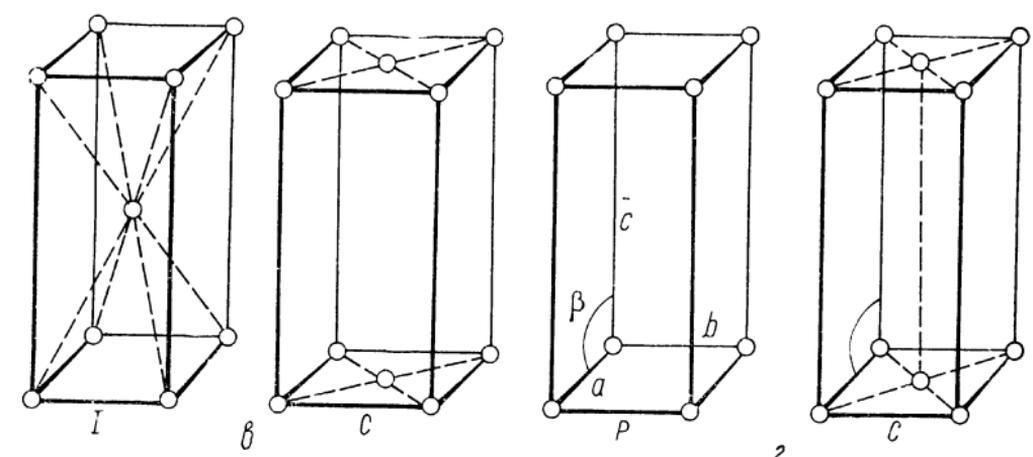
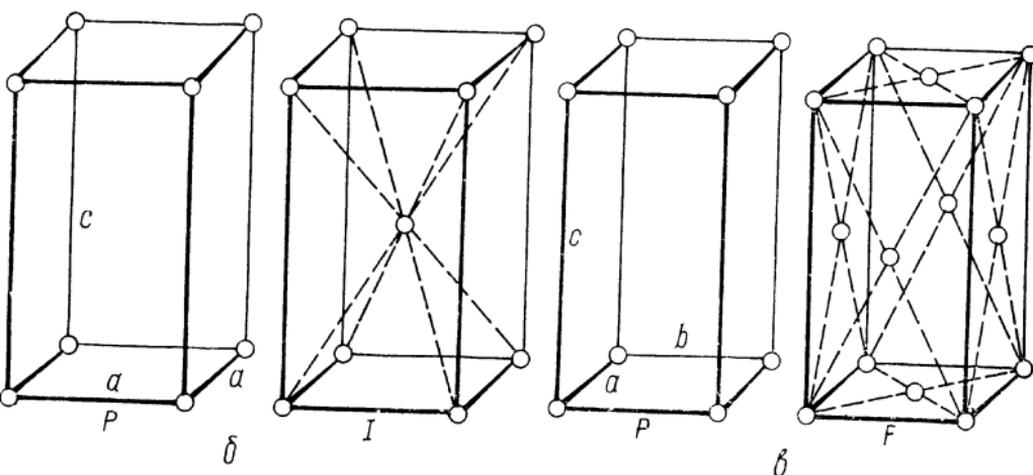
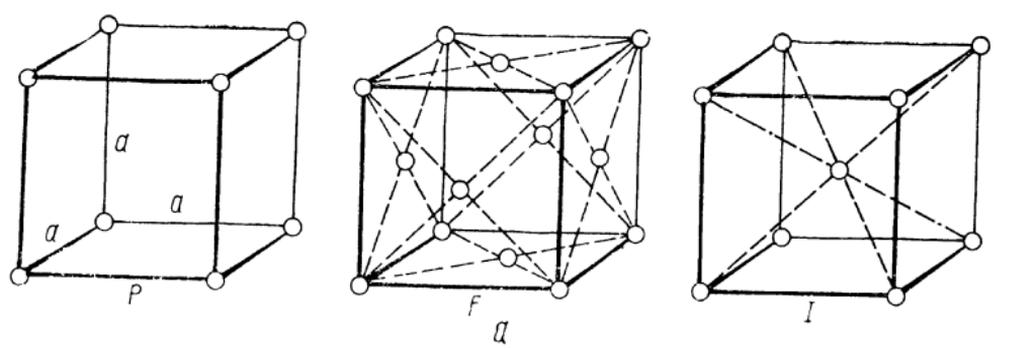
Рис. 8.2. Кристалл алмаза, являющийся ковалентным кристаллом. Каждый атом углерода связан гомеоплярными связями с ближайшими соседними его атомами. Темные и светлые кружки обозначают атомы углерода, образующие разные решетки Браве (кубические гранецентрированные решетки).

Металлы отличаются тем, что в них коллективизирована большая группа атомных электронов — так называемые электроны проводимости. Металл можно представить как электронно-ионную плазму, в которой ионы расположены не хаотически, а находятся в узлах кристаллической решетки, электроны же свободно движутся между ионами. К металлам мы еще возвратимся в 8.6.

## 8.2. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Как уже указывалось, кристаллическую решетку тремя семействами параллельных плоскостей можно разбить на совершенно одинаковые параллелепипеды, содержащие одинаковые количества одинаково расположенных атомов. Кристалл представляет собой совокупность таких параллелепипедов, параллельно сдвинутых один относительно другого.

Наименьший по объему параллелепипед, повторением которого можно составить всю кристаллическую решетку, называется элементарной ячейкой кристалла. Этой ячейкой — ее размерами, формой и расположением атомов в ней — полностью определяется структура кристаллов. Величины и направления



трех ребер элементарной ячейки задают три вектора, называемые основными периодами решетки: это — наименьшие расстояния, на которые можно сместить решетку так, чтобы она совпала сама с собой.

В общем случае кристаллическая решетка представляет собой несколько простейших решеток, вдвинутых одна в другую. Каждая из них соответствует определенному сорту атомов, причем все эти простейшие решетки совершенно тождественны. Они называются решетками Браве. Если все атомы в кристалле образуют одну решетку Браве, то каждая элементарная ячейка содержит всего по одному атому. Но кристалл может состоять из многих решеток Браве. В этом случае в одной ячейке будет содержаться много атомов элементарной ячейки. Число их может доходить до нескольких десятков.

Решетка Браве является важной характеристикой кристалла, и классификация различных типов симметрии кристаллов основывается на классификации различных типов решеток Браве. Решетки Браве обладают определенной трансляционной симметрией. Но помимо этой симметрии они могут обладать также и теми элементами симметрии, о которых шла речь в 7.10, т. е. различными осями и плоскостями симметрии. Так, каждый узел решетки Браве является, очевидно, центром симметрии.

Тело конечных размеров (молекула) может, в принципе, обладать осью симметрии любого порядка. В противоположность этому периодическая структура (кристаллическая решетка) может иметь оси симметрии только немногих порядков, а именно второго, третьего, четвертого и шестого. Вследствие этого существует лишь сравнительно небольшое число типов симметрии решеток Браве. Эти типы называются кристаллическими системами (или сингониями).

Существует семь кристаллических систем: кубическая, тетрагональная (квадратная), ромбическая (ортогональная), моноклинная, триклинная, гексагональная и ромбоэдрическая.

Кубическая система имеет симметрию куба. К этой системе относятся три типа решеток Браве: простая ( $P$ ), гранецентрированная ( $F$ ), объемно центрированная ( $I$ ) (рис. 8.3,  $a$ ).

Тетрагональная система имеет симметрию прямой квадратной призмы. К этой системе относятся два типа решеток Браве: простая ( $P$ ) и объемно центрированная ( $I$ ) (рис. 8.3,  $b$ ).

Ромбическая система имеет симметрию прямоугольного параллелепипеда с тремя различными длинами ребер. К этой системе относятся четыре типа решеток Браве: простая ( $P$ ), гранецентрированная ( $F$ ), объемно центрированная ( $I$ ) и с центрированными основаниями ( $C$ ) (рис. 8.3,  $в$ ).

Моноклинная система имеет симметрию прямого параллелепипеда с произвольным основанием. К этой системе относятся два типа решеток Браве: простая ( $P$ ) и с центрированными основаниями ( $C$ ) (рис. 8.3,  $г$ ).

Триклинная система имеет симметрию произвольного косого параллелепипеда. К ней относится один тип решеток Браве — простая ( $P$ ) (рис. 8.3,  $д$ ).

Рис. 8.3. Кристаллические системы:

$a$  — кубическая,  $b$  — тетрагональная ( $a \neq c$ ),  $в$  — ромбическая ( $a \neq b \neq c$ ),  $г$  — моноклинная ( $a, b, c$  произвольные;  $\beta \neq 90^\circ$ ),  $д$  — триклинная ( $a, b, c$  и  $\alpha, \beta, \gamma$  произвольные),  $е$  — гексагональная,  $ж$  — ромбоэдрическая.

Гексагональная система имеет симметрию правильной шестигранной прямой призмы. К ней относится один тип решеток Браве (рис. 8.3, *е*).

Ромбоэдрическая система имеет симметрию ромбоэдра, т. е. фигуры, получающейся путем растяжения (или сжатия) куба по направлению одной из его пространственных диагоналей. К этой системе относится один тип решеток Браве (рис. 8.3, *ж*).

Таким образом, существующим семи кристаллическим системам соответствует четырнадцать различных типов решеток Браве.

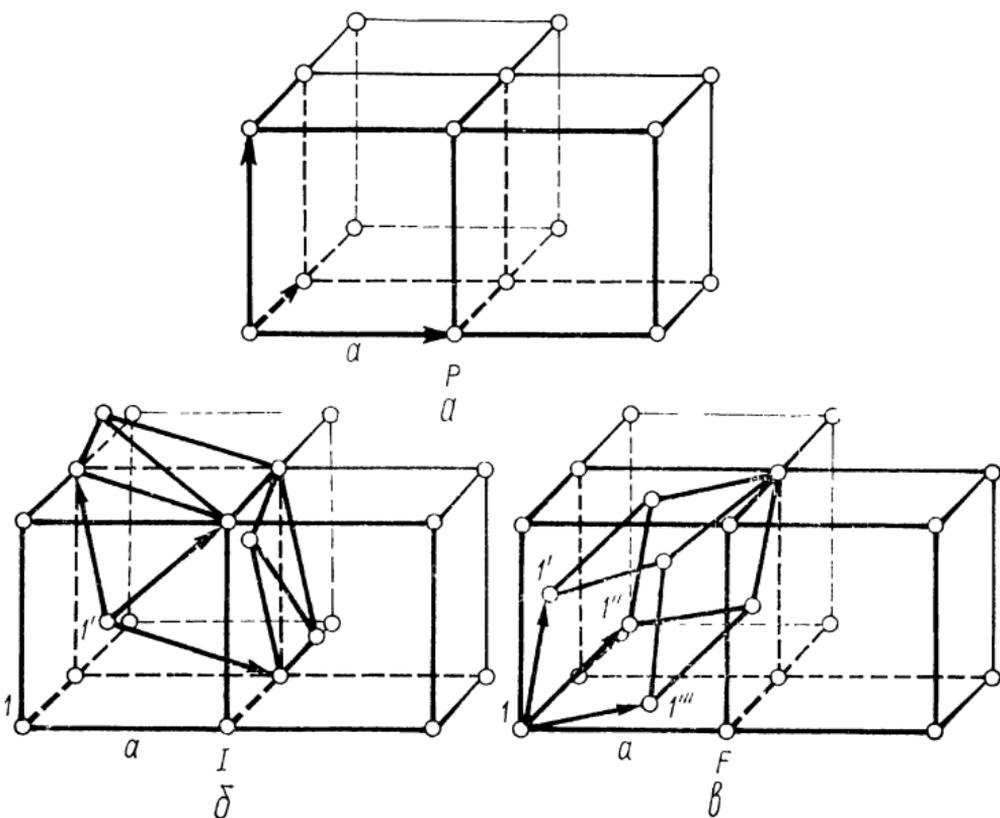


Рис. 8.4. Элементарные ячейки трех типов кубических решеток: *a* — простая (содержит один атом), *б* — объемно центрированная (содержит два атома:  $I, I'$ ), *в* — гранецентрированная (содержит четыре атома:  $I, I'', I''', I''''$ ).

На рис. 8.4 показаны элементарные ячейки трех типов кубических решеток (*a* — постоянная решетки), объемы которых соответственно равны  $a^3$ ,  $\frac{1}{2} a^3$  и  $\frac{1}{4} a^3$ .

Если  $a_1, a_2, a_3$  — три основных периода решетки Браве, то радиус-вектор произвольного узла этой решетки можно, очевидно, представить в виде

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — произвольные целые числа.

Любые три узла решетки, не лежащие на одной прямой, определяют некоторую плоскость. Эта плоскость, очевидно, содержит бесчисленное множество узлов решетки. Такие плоскости назы-

ваются кристаллическими. Уравнение любой плоскости, в том числе и кристаллической, можно записать в виде

$$\mathbf{br} = c.$$

Здесь  $\mathbf{b}$  — постоянный вектор, перпендикулярный плоскости,  $c$  — константа (расстояние плоскости от начала координат равно  $c/b$ ). Поэтому, если плоскость построена на векторах  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ , то вектор  $\mathbf{b}$  (назовем его  $\mathbf{b}_1$ ) должен быть перпендикулярным  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ ; аналогично, если плоскость построена на векторах  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_1$ , то вектор  $\mathbf{b}$  (назовем его  $\mathbf{b}_2$ ) должен быть перпендикулярным  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_1$ ; и наконец, если плоскость проходит через векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ , то вектор  $\mathbf{b}$  (назовем его  $\mathbf{b}_3$ ) должен быть перпендикулярным  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ . Векторы  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  можно выбрать в виде

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2],$$

где  $v = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  — объем элементарной ячейки решетки Браве. Эти векторы удовлетворяют, очевидно, условиям

$$\mathbf{b}_i \mathbf{a}_k = \delta_{ik}.$$

Построим теперь совокупность векторов

$$\mathbf{b} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3.$$

( $m_1, m_2, m_3$  — целые числа). Совокупность точек  $\mathbf{b}$  образует периодическую решетку, которую называют обратной решеткой по отношению к решетке

$$\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3.$$

Векторы  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  называются основными периодами обратной решетки. Можно теперь считать, что каждому вектору обратной решетки  $\mathbf{b}$  соответствует бесчисленное множество перпендикулярных этому вектору и параллельных между собой плоскостей в пространстве  $\mathbf{a}$ . Уравнение их имеет вид

$$\mathbf{br} = c,$$

где  $c$  — целочисленная константа:

$$c = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3.$$

Разным значениям этой константы при заданных значениях целых чисел  $m_1, m_2, m_3$  соответствуют различные плоскости, перпендикулярные вектору  $\mathbf{b}$ . Плоскость пересекает оси координат вдоль  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  в точках  $\frac{ca_1}{m_1}, \frac{ca_2}{m_2}, \frac{ca_3}{m_3}$ .

Легко видеть, что расстояние между соседними плоскостями  $d = \frac{1}{b}$ . И наконец, объем элементарной ячейки обратной решетки

$$v' = \mathbf{b}_1 [\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3] = \frac{1}{v}.$$

Рассмотренные решетки Браве представляют собой совокупности эквивалентных, т. е. одинаковых и одинаково расположенных, атомов. Решетка Браве, вообще говоря, не включает в себя всех атомов в кристалле. Но реальная кристаллическая решетка

может быть всегда представлена в виде нескольких идентичных решеток Браве, вдвинутых одна в другую, и хотя все эти решетки сами по себе совершенно идентичны, симметрия их совокупности, т. е. симметрия реального кристалла, может значительно отличаться от симметрии одной решетки Браве. Объяснение этому обстоятельству дает рис. 8.5. Через каждый узел решетки

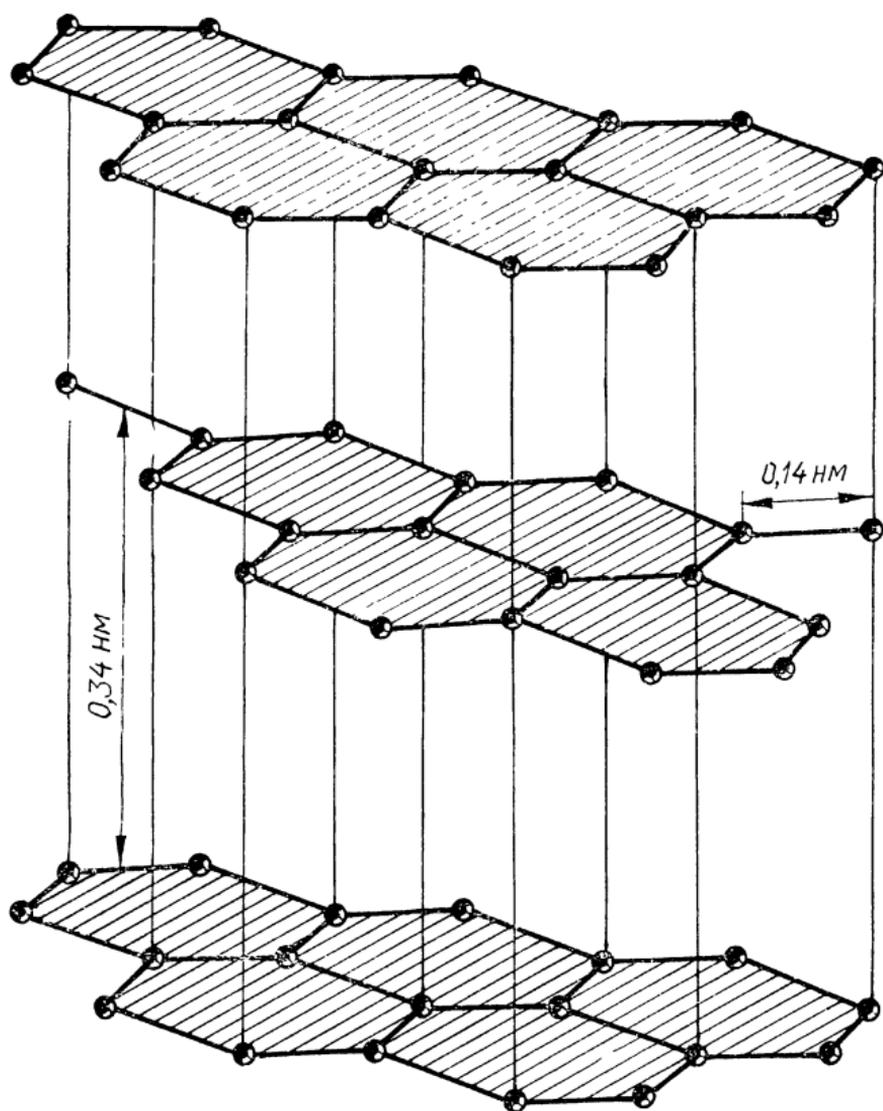


Рис. 8.5. Гексагональная кристаллическая решетка (кристалл графита).

Браве проходит ось симметрии шестого порядка перпендикулярно плоскости чертежа. Пусть теперь на эту решетку накладываются еще три такие же решетки, узлы которых обозначены темными кружками. В получающейся в результате реальной решетке будут лишь оси третьего, а не шестого порядка.

Реальные кристаллические структуры могут быть по этой причине очень сложными. Так, одна из модификаций марганца кристаллизуется с кубической объемно центрированной решеткой Браве, содержащей 58 атомов в одной кубической ячейке; одна из модификаций серы имеет ромбическую гранецентрированную решетку Браве со 128 атомами в ячейке. Подавляющее

большинство элементов, однако, кристаллизуется со сравнительно простыми решетками.

Различные модификации одного и того же элемента могут кристаллизоваться с разными решетками. Так, наиболее распространенная модификация углерода — графит — имеет гексагональную решетку (см. рис. 8.5). Другая же модификация углерода — алмаз — имеет кубическую решетку (см. рис. 8.2). Ее можно представить как образованную двумя гранцентрированными решетками Браве, смещенными одна относительно другой на четверть диагонали куба. В результате каждый атом углерода оказывается окруженным четырьмя находящимися на одинаковых расстояниях от него соседними атомами, расположенными по вершинам тетраэдров (на рис. 8.2 темные и светлые кружки обозначают атомы углерода, образующие разные решетки Браве).

В реальных кристаллах необходимо также учитывать возможность появления новых элементов симметрии, представляющих собой комбинации поворотов или отражений с параллельными переносами. Такие новые элементы называются винтовыми осями и плоскостями зеркального скольжения.

Таким образом, реальный кристалл имеет определенную трансляционную симметрию, которая характеризуется типом решетки Браве, а также может обладать простыми и винтовыми осями симметрии, зеркально поворотными осями и плоскостями симметрии — простыми и зеркального скольжения. Все эти элементы могут объединяться в различных комбинациях.

Совокупность всех элементов симметрии реальной кристаллической решетки называется ее пространственной группой. Существует всего 230 различных пространственных групп. Наибольшее число пространственных групп относится к тетрагональной системе; их число равно 68. К кубической системе относится 36 пространственных групп.

Макроскопические свойства кристалла различны по разным направлениям. Зависимость физических свойств от направления называется анизотропией.

Симметрия направлений в кристалле, а значит, и симметрия его макроскопических свойств определяется его осями и плоскостями симметрии. Существует 32 возможные комбинации плоскостей и осей симметрии. Эти комбинации определяют типы макроскопической симметрии кристаллов, они называются кристаллическими классами. К кубической системе относится, например, пять классов, а к гексагональной — семь.

Отметим, что в узлах решетки находятся атомные ядра, сами же атомы в решетке отнюдь нельзя рассматривать как точки. Атомы в значительной степени заполняют объем решетки, так что соседние атомы как бы соприкасаются один с другим. При этом, так же, как и в молекулах, их внешние электронные оболочки существенно искажаются (и коллективизируются) по сравнению с оболочками изолированных атомов.

### **8.3. КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ. ФОНЫ**

Узлы кристаллической решетки представляют собой положения равновесия атомных ядер кристалла, возле которых они совершают колебания. Амплитуда этих колебаний мала, поэтому колебания с большой степенью точности можно считать гармоническими.

Важнейшей особенностью этих колебаний является то, что они не могут быть локализованы возле одного какого-либо узла решетки. Дело в том, что вследствие взаимодействия атомов колебания одного ядра обязательно передаются соседним ядрам, которые также начинают колебаться. Передача колебаний от ядра к ядру приводит к возникновению и распространению в кристаллах упругих волн.

Для объяснения возникновения волн рассмотрим сначала простейшую периодическую структуру — линейную цепочку атомов, расположенных в состоянии равновесия на равных расстояниях  $a$  один от другого вдоль некоторой линии, например оси  $x$  (рис. 8.6). Обозначим через  $u_n$  смещение  $n$ -го атома из его положения равновесия. Тогда относительные смещения соседних с  $n$ -м атомом атомов  $n - 1$  и  $n + 1$  будут  $u_{n-1} - u_n$  и  $u_{n+1} - u_n$ . Предположим, что эти смещения вызывают упругие силы, пропор-

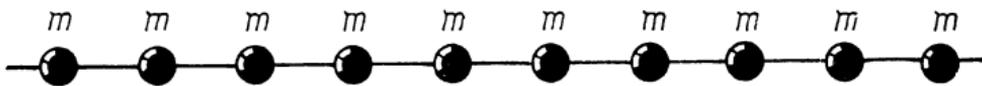


Рис. 8.6. Линейная цепочка одинаковых атомов ( $m$  — масса атома).

циональные смещения. Тогда уравнение движения  $n$ -го атома с учетом действия только соседних с ним атомов имеет вид

$$m\ddot{u}_n = k(u_{n+1} - u_n) + k(u_{n-1} - u_n) = k(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n),$$

где  $k$  — константа упругой связи между атомами.

Решение уравнения движения можно записать в виде

$$u_n = \operatorname{Re} A e^{-i(\omega t - fn)},$$

где  $A$ ,  $\omega$  и  $f$  — константы. Это решение определяет упругую волну, распространяющуюся вдоль цепочки атомов. Величина  $A$  представляет собой амплитуду (комплексную) волны, а  $\omega$  и  $f$  — ее частоту и волновое число. Подстановка решения в уравнение движения приводит к следующей связи между  $\omega$  и  $f$ :

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\bar{k}}{m}} \sin \frac{f}{2}.$$

Эта формула, как и выражение для  $u_n$ , показывает, что если к  $f$  прибавить  $2\pi k$ , где  $k$  — произвольное целое число, то частота и смещение не изменятся. Поэтому следует считать, что величина  $f$  заключена в интервале  $(0, 2\pi)$ . При  $f = \pi$  частота достигает максимума

$$\omega_m = 2 \sqrt{\frac{\bar{k}}{m}}.$$

Таким образом, частота колебаний в линейной цепочке атомов имеет максимум.

Если цепочка ограничена, то на ее границах смещения атомов должны обращаться в нуль. Однако вместо того, чтобы решать задачу о колебаниях конечной цепочки с этими граничными ус-

ловиями, можно решать эквивалентную задачу о бесконечной цепочке с условием периодичности

$$u_{n+N} = u_n,$$

где  $N$  — число атомов в цепочке. Аналогичное условие периодичности нами использовалось в теории черного излучения при счете колебаний поля в полости. Из этого условия вытекает, что

$$fN = 2\pi k,$$

где  $k$  — целое положительное число (и нуль). Так как  $f \ll 2\pi$ , то  $k = 0, 1, 2, \dots, N$ .

Длина волны, соответствующая рассматриваемым колебаниям, такая:

$$\lambda = \frac{2\pi a}{f},$$

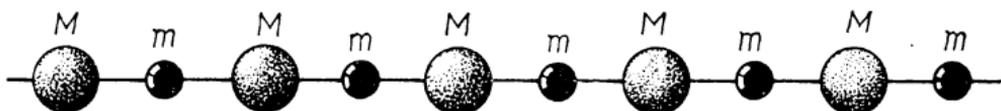


Рис. 8.7. Линейная цепочка, состоящая из атомов двух сортов ( $m$  и  $M$  — массы атомов).

поэтому фазовая скорость распространения волны определяется формулой

$$v_{\Phi} = \frac{\lambda}{T} = a \frac{\omega}{f} = 2a \sqrt{\frac{\bar{k}}{m}} \frac{\sin f/2}{f}$$

( $T$  — период колебаний). Фазовая скорость зависит от  $f$ , т. е. от длины волны. Таким образом, рассматриваемые волны обладают дисперсией.

При  $f \ll 1$  дисперсия отсутствует:

$$v_{\Phi} \approx a \sqrt{\frac{\bar{k}}{m}}, \quad f \ll 1,$$

и частота пропорциональна волновому числу:

$$\omega \approx \sqrt{\frac{\bar{k}}{m}} f, \quad f \ll 1.$$

Этот случай длинных волн  $\lambda \gg a$  соответствует обычной теории упругости.

Рассмотренные упругие волны распространяются в простейшей периодической структуре — одномерной цепочке атомов. Прежде чем переносить полученные результаты на трехмерные периодические структуры — кристаллические решетки, необходимо рассмотреть еще один сравнительно простой вопрос о распространении упругих волн также в линейной цепочке атомов, но состоящей из атомов двух сортов, обладающих массами  $m$  и  $M$  (рис. 8.7).

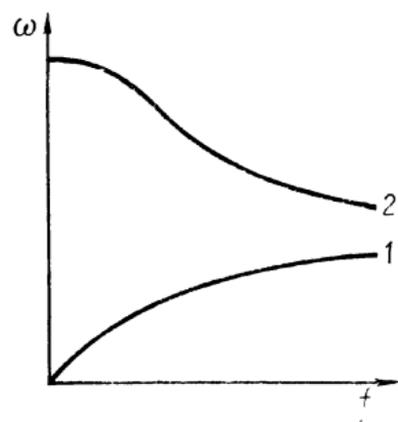
Считаем, что в состоянии равновесия расстояние между любыми соседними атомами равно  $a$ . Упругие силы, возникающие при смещении атома, по-прежнему считаем пропорциональными расстоянию между атомами с одним и тем же коэффициентом

пропорциональности  $k$ . Учитываем только взаимодействие ближайших атомов. Если  $u_n$  — смещение  $n$ -го атома с массой  $m$ , а  $v_n$  — смещение  $n$ -го атома с массой  $M$  (см. рис. 8.7), то уравнения движения атомов  $m$  и  $M$  имеют вид

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_n &= k(v_n + v_{n-1} - 2u_n), \\ M\ddot{v}_n &= k(u_{n+1} + u_n - 2v_n). \end{aligned}$$

Решения этих уравнений ищем в форме волн

$$\begin{aligned} u_n &= Ae^{-i(\omega t - fn)}, \\ v_n &= Be^{-i(\omega t - fn)}, \end{aligned}$$



где  $A$  и  $B$  — комплексные амплитуды волн (знак реальной части опущен),  $\omega$  и  $f$  — частота и волновое число. Подставляя эти выражения в уравнения движения, приходим к системе алгебраических уравнений для  $A$  и  $B$ :

Рис. 8.8. Зависимость частоты  $\omega$  колебаний линейной цепочки, состоящей из атомов двух сортов, от волнового числа  $f$  для акустической (1) и оптической (2) ветвей колебаний.

$$\begin{aligned} -\omega^2 mA &= k[B(1 + e^{if}) - 2A], \\ -\omega^2 MB &= k[A(1 + e^{-if}) - 2B]. \end{aligned}$$

Эта система является однородной, и чтобы она имела нетривиальное решение, определитель ее должен обращаться в нуль:

$$\begin{vmatrix} \omega^2 m - 2k & k(1 + e^{if}) \\ k(1 + e^{-if}) & \omega^2 M - 2k \end{vmatrix} = 0.$$

Отсюда можно найти частоту  $\omega$  как функцию волнового числа  $f$  или длины волны  $\lambda = 2a \frac{2\pi}{f}$  (сюда входит множитель  $2a$ , так как период решетки равен теперь не  $a$ , а  $2a$ ):

$$\omega^2 = \frac{k}{mM} \left[ m + M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos \frac{4\pi a}{\lambda}} \right].$$

Видим, что каждому значению  $\lambda$  (или  $f$ ) соответствуют два значения частоты, в то время как в случае одномерной решетки, состоящей из атомов одного сорта, каждому значению  $f$  соответствовало только одно значение частоты.

Можно считать, что в цепочке, состоящей из атомов двух сортов, могут распространяться волны двух типов (соответствующих двум знакам в формуле для  $\omega^2$ ). Другими словами, в цепочке, состоящей из атомов двух сортов, существует две ветви колебаний (рис. 8.8). Одна из этих ветвей (кривая 1) отличается тем, что при  $f \rightarrow 0$  частота также стремится к нулю. При малых  $f$  частота этих колебаний пропорциональна  $f$ . Эту ветвь колеба-

ний называют акустической. Для второй ветви колебаний (кривая 2) частота стремится к конечному значению  $\omega_0$  при  $f \rightarrow 0$  (или  $\lambda \rightarrow \infty$ ):

$$\omega_0^2 = \frac{2k}{mM} (m+M).$$

Эта ветвь колебаний называется оптической. Частота  $\omega_0$  соответствует колебаниям одной решетки ( $m$ ) как целого относительно другой решетки ( $M$ ).

Рассмотрим теперь колебания реальной кристаллической решетки. В элементарной ячейке может находиться несколько атомов, положения которых можно определить по отношению к элементарной ячейке. Радиусы-векторы вершин ячеек определяются формулой

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — основные периоды решетки. Смещения атомов обозначим через  $u_{ns}$ , где  $n$  обозначает ячейку решетки, а  $s$  указывает как номер атома в ячейке, так и координатную ось, вдоль которой происходит смещение, так что индекс  $s$  пробегает всего  $3r$  значений, где  $r$  — число атомов в ячейке.

Колебания атомов происходят под влиянием сил, действующих на каждый атом со стороны остальных атомов. В случае малых колебаний, которые мы только и рассматриваем, силы являются линейными функциями смещений. Поэтому уравнения движения атомов в решетке имеют вид

$$\ddot{u}_{ns} = - \sum_{s', n'} K_{ss'}^{n-n'} u_{n's'}.$$

Здесь  $K_{ss'}^{n-n'}$  — некоторые постоянные коэффициенты, зависящие только от разности  $n - n'$ ; эти коэффициенты являются обобщением коэффициента  $k$ , который введен нами при рассмотрении колебаний в линейной цепочке атомов.

Решение этих уравнений, как и в случае линейной цепочки атомов, ищем в виде плоской монохроматической волны

$$u_{ns} = U_s \exp [i \mathbf{f} \mathbf{r}_n - \omega t],$$

где  $U_s$  — комплексная амплитуда, зависящая от сорта атома в ячейке,  $\omega$  — частота колебаний,  $\mathbf{f}$  — волновой вектор. После подстановки этого решения в уравнения движения получается система однородных уравнений для амплитуд  $U_s$ :

$$\omega^2 U_s e^{i \mathbf{f} \mathbf{r}_n} = \sum_{s', n'} K_{ss'}^{n-n'} U_{s'} e^{i \mathbf{f} \mathbf{r}_{n'}}.$$

Приравняв нулю детерминант этой системы, получим уравнение, определяющее зависимость частоты  $\omega$  от волнового вектора  $\mathbf{f}$ :

$$\left| \sum_{\nu} K_{ss'}^{\nu} e^{i \mathbf{f} \mathbf{r}_{\nu}} - \omega^2 \delta_{ss'} \right| = 0.$$

Это уравнение является алгебраическим уравнением степени  $3r$  относительно  $\omega^2$ .

Таким образом, для каждого значения волнового вектора частота может иметь  $3r$  различных значений, т. е. в общем случае

имеется  $3r$  ветвей колебаний. Из них три ветви аналогичны колебаниям линейной цепочки с одинаковыми атомами. Для этих колебаний частота в области малых  $f$ , т. е. больших длин волн, является линейной функцией волнового вектора, т. е. в случае длинных волн ( $fa \ll 1$ ) частота этих колебаний определяется формулой

$$\omega = s(\mathbf{n}) f,$$

где  $s(\mathbf{n})$  представляет собой скорость упругой волны, распространяющейся в направлении  $\mathbf{n}$ .

Скорость эта зависит от направления распространения. В случае изотропного тела существует две скорости распространения: скорость распространения продольных колебаний  $s_l$ , для которых направление распространения совпадает с направлением колебаний, т. е. с векторной амплитудой колебаний, и скорость поперечных колебаний  $s_t$ , направление распространения которых перпендикулярно направлению колебаний. Поперечных колебаний может быть два. Эти три ветви колебаний соответствуют звуковым колебаниям и называются акустическими.

Для остальных  $3r - 3$  ветвей колебаний частота не обращается в нуль при  $f = 0$ , а стремится к конечному пределу, который называется предельной частотой. Эти колебания называются оптическими. Мы уже встречались с ними в задаче о колебаниях линейной цепочки атомов, состоящей из двух типов атомов. Оптические колебания соответствуют движению одних атомов ячейки по отношению к другим. Зависимость частоты оптической ветви от волнового вектора  $\mathbf{f}$  вблизи предельной частоты  $\omega_0$  определяется формулой

$$\omega = \omega_0 + \sum_{i,j} \alpha_{ij} f_i f_j,$$

где  $i, j = x, y, z$ .

Волновой вектор  $\mathbf{f}$  входит в смещения атомов  $u(\mathbf{n}, s)$  в виде  $\exp(i(\mathbf{f}\mathbf{r}_n - \omega t))$ . Но легко видеть, что экспонента не изменяется при замене  $\mathbf{f}$  на  $\mathbf{f}'$ :

$$\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{f}' = \mathbf{f} + 2\pi\mathbf{b},$$

где  $\mathbf{b} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$  — произвольный вектор обратной решетки, так как величина  $2\pi\mathbf{r}_n\mathbf{b}$  кратна  $2\pi$ . Действительно,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_n\mathbf{b} &= (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3)(m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3) = \\ &= n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3 \end{aligned}$$

(здесь использовано то, что  $\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ ). Отсюда вытекает, что волновой вектор колебаний решетки может быть определен только с точностью до вектора  $2\pi\mathbf{b}$ . Поэтому физически различные значения векторов  $\mathbf{f}/2\pi$  лежат в объеме одной элементарной ячейки обратной решетки. Это значит, что если выбрать оси координат (косоугольные) вдоль основных периодов  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  обратной решетки, то физически различные проекции  $f_j$  вектора  $\mathbf{f}$  могут быть выбраны в интервалах

$$-\pi b_1 \leq f_1 \leq \pi b_1, \quad -\pi b_2 \leq f_2 \leq \pi b_2, \quad -\pi b_3 \leq f_3 \leq \pi b_3.$$

Так как объем, занимаемый вектором  $\mathbf{f}$ , ограничен, то будут ограничены также и значения частот колебаний решетки. Другими словами, частоты колебаний решетки не могут быть сколь

угодно большими. С этим свойством решетки мы уже встречались при рассмотрении колебаний линейной цепочки атомов.

До сих пор нами рассматривались колебания решетки чисто классически. Рассмотрим их с точки зрения квантовой механики. В квантовой механике, как известно, каждая плоская монохроматическая электромагнитная волна, распространяющаяся в свободном пространстве, сопоставляется с частицей-фотоном, энергия  $\varepsilon$  и импульс  $\mathbf{p}$  которой связаны с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$  соотношениями

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

Эти соотношения являются универсальными и относятся ко всей материи. В квантовой механике электрона они использовались для введения  $\psi$ -волн электрона, а теперь применим их к колебаниям кристаллической решетки.

Некоторое осложнение возникает по той причине, что мы рассматриваем волны, распространяющиеся в решетке, а не в свободном пространстве. Это приводит, как известно, к тому, что волновой вектор  $\mathbf{f}$  колебаний определяется в решетке не однозначно, а с точностью до вектора  $2\pi\mathbf{b}$ . Тем не менее, если определить  $\mathbf{f}$ , как это сделано выше, т. е. считать, что вектор  $\mathbf{f}/2\pi$  находится в объеме элементарной ячейки обратной решетки, то можно сопоставить каждую плоскую монохроматическую волну, распространяющуюся в кристалле, с частицей, точнее, квазичастицей, которая называется фононом.

Колебание в решетке задается волновым вектором  $\mathbf{f}$  и ветвью колебаний  $j$  (этим индексом будем обозначать также поляризацию волны). Частота колебаний является функцией  $\mathbf{f}$  и  $j$ , т. е.  $\omega \equiv \omega_{\mathbf{f}j}$ . Поэтому энергия фонона определяется как  $\varepsilon_{\mathbf{f}j} = \hbar\omega_{\mathbf{f}j}$ . Если бы определение  $\mathbf{f}$  было однозначным, то величина  $\mathbf{q} = \hbar\mathbf{f}$  была бы импульсом фонона. Из-за неоднозначности  $\mathbf{f}$  эта величина называется квазиимпульсом фонона.

Итак, энергия и квазиимпульс фонона определяются формулами

$$\varepsilon_{\mathbf{f}j} = \hbar\omega_{\mathbf{f}j}, \quad \mathbf{q} = \hbar\mathbf{f}, \quad -\pi b_i \leq f_i \leq \pi b_i.$$

Фононы могут взаимодействовать как с электронами, так и друг с другом. При этом во всех процессах взаимодействия строго выполняется закон сохранения энергии. Закон сохранения импульса не выполняется, так как в решетке может быть введен только квазиимпульс, а не импульс. Но с точностью до вектора обратной решетки, умноженного на  $2\pi\hbar$ , в решетке выполняется закон сохранения квазиимпульса (в 8.4 показано, что электрон в решетке также характеризуется квазиимпульсом, а не импульсом).

Для объяснения этих законов отметим, что взаимодействие фононов возникает, если учитывать ангармонические силы между атомами, т. е. силы квадратичные, кубические и т. д. относительно смещений атомов. При этом становятся возможными процессы расщепления одного фонона на два, слияния двух фононов в один, рассеяния фононов друг на друга и другие процессы. Если, например, фонон  $1 \equiv (\mathbf{f}_1, j_1)$  расщепляется на два фонона  $2 \equiv (\mathbf{f}_2, j_2)$  и  $3 \equiv (\mathbf{f}_3, j_3)$ , то выполняется закон сохранения энергии

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3$$

и, кроме того, закон сохранения квазиимпульса

$$\hbar \mathbf{f}_1 = \hbar \mathbf{f}_2 + \hbar \mathbf{f}_3 + 2\pi \hbar \mathbf{b}.$$

Рассмотрим энергию  $E$  колебаний кристаллической решетки. Она представляет собой сумму энергий отдельных фононов:

$$E = \sum_{\mathbf{f}, j} N_{\mathbf{f}j} \hbar \omega_{\mathbf{f}j},$$

где  $N_{\mathbf{f}j}$  — число фононов сорта  $j$  с волновым вектором  $\mathbf{f}$ . В состоянии теплового равновесия числа фононов, как и числа фотонов, определяются распределением Планка

$$N_{\mathbf{f}j} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_{\mathbf{f}j}/kT} - 1}$$

( $T$  — температура кристалла). Поэтому равновесная энергия решетки определяется формулой

$$E = \sum_{\mathbf{f}, j} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{f}j}}{e^{\hbar \omega_{\mathbf{f}j}/kT} - 1}.$$

Здесь суммирование производится по всем сортам фононов  $j$  (т. е. ветвям колебаний и поляризациям) и всем физически различным волновым векторам, находящимся в интервале  $-\pi b_i \leq f_i \leq \pi b_i$ .

Частоты колебаний не превосходят, как мы видели, некоторых предельных значений:  $\omega_{\mathbf{f}j} \leq (\omega_j)_{\max}$ . Поэтому очень существенно, в каком соотношении находятся величины  $\hbar (\omega_j)_{\max}$  и  $kT$ . Если  $kT \ll (\hbar \omega_j)_{\max}$ , то говорят о низких температурах. Если же  $kT \gtrsim (\hbar \omega_j)_{\max}$ , то температуры называются высокими.

В случае низких температур наибольший вклад в энергию  $E$  вносит акустическая ветвь колебаний. Это связано с малостью числа  $N_0$  оптических фононов при низких температурах. Действительно, в области малых  $f$

$$N_0 = \left( \exp \frac{\hbar \omega_0}{kT} - 1 \right)^{-1},$$

где  $\omega_0$  — предельная частота. При  $kT \ll \hbar \omega_0$  величина  $N_0$  экспоненциально мала:  $N_0 \approx e^{-\hbar \omega_0/kT}$ .

Вычислим вклад в энергию  $E$ , вносимый акустическими колебаниями. Разъясним прежде всего, как производить суммирование по  $\mathbf{f}$ . Эта задача аналогична задаче о счете колебаний в полости, которая рассматривалась в теории черного излучения. Как и в предыдущей задаче, предполагаем, что смещения атомов  $\mathbf{u}$  обладают периодичностью с большими периодами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  вдоль осей координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ :

$$\mathbf{u}(x, y, z) = \mathbf{u}(x + A, y, z) = \mathbf{u}(x, y + B, z) = \mathbf{u}(x, y, z + C),$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — размеры кристалла вдоль этих осей. Отсюда получаем дискретные значения составляющих вектора  $\mathbf{f}$ :

$$f_x = \frac{2\pi}{A} p_1, \quad f_y = \frac{2\pi}{B} p_2, \quad f_z = \frac{2\pi}{C} p_3.$$

Здесь  $p_1, p_2, p_3$  — целые числа. Отсюда легко получить (так же, как и в 6.5) для числа колебаний  $dz_j$  сорта  $j$  в интервале  $(f, f + df)$  волновых векторов выражение

$$dz_j = \frac{V d\tau_F}{(2\pi)^3}, \quad d\tau_F = df_x df_y df_z,$$

где  $V$  — объем кристалла.

Предполагаем, что рассматриваемый кристалл в области акустических волн ведет себя как изотропное твердое тело с двумя скоростями распространения звуковых волн — продольной  $s_l$  и поперечной  $s_t$ . Частоты этих волн связаны с  $f$  соотношениями

$$\omega_l = s_l f, \quad \omega_t = s_t f.$$

Отсюда можно выразить  $f$  через частоту и получить для полного числа колебаний (как продольных, так и поперечных) в интервале частот  $(\omega, \omega + d\omega)$  следующее выражение:

$$dz_\omega = 4\pi \left( \frac{2}{s_t^3} + \frac{1}{s_l^3} \right) V \omega^2 d\omega.$$

Чтобы найти вклад  $W$ , вносимый акустическими волнами в энергию кристалла, необходимо умножить эту величину на энергию  $\hbar\omega$  и планковское распределение и проинтегрировать результат по частоте. Тогда получим

$$W = \int_{\omega=0}^{\omega_m} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} dz_\omega$$

( $\omega_m$  — максимальная частота фонона).

Максимальная частота  $\omega_m$  по порядку величины определяется формулой

$$\omega_m \sim \frac{\bar{s}}{a},$$

где  $\bar{s}$  — некоторое среднее значение скорости звука,  $\bar{a}$  — среднее значение постоянной решетки.

В модели изотропного твердого тела, которой мы пользуемся, максимальную частоту колебаний  $\omega_m$  можно связать с общим числом атомов в теле  $N$ . Действительно, общее число колебаний

$$Z = \int_0^{\omega_m} 4\pi \left( \frac{2}{s_t^3} + \frac{1}{s_l^3} \right) V \omega^2 d\omega = \frac{4\pi}{3} V \left( \frac{2}{s_t^3} + \frac{1}{s_l^3} \right) \omega_m^3.$$

С другой стороны, общее число степеней свободы тела равно  $3N$ , поэтому число колебательных степеней свободы равно  $3N - 6$ , а так как  $N \gg 1$ , то оно равно  $3N$ . Эту величину мы должны приравнять  $Z$ , откуда следует, что

$$\omega_m = \bar{s} \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3},$$

где

$$\frac{3}{\bar{s}^3} = \frac{2}{s_t^3} + \frac{1}{s_l^3}.$$

Используя эту формулу, можно представить энергию  $W$  в виде

$$W = 3NkT \cdot 3 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Здесь  $kT_D = \hbar\omega_m$ .

Эта формула была впервые получена Дебаем; величина  $T_D$  называется температурой Дебая.

Мы пришли к формуле Дебая, поставив задачу о нахождении вклада акустических колебаний в энергию кристалла. Эти колебания, как видно, вносят основной вклад в энергию в области низких температур, т. е. при  $T \ll T_D$ .

Но формула Дебая, относящаяся, строго говоря, к изотропному твердому телу, является в действительности замечательной интерполяционной формулой, правильно определяющей энергию кристалла (а не только изотропного тела) в двух предельных случаях: случае низких температур  $T \ll T_D$  и случае высоких температур  $T \gg T_D$ . При этом энергия зависит только от одного параметра — температуры Дебая  $T_D$ , а не от специальных свойств вещества.

Учитывая, что

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

можно записать энергию  $W$  при  $T \ll T_D$  в виде

$$W = 3NkT \frac{\pi^4}{5} \left( \frac{T}{T_D} \right)^3, \quad T \ll T_D.$$

Видим, что энергия твердого тела в области низких температур пропорциональна  $T^4$ . Такая же температурная зависимость, как мы видели, справедлива и для энергии черного излучения. При высоких температурах, как легко убедиться, энергия пропорциональна  $T$ :

$$W = 3NkT, \quad T \gg T_D.$$

Отсюда для теплоемкости твердого тела  $C$  получаем предельные законы

$$C = \frac{dW}{dT} = \begin{cases} \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left( \frac{T}{T_D} \right)^3, & T \ll T_D, \\ 3Nk, & T \gg T_D. \end{cases}$$

Температуру Дебая  $T_D$  определяют экспериментально из измерений теплоемкости в области низких температур.

#### 8.4. ЭЛЕКТРОН В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ РЕШЕТКИ

Кристалл подобно молекуле обладает не только колебательными, но и электронными энергетическими уровнями. Изучим теперь особенности электронного спектра кристалла.

При рассмотрении молекулы водорода отмечалось, что нельзя считать каждый электрон принадлежащим определенному атому, а напротив, нужно исходить из представления о коллективизированных электронах, каждый из которых одновременно принадлежит обоим ядрам молекулы водорода.

Аналогичная ситуация возникает и в случае кристалла, представляющего собой, как это уже неоднократно отмечалось, гигантскую молекулу. Это значит, что все электроны всех атомов, образующих кристалл, должны считаться коллективизированным достоянием ядер или ионов, образующих кристаллическую решетку. Так как масса ядра значительно больше массы электрона, то можно исходить из картины неподвижного ионного остова кристалла, в котором движутся электроны. Если  $N$  — число атомов в кристалле,  $Z$  — число электронов в атоме, то всего кристалл содержит  $NZ$  электронов, поэтому приходим к динамической проблеме сложной системы, состоящей из  $N$  неподвижных атомных ядер и  $NZ$  электронов. Однако во многих случаях (например, при исследовании электропроводности и теплопроводности кристаллов) можно исходить из упрощенной картины, считая, что электроны, находящиеся во внутренних замкнутых оболочках атомов, прочно связаны с ядром. Их наличие сводится лишь к экранирующему действию зарядов ядер. Другими словами, можно считать коллективизированными только внешние электроны, находящиеся в неполностью заполненных оболочках. Эти электроны называются электронами проводимости. Отметим, однако, что в действительности и внутренние электроны следует считать коллективизированными, потому что, как мы убедимся в дальнейшем, движение каждого электрона не может быть ограничено пространственной областью, лежащей возле одного атома. По этой причине наше упрощение ограничивает лишь число коллективизированных электронов, но оно не меняет сути дела — все электроны принадлежат всем ядрам.

Более существенным является допущение об отсутствии взаимодействия отдельных электронов. В дальнейшем будем исходить из этого допущения и пренебрегать взаимодействием электронов. Собственно с таким допущением мы уже сталкивались при изучении многоэлектронного атома. В этом случае мы вводили концепцию самосогласованного центрально-симметричного поля и заменяли задачу о движении электронов атома, взаимодействующих друг с другом, задачей о движении одного электрона в центрально-симметричном поле, образуемом ядром и электронами атома. Найдя энергетический спектр одного электрона в центрально-симметричном поле, мы далее распределяли все электроны атома по индивидуальным состояниям одного электрона в соответствии с принципом Паули.

Теперь, при изучении электронного спектра кристалла поступим аналогично, а именно, вместо динамической задачи об  $NZ$  электронах будем рассматривать задачу о движении одного электрона в поле кристаллической решетки. Поле это также следует считать самосогласованным, но в отличие от атома оно

не будет уже центрально-симметричным, а будет обладать такой же симметрией, как и кристаллическая решетка. Таким образом, приходим к задаче о движении электрона в периодическом поле решетки. Это значит, что если  $U(\mathbf{r})$  — потенциальная энергия электрона в точке  $\mathbf{r}$ , то будет выполняться условие периодичности

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = U(\mathbf{r}),$$

где  $\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$  — произвольный период решетки ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — основные периоды решетки,  $n_1, n_2, n_3$  — произвольные целые числа).

Уравнение Шредингера для электрона, как обычно, имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(\mathbf{r}) \psi = \varepsilon \psi,$$

где  $\psi \equiv \psi(\mathbf{r})$  — волновая функция электрона,  $\varepsilon$  — его энергия. Основной вопрос, который прежде всего возникает, заключается в следующем: каким будет решение уравнения Шредингера, если потенциальная энергия электрона является периодической функцией координат.

Чтобы дать ответ на этот вопрос, произведем преобразование трансляции на период решетки  $\mathbf{a}$ :

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}.$$

При таком преобразовании потенциальная энергия не изменяется и остается инвариантным уравнение Шредингера. Поэтому волновая функция  $\psi(\mathbf{r})$  при преобразовании трансляции может испытывать лишь несущественное изменение, а именно, может приобрести фазовый множитель  $C(\mathbf{a})$ , по модулю равный единице:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = C(\mathbf{a}) \psi(\mathbf{r}), \quad |C(\mathbf{a})| = 1.$$

Если произвести второе преобразование трансляции на период решетки  $\mathbf{a}'$ , то получим

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a} + \mathbf{a}') = C(\mathbf{a}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}') = C(\mathbf{a}) C(\mathbf{a}') \psi(\mathbf{r}).$$

С другой стороны,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a} + \mathbf{a}') = C(\mathbf{a} + \mathbf{a}') \psi(\mathbf{r}),$$

поэтому  $C(\mathbf{a} + \mathbf{a}') = C(\mathbf{a}) C(\mathbf{a}')$ .

Отсюда следует, что

$$C(\mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}},$$

где  $\mathbf{k}$  — некоторый постоянный вектор. Если к этому вектору прибавить  $2\pi\mathbf{b}$ , где  $\mathbf{b}$  — произвольный период обратной решетки, то, очевидно, величина  $C(\mathbf{a})$  не изменится, так как  $\mathbf{a}\mathbf{b}$  представляет собой целое число. Поэтому вектор  $\mathbf{k}$  определяется с точностью до произвольного вектора обратной решетки, умноженного на  $2\pi$ . Отсюда следует, что вектор  $\mathbf{k}$  может быть выбран в пределах одной элементарной ячейки обратной решетки

$$-\pi b_1 \leq k_x \leq \pi b_1, \quad -\pi b_2 \leq k_y \leq \pi b_2, \quad -\pi b_3 \leq k_z \leq \pi b_3$$

( $x, y, z$  — косоугольные координаты с осями вдоль  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ ). Вектор  $\mathbf{k}$  называется волновым вектором электрона.

Для того чтобы удовлетворить условию  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r})$  функция  $\psi(\mathbf{r})$  должна иметь следующую структуру:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u(\mathbf{r}),$$

где  $u(\mathbf{r})$  — некоторая периодическая функция координат с периодом решетки  $u(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u(\mathbf{r})$ . Из этой формулы следует, что

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2,$$

т. е. плотность вероятности  $\rho(\mathbf{r})$  нахождения электрона в какой-либо точке  $\mathbf{r}$  является периодической функцией координат:  $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \rho(\mathbf{r})$ . Это значит, что электрон принадлежит не определенному атому, а всему кристаллу в целом.

Если бы функция  $u(\mathbf{r})$  не отличалась от единицы, то волновая функция электрона представляла бы собой плоскую монохроматическую волну с энергией  $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$  и импульсом  $\hbar \mathbf{k}$ . Это и объясняет причину названия  $\mathbf{k}$  волновым вектором.

Наличие функции  $u(\mathbf{r})$  означает, что рассматривается не свободный электрон, а электрон, находящийся в поле, а именно, в периодическом поле решетки. Можно считать, что волновая функция электрона в решетке имеет вид модулированной плоской волны, причем функция  $u(\mathbf{r})$  определяет модуляцию амплитуды волны  $\psi(\mathbf{r})$ . Функция  $\psi(\mathbf{r})$  называется модулированной блоховской волной.

Подставляя найденное выражение для  $\psi$  в уравнение Шредингера, для определения  $u(\mathbf{r})$  получаем уравнение

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla - i\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right] u(\mathbf{r}) = \epsilon u(\mathbf{r}).$$

Это уравнение при заданном волновом векторе  $\mathbf{k}$  определяет совокупность дискретных волновых функций  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , которые будем отмечать индексом  $n$ , и спектр соответствующих им значений энергии электрона  $\epsilon \equiv \epsilon_n(\mathbf{k})$ . Таким образом, волновая функция электрона в решетке имеет следующий вид:

$$\psi(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Так как вектор  $\mathbf{k}$  определен с точностью до  $2\pi\mathbf{b}$ , то

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n, \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}}(\mathbf{r}), \quad \epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}).$$

Видим, что электронный спектр в кристалле характеризуется как дискретным числом  $n$  (точнее, дискретными числами), так и непрерывным числом  $\mathbf{k}$ . Дискретные числа  $n$  соответствуют дискретным уровням отдельного атома, непрерывный же параметр  $\mathbf{k}$  возникает из-за того, что рассматривается не один атом, а кристалл.

При рассмотрении колебаний решетки мы перешли от непрерывных значений проекций волнового вектора колебаний  $\mathbf{k}$  дискретным значениям проекций, наложив на смещения атомов условия периодичности с периодами вдоль осей координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , равными размерам кристалла  $A$ ,  $B$ ,  $C$  вдоль этих осей. Теперь поступим аналогично при рассмотрении электронных  $\psi$ -волн в кристалле. Тогда проекции волнового вектора электрона  $\mathbf{k}$  примут дискретные значения

$$k_x = \frac{2\pi p_1}{A}, \quad k_y = \frac{2\pi p_2}{B}, \quad k_z = \frac{2\pi p_3}{C},$$

где  $p_1, p_2, p_3$  — целые числа, нумерующие проекции вектора  $\mathbf{k}$ . Предполагая для простоты, что решетка является кубической с основным периодом  $a$ , можно считать, что каждая из проекций

$k$  находится в интервале  $\left(0, \frac{2\pi}{a}\right)$ . Поэтому максимальные значения

$p_1, p_2, p_3$  будут равны  $\frac{A}{a}, \frac{B}{a}, \frac{C}{a}$ . Перемножив эти величины, найдем число дискретных значений  $\mathbf{k}$  в пределах одной элементарной ячейки обратной решетки:

$\frac{A B C}{a^3} = N$ . Таким образом,

число возможных значений  $\mathbf{k}$  равно общему числу атомов.

Итак, приходим к следующей картине электронного спектра кристалла. Электронное состояние распадается на группы по  $N$  состояний в каждой. Группы нумеруются числами  $n$ , а электронные состояния в них — волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Другими словами, получаем зонную структуру электронного спектра. Числа  $n$  нумеруют зоны. Каждая зона содержит  $N$  уровней, которые характеризуются различными значениями  $\mathbf{k}$ . Эти зоны допустимых зна-

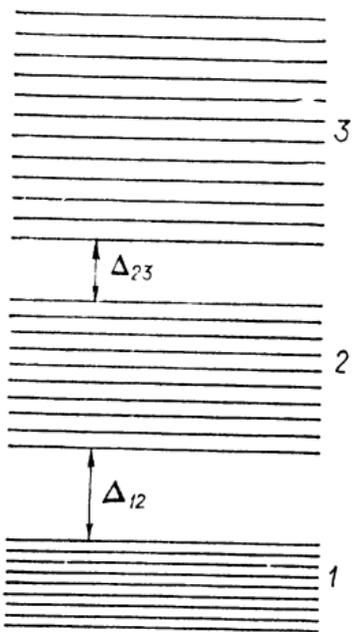


Рис. 8.9. Случай неперекрывающихся энергетических зон электрона в кристалле:

1, 2, 3 — разрешенные энергетические зоны;  $\Delta_{12}, \Delta_{23}$  — ширина запрещенных интервалов энергии.

чений энергии электронов в кристалле отделены одна от другой запрещенными областями энергии, которые недопустимы для электрона.

Отметим, что ситуация, когда энергетические зоны электрона в кристалле не перекрываются (рис. 8.9), представляет собой простейший случай. Однако возможны случаи, когда зоны перекрываются.

Ширина зон тем меньше, чем прочнее связаны электроны с ядрами. В случае почти свободных электронов ширина зоны по порядку величины составляет несколько электронвольт. Так как каждая зона содержит  $N$  энергетических состояний (соответствующих различным значениям волнового вектора  $\mathbf{k}$ ), то разность энергий между соседними уровнями в зоне обратно пропорциональна  $N$ , т. е. ничтожно мала. Таким образом, практически имеем зоны или полосы непрерывных уровней энергии. В пределах каждой зоны энергия  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  является непрерывной функцией  $\mathbf{k}$ .

Проиллюстрируем возникновение зонной структуры электронного спектра в кристалле в случаях слабо- и сильносвязанных электронов. В первом случае потенциальная энергия электрона в решетке  $U(\mathbf{r})$  считается малым возмущением, так что

можно исходить из невозмущенных волновых функций свободного электрона:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar},$$

где  $\mathbf{p}$  — импульс электрона. Соответствующее значение энергии электрона  $\epsilon_0 = \mathbf{p}^2/2m$ . Необходимо определить поправку к энергии  $\epsilon_0$ , обусловленную потенциальной энергией  $U(\mathbf{r})$ . В первом приближении теории возмущений поправка к энергии определяется формулой

$$\epsilon^{(1)} = \int |\psi_0(\mathbf{r})|^2 U(\mathbf{r}) dV.$$

Эта величина для плоской волны  $\psi_0$  представляет собой среднее значение  $U_0$  потенциальной энергии  $U(\mathbf{r})$  по объему кристалла, т. е. некоторую константу, не зависящую от энергии  $\epsilon_0$  и не представляющую поэтому интереса.

Во втором приближении теории возмущений поправка к энергии определяется формулой

$$\epsilon^{(2)}(\mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{p}' \neq \mathbf{p}} \frac{|U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}|^2}{\epsilon_0(\mathbf{p}) - \epsilon_0(\mathbf{p}')},$$

где  $U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$  — матричный элемент потенциальной энергии  $U(\mathbf{r})$  между невозмущенными состояниями электрона с импульсами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p}'$

$$U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) dV.$$

Чтобы вычислить эту величину, воспользуемся разложением функции  $U(\mathbf{r})$ , являющейся периодической функцией  $\mathbf{r}$ , по плоским функциям  $e^{2\pi i \mathbf{b}\mathbf{r}}$ , где  $\mathbf{b}$  — вектор обратной решетки, также являющимся периодическими функциями  $\mathbf{r}$ :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}} e^{2\pi i \mathbf{b}\mathbf{r}}$$

(суммирование здесь производится по всем векторам  $\mathbf{b}$  обратной решетки). Подставляя это разложение в выражение для  $U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$ , получаем интегралы вида

$$I_{\mathbf{b}} = \int \exp \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} - \mathbf{p}' + 2\pi \hbar \mathbf{b}) \mathbf{r} \frac{dV}{V}.$$

Интеграл  $I_{\mathbf{b}}$  отличен от нуля только в том случае, когда показатель экспоненты равен нулю, т. е.

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = 2\pi \hbar \mathbf{b}.$$

В этом случае интеграл равен единице, так что матричный элемент

$$U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = U_{\mathbf{b}}, \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + 2\pi \hbar \mathbf{b}.$$

Итак,

$$\epsilon^{(2)} = \frac{|U_{\mathbf{b}}|^2}{\epsilon(\mathbf{p}) - \epsilon(\mathbf{p} + 2\pi \hbar \mathbf{b})}.$$

Так как  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$ , то эта формула теряет смысл, если

$$\mathbf{p}^2 = \mathbf{p}'^2 = (\mathbf{p} + 2\pi\hbar\mathbf{b})^2,$$

или, если

$$\frac{b\mathbf{p}}{\hbar} = -\lambda\mathbf{b}^2.$$

В этом случае обычная теория возмущений становится неприменимой, так как происходит вырождение. Мы уже рассматривали теорию возмущений в случае вырождения (см. 6.7) и видели, что поступать необходимо следующим образом. Если  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon$  и  $\varepsilon(\mathbf{p}') = \varepsilon'$  — два близких уровня и других к ним близких уровней нет, то для нахождения соответствующих им возмущенных уровней  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  следует решить секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - x & U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \\ U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} & \varepsilon' - x \end{vmatrix} = 0.$$

Корни этого уравнения относительно  $x$  представляют собой значения  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . В рассматриваемом нами случае  $U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = U_{\mathbf{b}}$  и

$$x = \frac{1}{2}(\varepsilon + \varepsilon') \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\varepsilon + \varepsilon')^2 - \varepsilon\varepsilon' + |U_{\mathbf{b}}|^2}.$$

При  $\varepsilon = \varepsilon'$  отсюда получаем

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{p}) = \varepsilon(\mathbf{p}) \pm |U_{\mathbf{b}}|.$$

Таким образом, потенциальная энергия  $U(\mathbf{r})$  снимает вырождение, причем, если выполняется условие  $b\mathbf{p}/\hbar = -\lambda\mathbf{b}^2$ , то в энергии возникает скачок, равный  $2|U_{\mathbf{b}}|$ .

Это условие определяет, очевидно, в пространстве импульсов  $\mathbf{p}$  плоскость, перпендикулярную вектору  $\mathbf{b}$  и пересекающую его на расстоянии  $\lambda\hbar\mathbf{b}$  от начала координат.

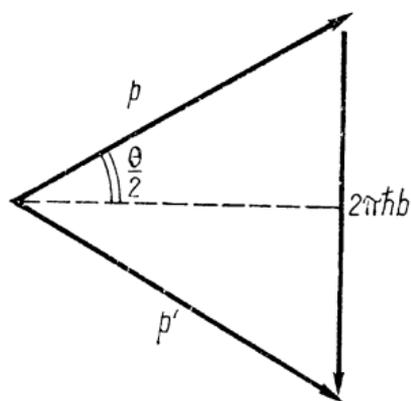


Рис. 8.10. Условие  $\mathbf{p}' - \mathbf{p} = 2\pi\hbar\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{p}'^2 = \mathbf{p}^2$ , при котором энергия электрона претерпевает скачок ( $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p}'$ ).

На рис. 8.10 изображены в соответствии с условием  $\mathbf{p}' - \mathbf{p} = 2\pi\hbar\mathbf{b}$  векторы  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{p}'$  и  $2\pi\hbar\mathbf{b}$ . Так как  $|\mathbf{p} - \mathbf{p}'| = 2p \sin \theta/2$ , то

$$p \sin \frac{\theta}{2} = \lambda\hbar b.$$

Это соотношение, переписанное в виде

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2} \lambda b,$$

где  $\lambda = 2\pi\hbar/p$ , по существу, нам уже встречалось. Действительно, оно представляет собой уравнение Брэгга — Вульфа

для определения угла дифракции электронов от кристалла в главном максимуме (чтобы получить соотношение, приведенное в 4.1, необходимо лишь заменить  $b$  на  $1/a$ ).

Итак, энергия электрона становится разрывной функцией импульса, причем разрывы непрерывности существуют там, где выполняется условие Брэгга — Вульфа. Рис. 8.11 дает пояснение этому одномерному случаю. Зоны возможных значений энергии электрона заштрихованы. Разрывы непрерывности разделяют, таким образом, электронные состояния на группы или зоны допустимых значений энергии, которые отделены одна от другой областями недопустимых значений.

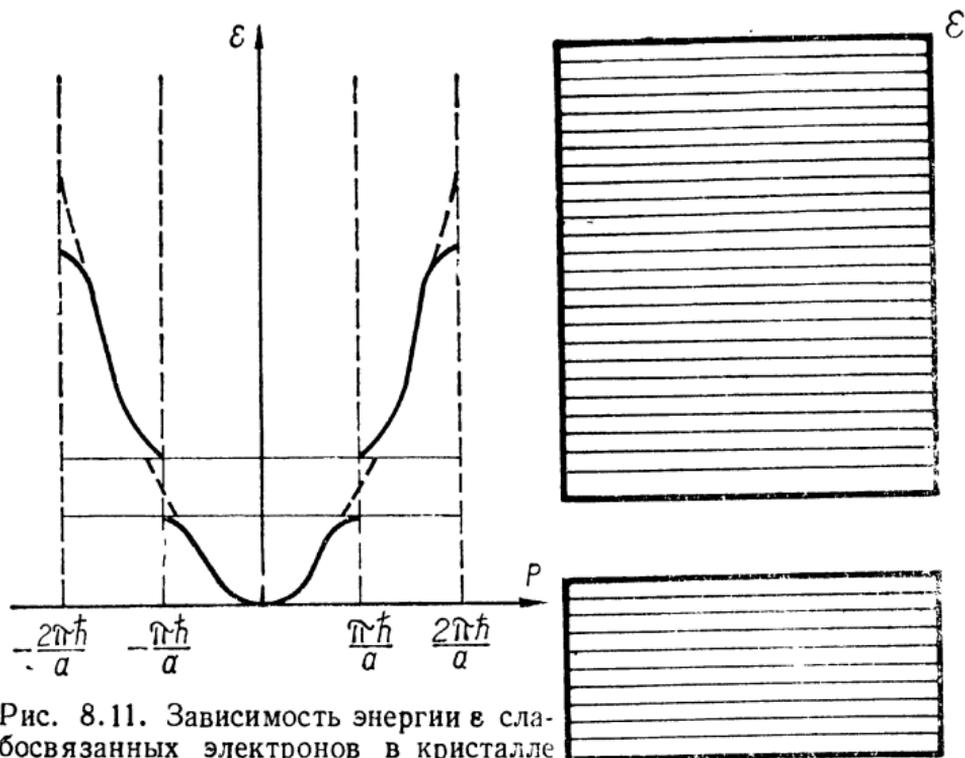


Рис. 8.11. Зависимость энергии  $\epsilon$  слабосвязанных электронов в кристалле от импульса  $p$  ( $a$  — постоянная решетки). Штриховкой показаны допустимые зоны энергии.

Нам остается перейти от импульса электрона к квазиимпульсу, который имеет смысл только в решетке. Для этого необходимо напомнить, что проекции квазиимпульса должны находиться в пределах одной элементарной ячейки обратной решетки, в частности для одномерного случая в интервале  $\left(-\frac{\pi\hbar}{a}, \frac{\pi\hbar}{a}\right)$ . Поэтому куски модифицированной разрывами параболы, изображенной на рис. 8.11, должны быть параллельно смещены к интервалу  $\left(-\frac{\pi\hbar}{a}, \frac{\pi\hbar}{a}\right)$ . В результате приходим к рис. 8.12, на котором изображены зависимости энергии электрона от квазиимпульса в двух допустимых зонах.

Рассмотрим теперь случай сильносвязанных электронов, т. е. электронов, подверженных сильному притяжению вблизи атомных ядер. Если возникающие вследствие этого потенциалы

ные ямы достаточно глубоки, то электроны будут преимущественно находиться в них. Другими словами, движение электрона в каждой яме происходит так, как если бы существовало только одно ядро. Обозначим набор волновых функций электрона в такой яме через  $\varphi_n(\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор электрона по отношению к ядру, создающему яму. Если электрон находится около  $s$ -го иона решетки, то его волновой функцией будет, очевидно, функция

$$\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{a}_s) \equiv \varphi_{ns}(\mathbf{r}),$$

где  $\mathbf{a}_s$  — радиус-вектор  $s$ -го иона. Всем этим волновым функциям соответствует одинаковая энергия, т. е. происходит вырождение с кратностью, равной числу узлов решетки  $N$ . Вследствие взаимодействия, вызываемого полем решетки, вырождение снимается, и из уровня  $\varepsilon_n$  возникает группа уровней  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ , где  $\mathbf{k}$  — введенный выше волновой вектор электрона, принимающий  $N$  значений.

Чтобы вычислить расщепление уровня  $\varepsilon_n$ , необходимо найти правильные линейные комбинации функций  $\varphi_{ns}(\mathbf{r})$ , мало отличающиеся от собственных функций точного уравнения Шредингера, в которое входит

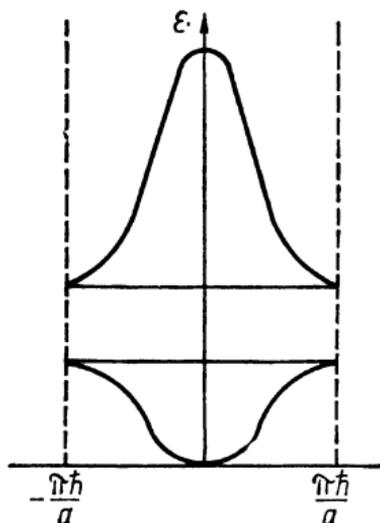


Рис. 8.12. Зависимость энергии  $\varepsilon$  электрона в кристалле от квазиимпульса в двух допустимых зонах (случай слабосвязанных электронов).

потенциальная энергия электрона в периодическом поле решетки, создаваемом всеми ионами кристалла, а не одним из них, как это предполагалось при определении функций  $\varphi_{ns}$ . Правильная линейная комбинация, которую обозначим через  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ , должна обладать известным нам уже свойством.

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}\psi_{nk}(\mathbf{r}),$$

поэтому имеет следующий вид:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_s e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_s}\varphi_{ns}(\mathbf{r}).$$

Подставив это выражение в уравнение Шредингера, можно найти энергию электрона  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ . Мы не будем приводить здесь соответствующих вычислений, а запишем лишь результат для случая кубической решетки:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(0) + I[1 - \cos k_x a + 1 - \cos k_y a + 1 - \cos k_z a],$$

где  $I$  — некоторая константа, учитывающая влияние соседних ионов. Ее величина существенно зависит от значения волновой функции  $\varphi_n(\mathbf{r})$  вблизи соседних ионов.

Физический смысл  $I$  заключается в том, что величина  $\hbar/I$  определяет время, в течение которого волновой пакет, построен-

ный из функций  $\psi_{nk}$ , расплывается по области, охватывающей ряд ионов, если вначале он был сосредоточен около одного иона.

Обратим внимание на следующее важное обстоятельство. Даже в случае сильносвязанного электрона, когда его энергия меньше высоты потенциального барьера между двумя потенциальными ямами, образуемыми двумя ионами, движение электрона в кристалле не может быть ограничено областью, лежащей около одного иона. Вероятность нахождения электрона в любом элементе объема кристалла будет отличной от нуля. Это значит, что если электрон поместить в некоторый момент времени в небольшой объем, то с течением времени электрон уйдет из этого объема.

Можно построить волновой пакет из волновых функций электрона  $\psi_{nk}'(\mathbf{r})$  таким образом, чтобы электрон в некоторый момент времени занимал ограниченную область пространства. С течением времени, однако, такой пакет будет расплываться.

Групповую скорость пакета можно определить по общей формуле

$$\mathbf{v}_g = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}}.$$

Подставляя сюда  $\omega = \frac{\epsilon_n(\mathbf{k})}{\hbar}$ , получаем

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}.$$

Эта величина определяет среднее значение скорости электрона в стационарном состоянии с энергией  $\epsilon_n(\mathbf{k})$ .

Рассмотрим еще вопрос об импульсе электрона в состоянии с волновой функцией  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ . Для этого необходимо подействовать на эту функцию оператором импульса  $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ . Если бы функция  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  была плоской волной, то импульс имел бы определенное значение, но функция  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  представляет собой модулированную плоскую волну, поэтому импульс в состоянии  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  не имеет определенного значения. Чтобы яснее представить себе, в чем здесь дело, разложим функцию  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  на плоские волны. Разложение периодической функции  $u_{nk}(\mathbf{r})$  на плоские волны можно записать в виде

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} a_{n\mathbf{k}, \mathbf{b}} e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{b}},$$

где суммирование производится по всем векторам обратной решетки  $\mathbf{b}$ . Отсюда следует, что

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} a_{n\mathbf{k}, \mathbf{b}} e^{i(\mathbf{k} + 2\pi \mathbf{b}) \cdot \mathbf{r}},$$

Так как

$$\psi_{n, \mathbf{k} + 2\pi \mathbf{b}}(\mathbf{r}) = \psi_{nk}(\mathbf{r}),$$

то эту формулу можно представить в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} a_{n, \mathbf{k} + 2\pi \mathbf{b}} e^{i(\mathbf{k} + 2\pi \mathbf{b}) \cdot \mathbf{r}}.$$

Она определяет разложение волновой функции электрона по плоским волнам. Каждому слагаемому в этом разложении соответствует свое значение импульса, равное  $\hbar(k + 2\pi b)$ . Разложение означает, что при измерении импульса получаем  $\hbar(k + 2\pi b)$  с вероятностью  $|a_{n, k+2\pi b}|^2$ . Величина  $a_{nk}$  определяется формулой

$$a_{nk} = \frac{1}{v} \int u_{nk}(\mathbf{r}) dV,$$

где интегрирование производится по объему  $v$  элементарной ячейки.

### 8.5. МЕТАЛЛЫ, ДИЭЛЕКТРИКИ И ПОЛУПРОВОДНИКИ

Известно, что энергетический спектр электрона в кристалле состоит из групп состояний, объединенных в отдельные зоны. Эти зоны соответствуют различным энергетическим уровням электрона в отдельном атоме. Зона содержит  $N$  уровней, где  $N$  — число атомов в кристалле. В простейшем случае возникает (см. рис. 8.9) ряд неперекрывающихся зон 1, 2, 3, разделенных запрещенными интервалами энергии  $\Delta_{12}, \Delta_{23}, \dots$ , т. е. значениями энергии, которыми не может обладать электрон.

Такова картина спектра одного электрона в кристалле, но в нашем распоряжении имеется не один электрон, а  $NZ$  электронов. Эти электроны мы считали невзаимодействующими между собой и теперь возникает вопрос, как должна решаться при этом

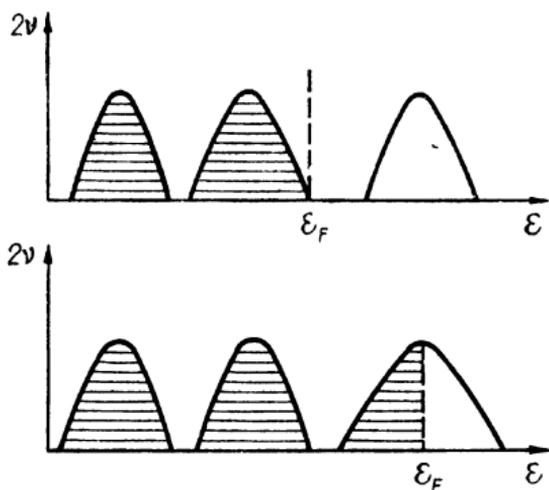


Рис. 8.13. Схемы энергетических зон в кристалле ( $\epsilon$  — энергия электрона,  $2\nu$  — число состояний с данной энергией). Линиями показаны занятые уровни ( $\epsilon_F$  — границы занятых уровней (поверхность Ферми)). Верхний рисунок соответствует диэлектрику, нижний — металлу.

предположении задача многих электронов. Каждый из них может находиться на одном из индивидуальных уровней, изображенных на рис. 8.13, но при распределении электронов между индивидуальными уровнями должен соблюдаться принцип Паули. Это значит, что в каждом отдельном электронном состоянии может находиться не больше двух электронов и притом обладающих различными ориентациями спина. Эта ситуация полностью аналогична ситуации, возникающей при распределении электронов в сложном многоэлектронном атоме в модели Томаса — Ферми. Как и в этой модели, исходим из требования минимума энергии, т. е. минимума энергии всех электронов кристалла.

Принцип Паули вместе с этим требованием приводит к тому, что сначала должны быть заполнены наиболее низколежащие энергетические зоны и только после того, как они будут полностью заполнены, начнут заполняться более высоколежащие зоны.

Таким образом, приходим к двум возможным случаям, а именно, когда все электроны кристалла полностью заполняют несколько низколежащих энергетических зон, а более высокие зоны не содержат электронов и когда после заполнения нескольких зон имеется незаполненная зона (см. рис. 8.13). В первом случае кристалл будет изолятором, т. е. диэлектриком, а во втором — проводником, т. е. металлом.

Чтобы убедиться в этом, предположим, что к кристаллу приложено достаточно слабое электрическое поле. Под влиянием поля электрон в свободном пространстве ускоряется и приобретает энергию. Если электрон находится в решетке, то он также должен ускоряться и переходить из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией. При этом, однако, должен соблюдаться принцип Паули. Это значит, что электрон может переходить только в такие состояния, которые являются свободными, т. е. не занятыми другими электронами. В первом случае такой переход невозможен, так как свободных состояний в зоне нет — все они заняты. Поэтому в первом случае кристалл не может проводить ток, а это значит, что он является изолятором, или диэлектриком. Под влиянием поля электроны могут лишь меняться местами, а это физически не имеет смысла вследствие неразличимости электронов.

Во втором случае, когда электроны не полностью заполняют зону, под действием электрического поля возможны переходы электронов из занятых состояний в свободные в рамках одной и той же зоны. Другими словами, в этом случае кристалл будет проводить электрический ток в сколь угодно слабом внешнем электрическом поле, т. е. будет проводником, или металлом. На этом основании не полностью заполненную зону называют зоной проводимости, а находящиеся в ней электроны — электронами проводимости.

Отметим, что в металле ток может протекать при сколь угодно слабом электрическом поле, поскольку в металле имеются незанятые уровни в зоне проводимости. Диэлектрики не обладают этим свойством. Однако и в них могут протекать токи, но не при слабых, а очень сильных полях, когда становится возможным переход электронов из занятой зоны в свободную, т. е. перескок через запрещенную зону энергии. Это явление называется электрическим пробоем диэлектрика.

Таким образом, различие между диэлектриком и металлом заключается не в степени связи электрона — в первом случае большей, а во втором меньшей, как может показаться на первый взгляд. Дело также не в перекрытии электронных оболочек — и у металлов, и у диэлектриков электронные оболочки перекрываются, причем особенно значительно это перекрытие для внешних электронов.

Сущность различия между металлами и диэлектриками связана с характером энергетического спектра кристалла в сочетании с принципом Паули. Вследствие последнего электроны в диэлектрике не имеют свободы поступательного движения под действием внешнего поля (число движущихся электронов в одном направлении равно числу электронов, движущихся в противоположном направлении).

Если бы электроны не подчинялись принципу Паули, то различия между металлами и диэлектриками не было бы и все тела были бы проводниками. Так было бы, например, если бы атомы были построены из ядер и отрицательных пионов, так как пионы принадлежат к категории бозонов-частиц, не подчиняющихся принципу Паули.

Для выяснения в каждом конкретном случае, имеем ли мы дело с проводником или изолятором, большую роль играет перекрывание зон. Если бы этого перекрывания не было, то все кристаллы с двумя внешними электронами на атом были бы изоляторами, так как все  $2N$  внешних электронов заполнили бы одну зону. При перекрывании зон электроны распределяются между зонами, так что в каждой из них могут оставаться свободные места.

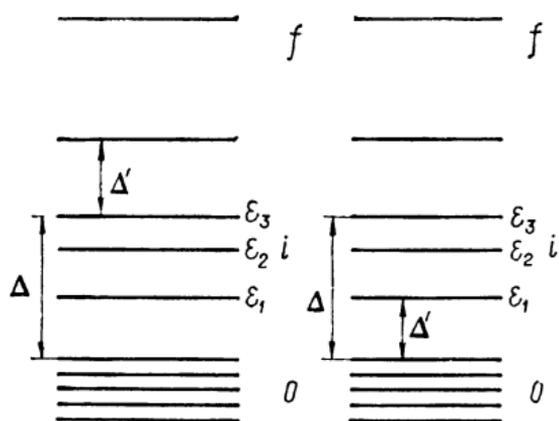


Рис. 8.14. Энергетические зоны полупроводника с примесными уровнями. Примесные уровни ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$ ) расположены между занятой (внизу) и свободной (сверху) зонами. Слева показан случай, когда примесные уровни заняты, а справа — свободны. Проводимость определяется величиной щели  $\Delta'$ .

Осложнения возникают также в случае решеток с многоатомными ячейками. В этом случае зоны распадаются на подгруппы и возникающие более узкие зоны заполняются меньшим чем  $2N$  числом электронов. Однако в периодической системе элементов изоляторы имеют преимущественно четные порядковые номера.

Как мы только что видели, в диэлектрике существует энергетическая щель между полностью заполненной и незаполненной зонами. Но если предположить, что ширина этой щели мала, то тогда электроны легко перебросить из занятой зоны в свободную, стоит только нагреть кристалл, и получим проводник с двумя зонами проводимости. Такие кристаллы с малой шириной щели  $\Delta$  называются полупроводниками (точнее, собственными полупроводниками). Число электронов проводимости в них пропорционально  $e^{-\Delta/kT}$  ( $T$  — температура). Эта величина быстро растет с повышением температуры, при низких температурах и больших  $\Delta$  она близка к нулю.

Таким образом, в полупроводниках число электронов проводимости существенно зависит от температуры, тогда как в металлах число электронов проводимости от температуры не зависит (величина  $\Delta$  для Ge составляет 0,7 эВ, для InSb равна 0,2 эВ).

После перехода электронов из заполненной зоны в свободную в заполненной зоне образуются свободные состояния, поэтому она становится также зоной проводимости. Так как число освободившихся состояний в этой зоне (ее называют валентной зоной) мало, то удобнее говорить не о движении электронов валентной зоны, а о движении в обратном направлении самих

свободных состояний. Эти состояния называют дырками. Дырки можно интерпретировать как частицы, масса которых равна массе электрона, а заряд противоположен по знаку заряду электрона.

В диэлектрике с большим  $\Delta$  также может возникать проводимость, если диэлектрик содержит достаточно примесных атомов (например, тысячные доли процента). В этом случае электронные уровни примесных атомов (примесные уровни) могут попасть между занятой и свободной зонами диэлектрика (рис. 8.14). При этом, если эти уровни заняты, то электроны могут переходить с них в свободную зону, вследствие чего эта зона становится зоной проводимости. Если примесные уровни не заняты, то электроны могут переходить на них из заполненной зоны, из-за чего эта зона становится зоной проводимости.

## 8.6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ЯВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Остановимся кратко на вопросе об электропроводности электронных проводников — металлов и полупроводников. Рассмотрим газ электронов и пусть  $n$  обозначает плотность электронов. Тогда, если  $v$  — скорость электронов, то плотность тока

$$j = env.$$

Суммарный импульс электронов  $p$ , отнесенный к единице объема, определяется, очевидно, формулой  $p = mnv$ , где  $m$  — масса электрона. Поэтому

$$j = \frac{e}{m} p.$$

Из этой формулы вытекает важный вывод относительно изолированного газа электронов. Для такого газа сохраняется импульс, причем независимо от того, как взаимодействуют электроны между собой, необходимо лишь, чтобы они не взаимодействовали с окружающими телами. Но в таком случае сохраняется и плотность тока, пропорциональная импульсу. Поэтому, если импульс отличен от нуля, то будет отлична от нуля и плотность тока, хотя к газу и не приложено внешнее электрическое поле. Это значит, что изолированный газ электронов, как угодно взаимодействующих между собой (но не с окружающими телами), не обладает электрическим сопротивлением.

Если такой газ поместить в постоянное электрическое поле  $E$ , то суммарный импульс электронов уже не будет сохраняться, а будет изменяться со временем согласно уравнению

$$\dot{p} = enE$$

(внутренние силы взаимодействия электронов в это соотношение не входят в силу закона равенства действия и противодействия). Отсюда следует, что

$$j = \frac{e^2 n}{m} E.$$

Это соотношение показывает, что ток в изолированном газе электронов при включении постоянного электрического поля

неограниченно возрастает, причем поле может быть сколь угодно малым.

Этот вывод связан с двумя обстоятельствами: во-первых, отношение  $\frac{e}{m}$  для всех частиц газа должно быть одинаковым, во-вторых, газ должен быть замкнутой системой.

Чтобы проиллюстрировать и объяснить смысл полученного результата, рассмотрим полностью ионизованную плазму, т. е. газ, состоящий из электронов и ионов с суммарным зарядом, равным нулю. Так как масса иона значительно больше массы электрона, то ионы можно считать покоящимися. Поэтому импульс плазмы практически не отличается от импульса электронов, но этот импульс не сохраняется из-за взаимодействия электронов с ионами. По этой причине в плазме в отсутствие внешнего поля тока электронов нет. При включении поля уравнение  $\dot{p} = enE$  уже не выполняется, так как должна учитываться еще сила, действующая на электроны со стороны ионов. Не выполняется также и уравнение

$$j = \frac{e^2 n}{m} E.$$

Если, однако, исходить из упрощенной картины взаимодействия электронов с ионами и считать, что в течение некоторого промежутка времени  $\tau$  электрон движется как свободная частица, а в конце промежутка сталкивается с ионом и полностью теряет свой импульс, то уравнением  $j = \frac{e^2 n}{m} E$  можно пользоваться в течение промежутка времени  $\tau$ . Поэтому ток не будет расти безгранично и определится формулой

$$j = \frac{e^2 n}{m} E \bar{\tau},$$

где  $\bar{\tau}$  — некоторое среднее значение  $\tau$ . Эта величина называется средним временем свободного пробега электрона. Таким образом, получаем закон Ома с электрической проводимостью

$$\sigma = j/E = \frac{e^2 n}{m} \bar{\tau}.$$

Это соотношение называется формулой Друде.

Умножив  $\bar{\tau}$  на среднюю скорость  $\bar{v}$  электронов, получим среднюю длину свободного пробега электрона  $l$ . Формулу Друде можно поэтому переписать в виде

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \frac{l}{\bar{v}}.$$

Чем больше длина свободного пробега, тем больше  $\sigma$ .

Возвратимся теперь к кристаллическим проводникам. Казалось бы, металл можно рассматривать как плазму, состоящую из электронов проводимости и ионов, поэтому для коэффициента электропроводности металлов естественно пользоваться формулой  $\sigma = \frac{e^2 n}{m} \frac{l}{\bar{v}}$ . Физически этот вывод правилен, но при этом

возникает вопрос, что означают величины  $\bar{v}$  и  $l$  и как их определить. Здесь возникают осложнения. Дело в том, что в кристаллической решетке, как известно, нельзя ввести понятие импульса электрона, а можно ввести только понятие квазиимпульса  $\hbar\mathbf{k}$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор электрона, составляющие которого находятся в интервалах  $-\pi b_i \leq k_i \leq \pi b_i$  ( $b_i$  — основные периоды обратной решетки). Далее, электроны в металле нельзя рассматривать как обычный газ, о котором шла речь в примере с плазмой. Электроны в металле представляют собой вырожденный газ Ферми, подчиняющийся статистике Ферми — Дирака, а не обычной статистике Больцмана. По этой причине электроны в металле подчиняются принципу Паули. Наконец, ионы в металле расположены не хаотически, как ионы в плазме, а находятся в узлах кристаллической решетки.

Покажем, как определяется плотность тока в кристалле. Введем для этого функцию  $f(\mathbf{k})$  распределения электронов в зоне проводимости. Эта функция, будучи умноженной на  $d^3k = dk_x \times dk_y \times dk_z$ , дает число электронов в элементе объема  $d^3k$  пространства волновых векторов  $\mathbf{k}$  (и в единице обычного объема). Тогда, если  $\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$  — групповая скорость электронов, то плотность тока  $\mathbf{j}$  определяется как

$$\mathbf{j} = 2e \int \mathbf{v}_g f(\mathbf{k}) d^3k$$

(множителем 2 учитывается спин электрона). Эта формула показывает, что для нахождения плотности тока необходимо сначала найти функцию распределения электронов  $f(\mathbf{k})$ .

Функция распределения электронов изменяется под влиянием приложенного электрического поля, а также под влиянием различных процессов, испытываемых электронами. Эти процессы сводятся к взаимодействию электронов с кристаллической решеткой и к рассеянию электронов различными примесными атомами, неминуемо содержащимися в решетке. Вследствие этих процессов одни электроны уходят из элемента объема  $d^3k$  волновых векторов, а другие входят в этот объем. Общие изменения числа электронов в единичном объеме  $\mathbf{k}$ -пространства в единицу времени называют интегралом столкновений и обозначают

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^{\text{coll}}$ . В стационарном состоянии эта величина должна равняться изменению функции распределения, обусловленному электрическим полем. Под влиянием приложенного поля изменяется волновой вектор электрона, т. е. квазиимпульс, причем по такому же закону, как если бы это был не квазиимпульс, а обычный импульс:

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}.$$

Отсюда следует, что изменение функции распределения под действием поля определяется формулой

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^E = \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \frac{df}{d\mathbf{k}}.$$

В стационарном случае при независимости функции распределения от времени и пространственных координат

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^E = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^{\text{coll}}.$$

Это уравнение называется кинетическим.

Интеграл столкновений должен учитывать все процессы, в которых участвуют электроны проводимости.

Проиллюстрируем структуру части интеграла столкновений, связанной с взаимодействием электрона с решеткой. Основными процессами этого взаимодействия являются испускание и поглощение фонона электроном. В этих процессах выполняется закон сохранения энергии

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}') \pm \hbar\omega_{\mathbf{f}},$$

где  $\hbar\omega_{\mathbf{f}}$  — энергия фонона с волновым вектором  $\mathbf{f}$  (знак плюс относится к испусканию фонона, а знак минус — к его поглощению),  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  — волновые векторы соответственно до и после процесса взаимодействия. Кроме того, выполняется соотношение

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{l} + 2\pi\mathbf{b}.$$

Здесь  $\mathbf{b}$  — произвольный вектор обратной решетки. Если бы здесь отсутствовал член с  $\mathbf{b}$ , то это соотношение представляло бы собой закон сохранения импульса для электрона и фонона. Поскольку речь идет о решетке, а не о свободном пространстве, то выполняется не закон сохранения импульса, а только это соотношение, которое может быть названо квазизаконом сохранения импульса. На этом основании величины  $\hbar\mathbf{k}$  и  $\hbar\mathbf{f}$  называются квазиимпульсами (векторы  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{f}$  находятся в пределах одной элементарной ячейки обратной решетки).

Если  $N_{\mathbf{f}}$  обозначает число фононов с волновым вектором  $\mathbf{f}$ , то часть интеграла столкновений, обусловленная испусканием и поглощением фонона, определяется формулой

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ph}^{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{f}} \omega(\mathbf{k}', \mathbf{k}, \mathbf{f}) \{f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})] (N_{\mathbf{f}} + 1) - f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] N_{\mathbf{f}}\},$$

где  $\omega(\mathbf{k}', \mathbf{k}, \mathbf{f})$  — вероятность соответствующего процесса. Видим, что сюда входит комбинация величин  $f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})]$ . Эта комбинация очень характерна. Так как она определяет число переходов  $\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}$  (в секунду), то она содержит множитель  $1 - f(\mathbf{k})$ , учитывающий принцип Паули:  $1 - f(\mathbf{k})$  определяет число свободных мест в состоянии  $\mathbf{k}$ ; множитель  $N_{\mathbf{f}} + 1$  входит потому, что вероятность испускания фонона пропорциональна не  $N_{\mathbf{f}}$ , а  $N_{\mathbf{f}} + 1$  (аналогичная ситуация возникнет в 9.1 при выводе распределения Планка).

Не будем решать кинетическое уравнение, а заметим лишь, что только после его решения может быть найдена плотность тока и, строго говоря, получена формула Друде. Ограничимся здесь только тем, что приведем некоторые окончательные результаты.

Если рассмотреть сначала гипотетический идеализированный кристаллический металл, который обладает абсолютно правильной периодической решеткой с неподвижными ионами (не совершающими тепловых колебаний) и не содержит никаких примесей, то движение электронов в нем будет происходить беспрепятственно, и длина их свободного пробега будет равна бесконечности. Другими словами, коэффициент электропроводности такого идеального кристалла, представляющего собой гигантскую молекулу, будет равен бесконечности, а сопротивление равно нулю.

Конечное значение коэффициента электропроводности всегда связано с неидеальностью кристаллической решетки, ее колебаниями и наличием примесей.

В области низких температур (малых по сравнению с температурой Дебая) главную роль играет взаимодействие электронов с примесными атомами. Длина свободного пробега электронов при этом обратно пропорциональна относительной концентрации примесных атомов. Она не зависит от температуры кристалла. Удельное сопротивление металла обратно пропорционально длине свободного пробега. При низких температурах оно определяется в основном примесными атомами и не зависит от температуры.

Длина свободного пробега электрона, обусловленного взаимодействием его с колебаниями решетки в области низких температур (малых по сравнению с температурой Дебая), обратно пропорциональна пятой степени температуры, т. е. очень велика, поэтому это взаимодействие при низких температурах не оказывает существенного влияния на сопротивление металла, которое определяется в основном рассеянием электронов примесными атомами. Вклад в сопротивление металлов, обусловленный колебаниями решетки, пропорционален  $(T/T_D)^5$ .

При высоких температурах ( $T \gg T_D$ ) взаимодействие электронов с колебаниями решетки оказывается решающим. Длина свободного пробега электрона в этих условиях обратно пропорциональна  $T$ , а вклад в сопротивление, обусловленный взаимодействием электронов с решеткой, пропорционален  $T/T_D$ . Зависимость удельного сопротивления металла от температуры показана на рис. 8.15.

Итак, удельное сопротивление металлов непрерывно уменьшается с понижением температуры, а если бы кристаллическая решетка была идеальной (т. е. не содержала примесей и дефектов), то сопротивление обращалось бы в нуль при 0 К. Однако такое изменение удельного сопротивления характерно далеко не для всех металлов. У ряда металлов (например, свинца, ртути, олова) удельное сопротивление, уменьшаясь с понижением температуры, при некоторой, характерной для каждого металла, температуре внезапно, скачком обращается в нуль и остается таким вплоть до температуры 0 К (рис. 8.16). Такие металлы называются сверхпроводниками, а само явление — сверхпроводимостью. Сверхпроводимость наблюдается у 27 металлов и более чем у тысячи металлических соединений и сплавов. Температура  $T_c$ , при которой она наступает (ее называют критической), изменяется у известных сверхпроводников от 0,01 до 20 К. Наиболее низкую (0 К) критическую температуру имеет вольфрам, а затем цинк (0,85 К), алюминий (1,2 К), свинец (7,2 К), ртуть (4,15 К), ниобий (9,4 К), соединения  $Ti_3Sn$  (5,8 К) и  $Nb_3Sn$  (18,0 К).

При  $T > T_c$  сверхпроводящие металлы обладают электрическим сопротивлением, которое изменяется с температурой, так же, как и у обычных, или нормальных металлов. При критической температуре сопротивление скачком обращается в нуль. Поэтому естественно предполагать, что отсутствие сопротивления есть проявление некоторого нового металлического состояния — сверхпроводящего, отличающегося от нормального. И действительно, нормальное и сверхпроводящее состояния представляют собой две различные фазы металла, при понижении же температуры в точке  $T = T_c$  происходит фазовый переход из нормальной фазы в сверхпроводящую. Этот переход не связан, однако,

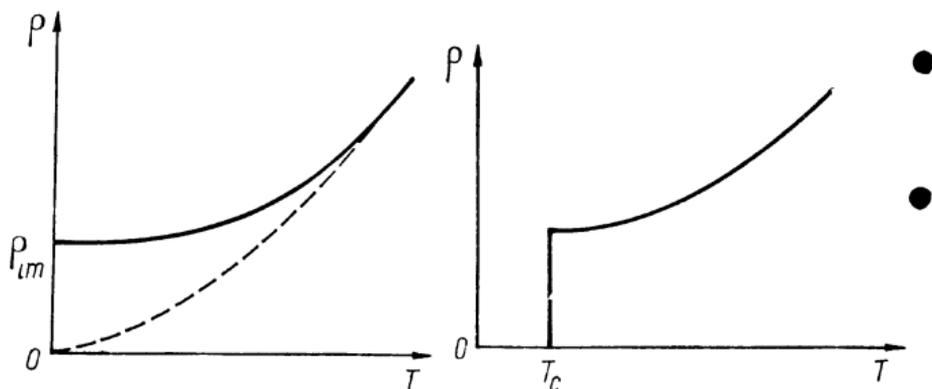


Рис. 8.15. Изменения удельного сопротивления металла  $\rho$  с температурой  $T$  ( $\rho_{lm}$  — удельное сопротивление при низких температурах, обусловленное примесными атомами). Штрихами показаны изменения  $\rho$  для идеальной решетки без примесей и дефектов.

Рис. 8.16. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  для сверхпроводящего металла ( $T_c$  — критическая температура, при которой возникает явление сверхпроводимости).

с изменением кристаллической структуры и не сопровождается ни выделением, ни поглощением теплоты. Это значит, что переход из нормальной фазы в сверхпроводящую не есть переход первого рода. Он представляет собой фазовый переход второго рода, при котором не происходит скачок внутренней энергии, а скачок испытывает теплоемкость, причем теплоемкость электронная. Для нормального металла электронная теплоемкость (обозначим ее  $C_n$ ) изменяется с температурой линейно, в сверхпроводящей фазе электронная теплоемкость (обозначим ее  $C_s$ ) изменяется с температурой экспоненциально:  $C_s \sim ke^{-\Delta_s/kT}$ , где величина  $\Delta_s = 1,75kT_c$  пропорциональна критической температуре. При критической температуре (ее называют также температурой сверхпроводящего перехода) возникает скачок теплоемкости, как это показано на рис. 8.17.

Рассмотрим, чем отличаются одна от другой нормальная и сверхпроводящая металлические фазы. Отличие заключается в том, что в сверхпроводящей фазе некоторая доля электронов проводимости как бы сконденсирована в сверхтекучую жидкость, которая как единое целое может двигаться через кристалл. Движение это происходит беспрепятственно, т. е. без трения, и именно по этой причине в сверхпроводящей фазе отсутствует элек-

трическое сопротивление. Это значит, что электрический ток в сверхпроводнике может течь, не затухая, сколь угодно долго без какого-либо внешнего источника ЭДС. При температуре 0 К все электроны проводимости входят в состав сверхтекучей жидкости, с ростом температуры их доля уменьшается и, наконец, при критической температуре обращается в нуль.

Объясним теперь причину, по которой возникает сверхтекучая электронная жидкость. Двигаясь в периодическом поле кристаллической решетки, электроны согласно закону Кулона отталкиваются один от другого. Но помимо отталкивания между электронами действуют еще и специфические силы притяжения. Дело в том, что электрон, сталкиваясь с ионами, может либо возбуждать, либо поглощать колебания решетки — фононы. Предположим, что из двух электронов один испускает фонон, а другой поглощает его. Такой обмен фононами связывает электроны, в результате чего возникает некоторое взаимодействие, приводящее к притяжению между электронами.

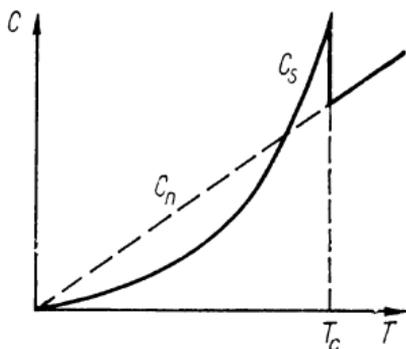


Рис. 8.17. Зависимость электронной теплоемкости металла  $C$  от температуры  $T$  ( $C_n$  — теплоемкость нормального металла,  $C_s$  — теплоемкость в сверхпроводящей фазе).

Таким образом, наряду с кулоновским отталкиванием между электронами проводимости существует еще и притяжение, обусловленное обменом фононами.

Выясним теперь, какие силы — отталкивания или притяжения — больше. Если силы притяжения превосходят силы отталкивания, причем как угодно мало, то возникает замечательное явление — образуется связанное состояние двух электронов — нечто подобное двухэлектронной молекуле. Такое образование является, однако, следствием не только превалирования сил притяжения над силами отталкивания, но еще и того в высшей степени важного обстоятельства, что электроны подчиняются статистике Ферми — Дирака.

Говорить о связанной двухэлектронной молекуле можно, впрочем, лишь условно. Дело в том, что размеры такой связанной пары электронов очень велики, в  $10^2$ — $10^4$  раз больше постоянной решетки. Поэтому размеры пары оказываются во много раз больше среднего расстояния между парами. Тем не менее существует сильная корреляция между состояниями электронов внутри пары, и мы можем исходить из представления о связанных электронных парах. Эти пары и образуют сверхтекучую электронную жидкость. Все они находятся в одинаковом состоянии и движутся через кристалл как единое целое. Изменить это состояние, т. е. возбудить это единое целое, не так легко, потому что для этого нужно разорвать по крайней мере одну пару, т. е. нужно затратить энергию, равную энергии связи пары. Эта энергия в точности равна  $2\Delta_s$ . Поэтому до тех пор, пока возмущающие воздействия не приносят энергии, равной или большей  $2\Delta_s$ , состояние сверхпроводящей жидкости неизменно и устойчиво и она ведет себя как сверхтекучая жидкость, двигающаяся

без трения. Ее электрическое сопротивление, как уже отмечалось, равно нулю.

При температуре 0 К все электроны проводимости спарены, т. е. весь электронный газ входит в состав сверхтекучей жидкости. При конечной температуре всегда есть конечная вероятность (пропорциональная  $e^{-2\Delta_s/kT}$ ) того, что пара будет разрушена на отдельные электроны. Такие не связанные попарно электроны образуют нормальный электронный газ, точнее, нормальную электронную жидкость, движущуюся по кристаллу обычным образом, т. е. с трением. С повышением температуры уменьшается количество сверхтекучей и увеличивается количество нормальной электронной жидкости. При  $T = T_c$  количество сверхтекучей жидкости обращается в нуль и все электроны становятся нормальными.

### 9.1. ИЗЛУЧЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ ФОТОНА АТОМОМ

Уже не раз отмечалось, что если атом находится в возбужденном состоянии, то он может перейти в основное состояние или в другое возбужденное состояние с меньшей энергией, чем у исходного, и при этом будет излучен фотон с энергией

$$\hbar\omega_{i \rightarrow f} = E_i - E_f,$$

где  $E_i$  и  $E_f$  обозначают энергии атома в начальном ( $i$ ) и конечном ( $f$ ) состояниях. Напротив, если на атом в состоянии  $f$  падает фотон с энергией  $\hbar\omega_{i \rightarrow f}$ , то атом может перейти в состояние  $i$  с энергией  $E_i = E_f + \hbar\omega_{i \rightarrow f}$ , и фотон при этом будет поглощен атомом. Эти соотношения выражают закон сохранения энергии при испускании и поглощении фотона. Они позволили Бору объяснить дискретность атомных спектров и стабильность атома.

Оба процесса — испускание и поглощение фотона — подчиняются квантовым закономерностям и характеризуются определенными вероятностями. Покажем, как найти эту вероятность в случае дипольного излучения.

Напомним предварительно, что векторный потенциал  $\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$ , создаваемый системой заряженных частиц в точке  $\mathbf{R}$  в момент времени  $t$ , вдали от системы определяется формулой

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{cR} \int \mathbf{j}\left(\mathbf{r}, t - \frac{1}{c}|\mathbf{R} - \mathbf{r}|\right) dV,$$

где  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  — плотность тока в точке  $\mathbf{r}$  и интегрирование производится по всему объему, занимаемому системой; временным аргументом в токе является не  $t$ , а  $t - \frac{1}{c}|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$ , вследствие чего учитывается эффект запаздывания. В дипольном приближении, которое здесь рассмотрим, длина волны излучения  $\lambda$  значительно больше размеров системы  $a$ , т. е.  $\lambda \gg a$ , и время запаздывания  $\frac{1}{c}|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$  сводится к  $\frac{1}{c}R$ , так что определение  $\mathbf{A}$  сводится к вычислению  $\int \mathbf{j}(\mathbf{r}, t') dV$ , где  $t' = t - R/c$ .

Определив  $\mathbf{A}$ , можно найти магнитное поле

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$$

и вектор Пойнтинга

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} |\mathbf{H}|^2 \mathbf{n},$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор в направлении излучения. Полная интенсивность излучения

$$I = \int SR^2 d\omega.$$

Здесь  $d\omega$  — элемент телесного угла в направлении  $\mathbf{n}$ .

Основной вопрос, который теперь возникает, состоит в том, как сочетать закономерности классической электродинамики с квантовой механикой. В полной мере эта проблема относится к компетенции специальной дисциплины — квантовой электродинамики, но в рассматриваемой нами задаче о дипольном излучении вопрос может быть просто решен, если воспользоваться известной нам формулой для плотности потока вероятности

$$\mathbf{s} = \frac{1}{2m} (\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*),$$

где  $\psi$  — волновая функция частицы (электрона),  $\hat{\mathbf{p}}$  — оператор ее импульса,  $\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$  (см. 5.2). Идея использования этой формулы состоит в том, что если умножить плотность потока вероятности  $\mathbf{s}$  на заряд частицы  $e$ , то получим плотность электрического тока  $\mathbf{j}$ , входящую в классическую формулу для векторного потенциала:

$$\mathbf{j} = e\mathbf{s}.$$

Такой подход к изучению излучения называется принципом соответствия.

Векторный потенциал  $\mathbf{A}$  и плотность тока  $\mathbf{j}$  должны, очевидно, в задаче об излучении быть функциями времени. Поэтому и волновая функция  $\psi$  частицы должна быть функцией времени. Но если взять в качестве  $\psi$  волновую функцию какого-либо стационарного состояния с определенной энергией  $E$ :

$$\psi = \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et},$$

то плотность потока вероятности, а следовательно, и плотность тока не будут зависеть от времени. Это значит, что в стационарном состоянии никакого излучения не может быть. По этой причине следует в качестве функции  $\psi$  взять суперпозицию волновых функций, соответствующих различным стационарным состояниям. В простейшем случае достаточно рассмотреть суперпозицию состояний 1 и 2 с энергиями  $E_1, E_2$ :

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} + \psi_2(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t}.$$

Подставим теперь это выражение в формулу для  $\mathbf{s}$  и отбросим члены, не содержащие времени:

$$\mathbf{s} = \frac{1}{2m} [e^{i\omega_{12}t} \psi_1^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \psi_2(\mathbf{r}) - e^{-i\omega_{12}t} \psi_2^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \psi_1(\mathbf{r})] + \mathbf{c}.$$

Здесь  $\omega_{12} = \frac{1}{\hbar} (E_1 - E_2)$ ,  $\mathbf{c}, \mathbf{c}^*$  — комплексно-сопряженная величина.

Это выражение, будучи умноженным на заряд электрона  $e$ , должно быть подставлено вместо плотности тока  $\mathbf{j}$  в объемный интеграл,

входящий в классическую формулу для векторного потенциала. В результате получим

$$A(R, t) = \frac{1}{cR} \frac{e}{m} P,$$

где

$$P = e^{i\omega_{12}t'} p_{12} + e^{-i\omega_{1,2}t'} p_{21},$$

$p_{12}$  — матричный элемент оператора импульса:

$$p_{12} = \int \psi_1^* \hat{p} \psi_2 dV.$$

Этой формуле можно придать вид, более близкий к классической формуле для векторного потенциала в случае дипольного излучения. С этой целью напомним, что связь между оператором импульса  $\hat{p}$  и оператором скорости  $\hat{v}$  имеет вид

$$\hat{p} = mv = m\hat{v}.$$

Отсюда вытекает следующее соотношение между матричными элементами импульса  $\hat{p}$  и радиуса-вектора  $r$ :

$$p_{12} = im\omega_{12} r_{12}.$$

Используя это соотношение, можно представить векторный потенциал в виде

$$A(R, t) = \frac{\dot{d}_{12}(t')}{cR},$$

где

$$d_{12}(t') = e(e^{i\omega_{12}t'} r_{12} + e^{-i\omega_{12}t'} r_{12}^*).$$

Эта формула аналогична известной формуле классической электродинамики для векторного потенциала в случае дипольного излучения:

$$A(R, t) = \frac{\dot{d}(t')}{cR}.$$

Здесь  $d(t')$  — дипольный момент, равный в рассматриваемой задаче дипольному моменту одного электрона  $d$ :  $d(t') = er(t)$ .

Видим, что для получения квантовоэлектродинамической формулы для векторного потенциала следует заменить дипольный момент  $d$  в классической формуле на сумму матричного элемента дипольного момента  $er_{12}$  и сопряженной с ним величины

$$d \rightarrow e(e^{i\omega_{12}t'} r_{12} + e^{-i\omega_{12}t'} r_{12}^*).$$

Матричный элемент радиуса-вектора  $e^{-i\omega_{21}t'} r_{12}$  изменяется во времени с частотой  $\omega_{21}$  (считаем, что  $\omega_{21} > 0$ ). Поэтому получаемое поле имеет частоту

$$\omega_{21} = \frac{1}{\hbar} (E_2 - E_1)$$

в полном соответствии с боровской теорией — энергия излучаемого фотона  $\hbar\omega_{21}$  равна разности энергий электрона  $E_2$  и  $E_1$  в начальном и конечном состояниях.

Интенсивность дипольного излучения в классической электродинамике определяется известной формулой

$$I = \frac{2}{3} \frac{\overline{\dot{\mathbf{d}}^2}}{c^3},$$

где черта означает усреднение по времени. Чтобы получить соответствующую квантовоэлектродинамическую формулу, необходимо в этой формуле заменить  $\mathbf{d}$  на  $\mathbf{d} + \text{с.с.}$  В результате получим

$$\overline{\dot{\mathbf{d}}^2} \rightarrow e^2 \omega_{21}^4 2 |\mathbf{r}_{21}|^2,$$

откуда

$$I = \frac{4}{3} \frac{e^2}{c^3} |\mathbf{r}_{21}|^2 \omega_{21}^4.$$

Разделив  $I$  на  $\hbar\omega_{21}$ , получим вероятность (отнесенную к единице времени) излучения фотона

$$\omega_{2 \rightarrow 1} = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar c^3} |\mathbf{r}_{21}|^2 \omega_{21}^3.$$

Такой же будет и вероятность поглощения фотона при переходе  $1 \rightarrow 2$ .

Квадрат модуля матричного элемента  $|\mathbf{r}_{12}|^2$  по порядку величины равен  $a^2$  ( $a$  — размеры атома). Поэтому

$$\omega_{21} \sim \frac{e^2}{\hbar c} \left( \frac{a}{\lambda} \right)^2 \omega.$$

Эта формула показывает, что для рентгеновских лучей (когда  $\lambda$  не намного превосходит  $a$ ) вероятность излучения на одном периоде волны (т. е. величина  $\omega_{21}T$ ) составляет  $\sim 10^{-2}$ ; для видимого света она равна  $10^{-10} - 10^{-11}$ .

Полученная формула для вероятности излучения фотона относится к тому случаю, когда фотон излучается изолированным атомом, т. е. атомом в отсутствие фотонов. Если же атом находится в поле фотонов частотой  $\omega = \omega_{2 \rightarrow 1}$ , то вероятность излучения фотона возрастает в  $n_\omega + 1$  раз, где  $n_\omega$  — число фотонов частотой  $\omega_{2 \rightarrow 1}$ . Этот замечательный эффект, открытый Эйнштейном, называется эффектом индуцированного излучения.

Если обозначить через  $\omega_\omega^+$  вероятность излучения атомом фотона в поле фотонов, то получим

$$\omega_\omega^+ = \omega_{2 \rightarrow 1} (n_\omega + 1), \quad \omega \equiv \omega_{21}.$$

Вероятность поглощения фотона в этих же условиях определяется формулой

$$\omega_\omega^- = \omega_{2 \rightarrow 1} n_\omega,$$

так что

$$\omega_\omega^+ = \omega_{2 \rightarrow 1} + \omega_\omega^-.$$

Первое слагаемое здесь называется вероятностью спонтанного излучения, а второе — вероятностью индуцированного излучения.

Видим, что

$$\frac{\omega_{\omega}^{+}}{\omega_{\omega}^{-}} = \frac{n_{\omega} + 1}{n_{\omega}}.$$

Это соотношение является, по существу, основой теории черного излучения, так как из него вытекает формула Планка. Действительно, рассмотрим газ атомов, могущих находиться в энергетических состояниях 1 и 2. Обозначим числа атомов в этих состояниях через  $N_1$  и  $N_2$ . Атомы будут испускать и поглощать фотоны с энергией  $\hbar\omega = E_2 - E_1$  ( $E_2 > E_1$ ). Число переходов  $2 \rightarrow 1$ , отнесенное к единице времени, будет, очевидно, равно  $N_2\omega_{\omega}^{+}$ , а число обратных переходов  $1 \rightarrow 2$  будет равно  $N_1\omega_{\omega}^{-}$ . В состоянии статистического равновесия обе величины должны быть равны:

$$\bar{N}_2 \omega_{\omega}^{+} = \bar{N}_1 \omega_{\omega}^{-},$$

где  $\bar{N}_1$  и  $\bar{N}_2$  — равновесные значения чисел атомов:

$$\bar{N}_2 = C e^{-\frac{E_2}{kT}}, \quad \bar{N}_1 = C e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

( $C$  — нормировочная константа,  $T$  — температура газа). Учитывая, что  $\omega_{\omega}^{+} / \omega_{\omega}^{-} = (n_{\omega} + 1) / n_{\omega}$ , отсюда получаем

$$\frac{n_{\omega} + 1}{n_{\omega}} = \frac{\bar{N}_1}{\bar{N}_2} = e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{\frac{\hbar\omega}{kT}},$$

откуда следует, что

$$n_{\omega} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Эта величина определяет число равновесных фотонов, т. е. число фотонов, находящихся в статистическом равновесии с газом атомов. Мы получили для этого числа распределение Планка, лежащее в основе теории черного излучения.

Отметим, что существование наряду со спонтанным индуцированного излучения лежит в основе работы генераторов и усилителей электромагнитных волн, создающих пучки волн большой интенсивности и когерентности. В этих устройствах отдельные атомы излучают фотоны не хаотически, а синфазно, что достигается вследствие эффекта индуцированного излучения.

Вероятность дипольного излучения определяется, как мы видели, матричным элементом радиуса-вектора электрона

$$r_{i \rightarrow f} = \int \psi_f^* r \psi_i dV,$$

где  $i$  и  $f$  обозначают теперь начальное и конечное состояния электрона. Если состояния  $i$  и  $f$  не вырождены, то они обладают определенными четностями  $P_i$  и  $P_f$ :

$$\psi_i(-r) = P_i \psi_i(r), \quad \psi_f(-r) = P_f \psi_f(r).$$

Так как в интеграл, определяющий  $\gamma_{i \rightarrow f}$ , входит помимо функций  $\psi_i$  и  $\psi_f$  еще множитель  $\gamma$ , то при замене  $\gamma \rightarrow -\gamma$  интеграл приобретает множитель  $-P_i P_f$ . Чтобы интеграл был отличным от нуля, этот множитель должен равняться единице, т. е.

$$P_f = -P_i.$$

Другими словами, при дипольном излучении изменяется четность состояния электрона.

Если в состояниях  $i$  и  $f$  момент имеет определенные значения  $l_i$  и  $l_f$ , то, как известно,

$$P_i = (-1)^{l_i}, \quad P_f = (-1)^{l_f}.$$

Так как  $P_f = -P_i$ , то при излучении фотона изменяется момент атома. Наименьшее изменение равно единице:

$$l_f = l_i - 1.$$

Изменение момента атома означает, что излучаемый фотон уносит с собой момент. Другими словами, фотон может обладать моментом.

Дипольный фотон обладает моментом, равным единице. Проекция момента фотона на его импульс может принимать только два значения:  $-1$ ,  $+1$ , нулевая же проекция невозможна.

Мы рассмотрели простейшее излучение — дипольное, но излучение может быть и квадрупольным, октупольным, магнитным дипольным и т. д. Соответственно этому могут быть и разные фотоны — дипольный, магнитный дипольный, квадрупольный, октупольный и т. д. Они обладают разными моментами и разными четностями.

Если излучающая система сводится к электрическому диполю, то соответствующий фотон обладает моментом  $L = 1$  и четностью  $P = -1$ . В случае квадрупольного излучения момент фотона  $L = 2$ , а четность  $P = 1$ . В случае магнитного дипольного излучения момент фотона  $L = 1$ , а четность  $P = 1$ . В общем случае электрического  $2^L$ -мультиполя момент фотона равен  $L$ , а четность  $P = (-1)^L$ ; для магнитного  $2^L$ -мультиполя момент фотона также равен  $L$ , а четность  $P = (-1)^{L+1}$ .

Во всех этих типах излучения длина волны  $\lambda$  считается большой по сравнению с размерами излучающей системы  $a$ , т. е.  $\lambda \gg a$ . Интенсивность, а следовательно, и вероятность разных типов излучения определяются при этом электрическими и магнитными моментами системы разных порядков, т. е. дипольным, квадрупольным, октупольным, магнитным дипольным и другими моментами.

Вероятность излучения  $2^L$ -мультиполя  $\omega_L$  пропорциональна  $\omega^{2L+1}$  и  $a^{2L}$ , т. е. она содержит малый множитель  $(a/\lambda)^{2L}$ ; вследствие этого вероятность сильно падает с ростом  $L$ .

При излучении фотона любого типа атомом (или ядром) выполняются законы сохранения момента количества движения и четности. Первый из них означает, что если  $J_1$  и  $J_2$  — моменты атома в начальном и конечном состояниях, а  $M_1$  и  $M_2$  — проек-

ции момента, то при излучении  $2^L$ -польного фотона выполняются соотношения

$$M_1 - M_2 = M, \quad |J_1 - J_2| \leq L \leq J_1 + J_2,$$

где  $L$  — момент количества движения фотона,  $M$  — его проекция.

Закон сохранения четности означает, что если  $P_1$  и  $P_2$  — четности атома в состояниях 1 и 2, то  $P_1 = P_2 P$ , где  $P$  — четность излученного фотона.

## 9.2. ТОРМОЗНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Излучение фотона может происходить не только при переходе атома из более высокого энергетического состояния в состояние с меньшей энергией, а также при столкновении заряженной частицы, например электрона, с другими частицами. Столкновение при этом имеет смысл не соприкосновения, а означает любой процесс взаимодействия. Например, при столкновении электрона с какой-либо частицей или системой частиц наряду с рассеянием электрона происходит излучение фотона. Такой процесс называется тормозным излучением. В частности, электрон излучает фотоны, двигаясь в кулоновском поле, создаваемом ядром (или ядром вместе с окружающими его атомными электронами). Вследствие этого электрон, двигаясь в веществе, теряет свою энергию. Эти потери называются радиационными.

Отметим, что наряду с радиационными потерями энергии электрона происходят потери энергии электрона на возбуждение и ионизацию атомов среды. Они называются ионизационными потерями.

Разъясним теперь, почему электрон должен обязательно взаимодействовать с другими частицами, чтобы излучить фотон. С этой целью обратимся к законам сохранения энергии и импульса, которые должны выполняться при излучении фотона.

Энергия свободного электрона  $E$  связана с его импульсом  $p$  соотношением

$$E = c \sqrt{m^2 c^2 + p^2},$$

а энергия фотона  $\varepsilon$  связана с его импульсом  $q$  соотношением

$$\varepsilon = \hbar \omega = cq.$$

Поэтому, если бы свободный электрон излучил фотон, то выполнялись бы законы сохранения

$$E_1 = E_2 + \varepsilon, \quad p_1 = p_2 + q,$$

где индексы 1 и 2 обозначают состояния электрона до и после излучения фотона. Этим соотношениям можно придать более компактный вид, если ввести четырехмерный вектор энергии-импульса электрона  $p \equiv \mathbf{p}, i \frac{E}{c}$  и четырехмерный вектор энергии импульса фотона  $q \equiv \mathbf{q}, i \frac{\varepsilon}{c}$ . Законы сохранения при излучении примут тогда вид

$$p_1 = p_2 + q.$$

Возведем это соотношение в квадрат и учтем, что  $p_1^2 = p_2^2 = -m^2c^2$ ,  $q^2 = 0$ . Получим тогда соотношение

$$0 = p_2q \equiv \mathbf{p}_2\mathbf{q} - \frac{E_2\mathbf{e}}{c^2} = |\mathbf{p}_2| |\mathbf{q}| \cos \vartheta - \frac{E_2\mathbf{e}}{c^2},$$

где  $\vartheta$  — угол между векторами  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{p}_2$ . Но это соотношение не может выполняться, так как  $E_2 > c |\mathbf{p}_2|$ . Отсюда следует, что свободный электрон, двигаясь в вакууме, не может излучать фотон. Для этого электрон должен обязательно взаимодействовать с посторонними телами.

Определим прежде всего энергию, излучаемую электроном при столкновении, предположив, что электрон движется с малой скоростью ( $v \ll c$ ), т. е. является нерелятивистским. В этом случае излучение будет дипольным и интенсивность его определяется известной формулой классической электродинамики

$$dI = \frac{1}{4\pi c^3} [\ddot{\mathbf{d}}\mathbf{n}]^2 do,$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор в направлении излучения,  $\mathbf{d}$  — дипольный момент для одного электрона:  $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ . Поэтому

$$dI = \frac{e^2}{4\pi c^3} [\ddot{\mathbf{r}}\mathbf{n}]^2 do.$$

Нас интересует спектральное распределение излучения, поэтому следует разложить  $\ddot{\mathbf{d}}$  в интеграл Фурье:

$$\ddot{\mathbf{d}} = \frac{1}{2\pi} \int \ddot{\mathbf{d}}_{\omega} e^{-i\omega t} d\omega,$$

подставить это выражение в формулу для  $dI$  и проинтегрировать  $dI$  по времени. Найдем тогда полную энергию  $dE$ , излученную в элемент телесного угла  $do$ :

$$dE = \int I dt = \int E_{\omega} d\omega do,$$

где  $E_{\omega}$  — спектральная плотность излучения:

$$dE_{\omega} = \frac{do}{2(2\pi)^2 c^3} |\ddot{\mathbf{d}}_{\omega} \mathbf{n}|^2.$$

Полученная формула для  $dE_{\omega}$  справедлива в дипольном приближении, когда  $v \ll c$  и энергия  $\hbar\omega$  излученного фотона мала по сравнению с энергией электрона, т. е. в области малых частот. В этом случае легко найти  $\mathbf{d}_{\omega}$ . Действительно, полагая

$\omega \rightarrow 0$  в выражении для фурье-компоненты  $\ddot{\mathbf{d}}_{\omega} = \int \ddot{\mathbf{d}}(t) \exp(i\omega t) dt$ , получаем

$$\ddot{\mathbf{d}}_{\omega} = \int \ddot{\mathbf{d}}(t) dt = \mathbf{d}_2 - \mathbf{d}_1,$$

где  $\mathbf{d}_1$  и  $\mathbf{d}_2$  — значения дипольного момента до и после излучения. Учитывая, что в нашем случае  $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ , окончательно получаем

$$dE_{\omega} = \frac{e^2}{2(2\pi)^2 c^3} [(v_2 - v_1) \mathbf{n}]^2 d\omega do \quad (\hbar\omega \ll E_{1,2}),$$

где  $v_1$ ,  $v_2$  и  $E_1$ ,  $E_2$  — значения скоростей и энергий электрона до и после излучения. Разделив это выражение на энергию фотона  $\hbar\omega$ , найдем вероятность  $d\omega_\gamma$  излучения фотона в направлении  $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$  в интервале телесных углов  $d\omega$  и в интервале частот  $(\omega, \omega + d\omega)$ :

$$d\omega_\gamma = \frac{e^2}{2(2\pi)^2 c^3 \hbar \omega} [\mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)]^2 d\omega d\omega.$$

Обратим внимание на то, что при  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2$  вероятность  $d\omega_\gamma$  обращается в нуль.

Теперь имеем возможность определить сечение тормозного излучения в нерелятивистском случае и в области малых частот. В этом случае процесс излучения не оказывает влияния на движение электрона. Другими словами, электрон рассеивается так, как если бы никакого излучения не происходило (само рассеяние необходимо для излучения, так как с ним связано наличие ускорения электрона и, следовательно, тот факт, что  $\mathbf{v}_2 \neq \mathbf{v}_1$ ), так что достаточно умножить формулу Резерфорда для сечения упругого рассеяния на вероятность излучения фотона  $d\omega_\gamma$ , чтобы получить сечение тормозного излучения  $d\sigma_r$ . Учитывая, что импульсы электрона  $\mathbf{p}_1$  и  $\mathbf{p}_2$  до и после рассеяния почти не отличаются по модулю и, следовательно,  $|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2| = 2p_1 \sin(\vartheta/2)$ , записываем формулу Резерфорда в виде

$$d\sigma = \frac{(2mZe^2)^2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^4} d\omega_2,$$

где  $d\omega_2$  — элемент телесного угла вектора  $\mathbf{p}_2$ . Таким образом, окончательно получаем

$$d\sigma_r = \frac{Z^2 e^6 d\omega d\omega d\omega_2}{2\pi^2 c (\hbar\omega)^3 (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^4} [\mathbf{q} \cdot (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)]^2$$

( $\mathbf{q}$  — импульс фотона).

Эта формула относится к нерелятивистской области. Что касается релятивистского случая, когда  $v_1 \sim c$ , то ограничимся тем, что приведем только некоторые результаты.

Спектр излучения, т. е. сечение  $d\sigma_r$ , проинтегрированное по углу рассеяния электрона и углу вылета фотона, в кулоновском поле ядра в ультрарелятивистской области ( $E_{1,2} \gg mc^2$ ) определяется формулой

$$d\sigma_r = 4Z^2 r_0^2 \alpha \left[ 1 + \left( 1 - \frac{\hbar\omega}{E_1} \right)^2 - \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{\hbar\omega}{E_1} \right) \right] \times \\ \times \left[ \ln \frac{2E_1}{mc^2} + \ln \left( \frac{E_1}{\hbar\omega} - 1 \right) - \frac{1}{2} \right] \frac{d\omega}{\omega},$$

где  $r_0 = e^2/mc^2$  — классический радиус электрона,  $\alpha = e^2/\hbar c \sim 1/137$  — постоянная, характеризующая интенсивность электромагнитного взаимодействия (ее называют постоянной тонкой структуры). Видим, что при фиксированном отношении  $\hbar\omega/E_1$  сечение тормозного излучения растет примерно как  $\ln [E_1/mc^2]$ .

Тормозное излучение используется, в частности, для получения фотонов в электронных усилителях; в этом случае  $E_1 = \text{const}$ , так что спектр тормозного излучения оказывается,

грубо говоря,  $d\omega/\omega$  (разумеется, согласно закону сохранения энергии обязательно  $\hbar\omega < (E_1 - mc^2)$ ).

Определив  $d\sigma_r$ , легко найти тормозные потери энергии электрона на единичном пути:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_r = N \int_0^{E_1 - mc^2} \hbar\omega \frac{d\sigma_r}{d\omega} d\omega$$

( $N$  — плотность ядер). Если записать эту величину в виде

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_r = NE_1\Phi_r,$$

то для  $\Phi_r$  в нерелятивистском ( $E_1/mc^2 - 1 \ll 1$ ) и ультрарелятивистском ( $E_1 \gg mc^2$ ) случаях получим следующие формулы:

$$\Phi_r = \frac{16}{3} Z^2 r_0^2 \alpha \left(\frac{E_1}{mc^2} - 1 \ll 1\right),$$

$$\Phi_r = 4Z^2 r_0^2 \alpha \left(\ln \frac{2E_1}{mc^2} - \frac{1}{3}\right) \left(\frac{E_1}{mc^2} \gg 1\right).$$

Видим, что в нерелятивистской области отношение излученной энергии к начальной не зависит от начальной энергии, а в ультрарелятивистской — логарифмически растет с энергией. Последний вывод, однако, правилен лишь в пренебрежении экранированием заряда ядра атомными электронами: при учете экранирования выражение в скобках должно быть заменено на  $\ln(183/Z^{1/3}) + 1/18$  и  $\Phi_r$  также не будет зависеть от энергии  $E_1$ .

Сравним теперь радиационные потери электрона с его ионизационными потерями. Если  $E_1 \gg mc^2$ , то ионизационные потери определяются формулой

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_i = 8\pi NZr_0^2 m_e c^2 \ln \frac{E_1}{\sqrt{\langle I \rangle} mc^2},$$

где  $\langle I \rangle$  — среднее значение потенциала ионизации атома. Таким образом, в ультрарелятивистском случае

$$\frac{(-dE/dx)_r}{(-dE/dx)_i} = \frac{ZE_1\alpha}{4\pi m_e c^2} \approx \frac{ZE_1}{1600 m_e c^2}.$$

Потери энергии электрона на ионизацию и излучение сравниваются при энергии электрона  $E_e \gg 800 \text{ МэВ}/Z$  (что составляет для свинца  $\sim 10 \text{ МэВ}$ , для меди  $\sim 25 \text{ МэВ}$  и для воздуха  $\sim 100 \text{ МэВ}$ ).

Выше установлено, что свободный электрон, двигаясь в вакууме, не может излучать фотоны. Это связано с тем, что в случае свободного электрона при излучении фотона не могут одновременно выполняться законы сохранения энергии и импульса. Иная ситуация возникает при равномерном движении электрона в среде, так как в этом случае возможно одновременное выполнение законов сохранения энергии и импульса, т. е. выполнение четырехмерного соотношения  $p_1 = p_2 + q$ , которое рассматривалось выше. Дело в том, что входящая в четырехмерный вектор энергии-импульса фотона энергия  $\epsilon = \hbar\omega$  связана с им-

пульсом фотона  $|q|$  не соотношением  $\varepsilon = c |q|$ , как в случае вакуума, а соотношением

$$\varepsilon = \frac{c}{N(\omega)} |q|,$$

где  $N(\omega)$  — показатель преломления среды при частоте  $\omega$  ( $N(\omega) > 1$ ).

Из законов сохранения в этом случае вытекает соотношение

$$q^2 + 2p_2q = 0.$$

Замечая, что

$$q^2 = q^2 - \frac{\varepsilon^2}{c^2} = q^2 \left(1 - \frac{1}{N^2}\right), \quad p_2q = p_2q - \frac{1}{c^2} E_2 \frac{c|q|}{N},$$

и учитывая, что  $p_2 = v_2 \frac{E_2}{c^2}$  ( $v_2$  — скорость электрона), получаем

$$|q| \left(1 - \frac{1}{N^2}\right) + 2 \frac{E_2}{c} \left(\frac{v_2}{c} \cos \vartheta - \frac{1}{N}\right) = 0,$$

где  $\vartheta$  — угол между  $p_2$  и  $q$ . Энергия фотона обычно значительно меньше энергии электрона, поэтому  $|q| \ll E_2/c$  и из полученного соотношения следует, что

$$\cos \vartheta = \frac{v_\phi}{v}.$$

Здесь  $v_\phi = \frac{c}{N(\omega)}$  — фазовая скорость волны и  $v \equiv v_2$ . Эта формула показывает, что если  $v > v_\phi$ , то фотон может излучаться, причем под строго определенным углом  $\vartheta$  к направлению движения электронов.

Таким образом, если электрон движется с постоянной скоростью в среде и эта скорость превосходит фазовую скорость волны, то электрон может излучить фотон. Это явление называется эффектом Вавилова — Черенкова.

Энергия, излучаемая электроном на единице длины пути, определяется формулой

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{e^2}{c^2} \int \left[1 - \frac{1}{\beta^2 N(\omega)}\right] \omega d\omega,$$

где  $\beta = \frac{v}{c}$ ,  $N(\omega)$  — показатель преломления, интегрирование производится по области частот, в которой  $\beta N > 1$ . Эта формула была получена Таммом и Франком.

Обратим внимание на то, что черенковские потери энергии частицы не зависят от ее массы в отличие от тормозных потерь, интенсивность которых падает с увеличением массы частицы. Существенно лишь наличие заряда.

Черенковское излучение можно интерпретировать как результат суперпозиции волн, непрерывно излучаемых частицей. Если при этом  $\omega \neq v \frac{q}{\hbar}$ , то энергия, теряемая частицей на одном полупериоде, будет в точности равна энергии, приобретаемой ею

на другом полупериоде волны, так что энергия от частицы к волне в среднем не будет передаваться. Если же  $\omega = v \frac{q}{\hbar}$ ,

т. е.  $\cos \vartheta = \frac{v_{\text{ф}}}{v}$ , то частица будет двигаться вместе с волной, находясь все время в точке с одинаковой фазой; в этом случае энергия будет непрерывно переходить от частицы к волне.

### 9.3. РАССЕЯНИЕ ФОТОНА ЭЛЕКТРОНОМ

Фотон, как известно, может излучаться и поглощаться электроном. Но кроме того, фотон может рассеиваться электроном, причем значения энергии фотона до и после рассеяния могут быть различными. Это явление называется эффектом Комптона.

Рассмотрим рассеяние фотона электроном в предположении, что электрон является свободным. В частности, такое рассмотрение законно, если энергия фотона значительно больше энергии связи электрона в атоме. В этом случае должны выполняться законы сохранения энергии и импульса:

$$E_1 + \varepsilon_1 = E_2 + \varepsilon_2, \quad \mathbf{p}_1 + \mathbf{q}_1 = \mathbf{p}_2 + \mathbf{q}_2,$$

где  $E_1, E_2$  и  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$  — энергии и импульсы электрона до и после рассеяния,  $\varepsilon_1$  и  $\mathbf{q}_1$  — энергия и импульс начального фотона (т. е. фотона до рассеяния),  $\varepsilon_2$  и  $\mathbf{q}_2$  — энергия и импульс конечного фотона (т. е. фотона после рассеяния). Энергия фотона, как известно, связана с его импульсом соотношением  $\varepsilon = c |\mathbf{q}|$ .

Чтобы выяснить следствия, вытекающие из этих законов, будем пользоваться, как и в предыдущем параграфе, четырехмерной формой законов сохранения, в которой импульс и энергия частицы объединяются в один четырехмерный вектор  $\rho$  с компонентами  $\mathbf{p}, i \frac{E}{c}$  в случае электрона и в четырехмерный вектор

$q$  с компонентами  $\mathbf{q}, i \frac{\varepsilon}{c}$  в случае фотона. Для двух четырехмерных векторов  $a(a, ia_0)$  и  $b(b, ib_0)$  определяется четырехмерное скалярное произведение

$$ab = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} - a_0 b_0,$$

в частности, квадрат четырехмерного вектора определяется как  $a^2 = \mathbf{a}^2 - a_0^2$ , так что  $p^2 = -m^2 c^2, q^2 = 0$ . Четырехмерная форма законов сохранения энергии и импульса в процессе рассеяния фотона электроном имеет вид

$$p_1 + q_1 = p_2 + q_2.$$

Возводя это соотношение в квадрат, получаем

$$p_1 q_1 = p_2 q_2.$$

Подставляя сюда  $p_2 = p_1 + q_1 - q_2$  и учитывая, что  $q_2^2 = 0$ , находим

$$p_1 q_1 = p_1 q_2 + q_1 q_2.$$

Легко вычислить входящие сюда четырехмерные скалярные произведения. Замечая, что

$$\mathbf{q}_1 = \frac{\mathbf{e}_1}{c} \mathbf{n}_1, \quad \mathbf{p}_1 = \frac{E_1}{c^2} \mathbf{v}_1,$$

где  $\mathbf{n}_1$  — единичный вектор в направлении  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{v}_1$  — скорость электрона в начальном состоянии, получаем

$$\rho_1 q_1 = \mathbf{p}_1 \mathbf{q}_1 - \frac{1}{c^2} E_1 \mathbf{e}_1 = \frac{E_1 \mathbf{e}_1}{c^2} \left( \frac{1}{c} \mathbf{v}_1 \mathbf{n}_1 - 1 \right).$$

Аналогично находим

$$\rho_1 q_2 = \frac{E_1 \mathbf{e}_2}{c^2} \left( \frac{1}{c} \mathbf{v}_1 \mathbf{n}_2 - 1 \right),$$

где  $\mathbf{n}_2$  — единичный вектор в направлении импульса рассеянного фотона  $\mathbf{q}_2$ . Наконец,

$$q_1 q_2 = \frac{\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2}{c^2} (\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2 - 1) = \frac{\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2}{c^2} (\cos \vartheta - 1).$$

Здесь  $\vartheta$  — угол рассеяния фотона, т. е. угол между векторами  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$ . Таким образом, приходим к соотношению

$$\mathbf{e}_1 \left( 1 - \frac{v_1}{c} \cos \vartheta_1 \right) = \mathbf{e}_2 \left( 1 - \frac{v_1}{c} \cos \vartheta_2 \right) + \frac{\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2}{E_1} (1 - \cos \vartheta),$$

где  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  — углы между импульсами первичного и рассеянного фотонов с начальным импульсом электрона.

Если электрон до рассеяния покоился, т. е.  $\mathbf{v}_1 = 0$ ,  $E_1 = mc^2$ , то полученная формула принимает вид

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2 + \frac{\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2}{mc^2} (1 - \cos \vartheta).$$

Отсюда следует, что

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{1 + \frac{\hbar \omega_1}{mc^2} (1 - \cos \vartheta)}.$$

Эту формулу называют формулой Комптона. Она связывает частоты рассеянного и падающего фотонов  $\omega_2$  и  $\omega_1$  с углом рассеяния фотона  $\vartheta$ .

Видим, что частота рассеянного фотона однозначно определяется при заданной частоте падающего фотона только углом рассеяния  $\vartheta$ , сам же угол рассеяния может быть любым.

Из формулы Комптона следует, что  $\omega_2 \leq \omega_1$ , причем равенство справедливо при  $\vartheta = 0$ . Это вполне естественно, так как если электрон первоначально покоился, то фотон может только передать ему (но не забрать) энергию.

В предельном случае малых энергий фотона ( $\hbar \omega_1 \ll mc^2$ ) частота фотона при рассеянии почти не изменяется. В предельном случае очень жестких фотонов ( $\hbar \omega_1 \gg mc^2$ ) частота рассеянного фотона определяется формулой

$$\omega_2 = \frac{mc^2}{\hbar (1 - \cos \vartheta)}$$

(предполагается, что  $v \neq 0$ ). Видим, что в этом случае частота рассеянного фотона перестает зависеть от частоты падающего фотона и определяется только (помимо угла рассеяния  $\vartheta$ ) величиной

$$\omega_c = \frac{mc^2}{\hbar},$$

называемой комptonовской частотой. Частоте  $\omega_c$  соответствует длина волны

$$\lambda_c = \frac{2\pi c}{\omega_c} = \frac{h}{mc},$$

равная  $2,4263 \cdot 10^{-10}$  см. Эта длина называется комptonовской длиной волны электрона.

Формула Комптона принимает очень простой вид, если выразить энергию фотона через соответствующую длину волны

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

Тогда получим

$$\lambda_2 = \lambda_1 + \lambda_c (1 - \cos \vartheta).$$

Длина волны при рассеянии всегда возрастает, если угол  $\vartheta$  отличен от нуля; увеличение длины волны при  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$  равно комptonовской длине волны  $\lambda_c$ .

Законы сохранения, как уже отмечалось, не определяют угол рассеяния фотона  $\vartheta$ ; он может быть произвольным. Но тем не менее эффект Комптона подчиняется определенным закономерностям, а именно статистическим закономерностям квантовой механики. Это значит, что существует определенная вероятность рассеяния фотона на тот или иной угол.

Вместо вероятности можно использовать понятие дифференциального сечения рассеяния. Оно определяется как отношение числа фотонов  $dN$ , рассеянных в интервале углов  $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ , к плотности потока падающих фотонов  $I$ , т. е. числу их, попадающих за 1 с на площадку, равную  $1 \text{ см}^2$  и перпендикулярную вектору  $q$ :

$$d\sigma = \frac{dN}{I}.$$

Дифференциальное сечение рассеяния легко найти в случае мягких фотонов, когда  $\hbar\omega \ll mc^2$  (или  $\lambda \gg \lambda_c$ ). В этом случае можно решить задачу, используя только классическую электродинамику, не обращаясь непосредственно к представлению о фотонах. Именно, достаточно определить интенсивность излучения электромагнитных волн электроном в том случае, когда оно возникает под влиянием падающей на электрон волны. Это излучение, по существу, и есть процесс рассеяния падающей на электрон волны.

Чтобы найти интенсивность рассеянного излучения, предположим, что на электрон (или другую заряженную частицу) падает плоская монохроматическая волна частотой  $\omega$ , электрическое поле которой имеет вид

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{kr} - \omega t),$$

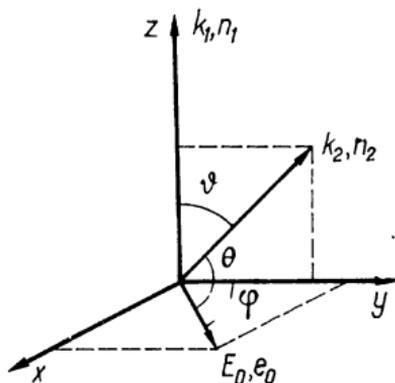
где  $E_0$  — амплитуда волны, перпендикулярная волновому вектору  $k$ . Под влиянием поля электрон будет двигаться. Если предположить, что  $\hbar\omega \ll mc^2$ , то энергия, приобретаемая электроном, будет мала, а следовательно, будет мала и скорость электрона. Поскольку длина волны считается большой ( $\lambda \gg \lambda_c$ ), то величиной  $kr$ , входящей в фазу волны, можно пренебречь. При малых скоростях электрона можно не учитывать действие магнитного поля волны и исходить, таким образом, из следующего уравнения движения электрона:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = eE_0 \cos \omega t.$$

Движущийся с ускорением электрон будет излучать электромагнитные волны, которые, как уже отмечалось, следует рассматривать как рассеянное излучение. Интенсивность излучения  $dI$  в телесном угле  $do$  вблизи направления  $\mathbf{n}$  определяется формулой

$$dI = \frac{1}{4\pi c^3} [\mathbf{n}\ddot{\mathbf{d}}]^2 do = \frac{\ddot{\mathbf{d}}^2}{4\pi c^3} \sin^2\theta do,$$

Рис. 9.1. Эффект Комптона ( $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  — волновые векторы падающего и рассеянного фотонов,  $E_0$  — амплитуда электрического поля падающей волны).



где  $\theta$  — угол между  $\ddot{\mathbf{d}}$  и  $\mathbf{n}$ . Так как  $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ , то  $\ddot{\mathbf{d}} = \frac{eE_0}{m} \cos \omega t$ . Подставляя это выражение в формулу для  $dI$  и производя усреднение по времени, получаем

$$dI = \frac{1}{8\pi c^3} \left( \frac{eE_0}{m} \right)^2 \sin^2 \theta do.$$

Для нахождения сечения рассеяния необходимо разделить  $dI$  на усредненное по времени значение вектора Пойнтинга для падающей волны  $S = \frac{c}{8\pi} E_0^2$ . В результате получим

$$d\sigma = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sin^2 \theta do.$$

Входящий сюда угол  $\theta$  (между  $\mathbf{n}$  и  $\ddot{\mathbf{d}}$ , т. е. между  $\mathbf{n}$  и  $E_0$ ) можно выразить через угол рассеяния  $\vartheta$  (угол между волновыми векторами  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  падающего и рассеянного фотонов). Как видно из рис. 9.1,

$$\cos \theta = \mathbf{n}_2 \mathbf{e}_0 = (\mathbf{n}_2 \mathbf{j}) \cos \varphi = \sin \vartheta \cos \varphi$$

( $\mathbf{i}$  и  $\mathbf{j}$  — орты в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{k}_1$ ,  $\varphi$  — угол между  $E_0$  и осью  $y$ ). Поэтому

$$\sin^2 \theta = 1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi.$$

Если падающее излучение не поляризовано, то это выражение следует усреднить по углу  $\vartheta$ . Тогда получим

$$\overline{\sin^2 \theta} = 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta.$$

В этом случае дифференциальное сечение рассеяния определяется формулой

$$d\sigma = \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 (2 - \sin^2 \vartheta) d\vartheta,$$

в которую явно входит угол рассеяния  $\vartheta$ .

Проинтегрировав это выражение по телесному углу, получим интегральное сечение рассеяния. Учитывая, что среднее значение  $\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}$  и, следовательно, среднее значение  $\overline{\sin^2 \vartheta} = \frac{2}{3}$ , находим

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2,$$

где  $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$  — классический радиус электрона. Эта формула называется формулой Томсона. Численное значение сечения  $\sigma = 0,66 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ .

Нами определено дифференциальное и полное сечение комптоновского рассеяния в случае малых частот ( $\hbar\omega \ll mc^2$ ) в предположении, что электрон является свободным. В этом случае сечение рассеяния не зависит от частоты  $\omega$ . Но если энергия фотона  $\hbar\omega$  становится сравнимой с энергией связи электрона в атоме, то электрон нельзя уже рассматривать как свободную частицу. В этом случае сечение рассеяния фотона зависит от его частоты даже в области малых частот.

Чтобы установить характер рассеяния фотона связанным электроном, рассмотрим простейшую классическую модель связанного электрона — классический осциллятор. Если на осциллятор падает электромагнитная волна, то осциллятор совершает вынужденные колебания. Предполагая по-прежнему, что энергия падающего фотона мала ( $\hbar\omega \ll mc^2$ ), а длина волны велика, можно учитывать только действие электрического поля волны и считать, что оно зависит только от времени. Движение осциллятора в этом случае описывается уравнением

$$\ddot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = \frac{e}{m} \mathbf{E}_0 \cos \omega t,$$

где  $\omega_0$  — собственная частота осциллятора. Вынужденное решение этого уравнения имеет вид

$$\mathbf{r} = \frac{e}{m} \frac{\mathbf{E}_0 \cos \omega t}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

Зная  $\mathbf{r}$ , можно найти дипольный момент  $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$  осциллятора и интенсивность дипольного излучения, которая, как легко видеть, только множителем  $(\omega^2/(\omega_0^2 - \omega^2))^2$  отличается от интенсивности излучения в случае свободного электрона. Поэтому

дифференциальное сечение рассеяния фотона осциллятором определяется формулой

$$d\sigma = \frac{1}{2} r_0^2 \left( \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \right)^2 (2 - \sin^2 \vartheta) d\omega.$$

Интегральное сечение

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \left( \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \right).$$

Сечение рассеяния обращается в бесконечность при резонансе, когда  $\omega = \omega_0$ . В этом случае формулы не применимы и для получения правильных формул следует учитывать затухание осциллятора. С учетом затухания уравнение движения осциллятора принимает вид

$$\ddot{\mathbf{r}} + \gamma \dot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = \frac{e}{m} \cos \omega t,$$

где  $\gamma$  — коэффициент затухания. Легко видеть, что в этом случае резонансный знаменатель  $\omega^2 - \omega_0^2$  следует заменить на  $\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega$ , так что сечение рассеяния становится таким:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}.$$

При резонансе сечение рассеяния

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \frac{\omega_0^2}{\gamma^2}.$$

Такая модель осциллятора для описания атомного электрона является очень грубой и приближенной. Дело в том, что, как известно, атом подчиняется не классической, а квантовой механике, поэтому истинное сечение рассеяния фотона атомом существенно отличается от сечения рассеяния фотона классическим осциллятором. Важно, что в процессе рассеяния атом может перейти из одного энергетического состояния в другое. Поэтому частота рассеянной волны может отличаться от частоты падающей волны. Если частоты этих волн  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , то общая формула для дифференциального сечения рассеяния в интервале телесного угла  $d\omega_2$  имеет вид

$$d\sigma = \omega_1 \omega_2^3 d\omega_2 \left| \sum_s \left[ \frac{(\mathbf{e}_2 \mathbf{d})_{2s} (\mathbf{e}_1 \mathbf{d})_{s1}}{E_1 - E_s + \hbar \omega_1} + \frac{(\mathbf{e}_1 \mathbf{d})_{2s} (\mathbf{e}_2 \mathbf{d})_{s1}}{E_1 - E_s - \hbar \omega_2} \right] \right|^2,$$

где  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  — векторы поляризации обеих волн,  $(\mathbf{e} \mathbf{d})_{ij}$  — матричные элементы скалярного произведения векторов  $\mathbf{d}$  и  $\mathbf{e}$ ,  $E_1$  и  $E_2$  — энергии атома до и после рассеяния, связанные законом сохранения энергии  $E_1 + \hbar \omega_1 = E_2 + \hbar \omega_2$ , суммирование производится по всем промежуточным состояниям  $s$  атома с энергией  $E_s$ .

При  $\omega_1 = \omega_2$  (случай когерентного рассеяния) сечение рассеяния пропорционально  $\omega^4$ , так же, как и в классической теории.

Возвратимся теперь к эффекту Комптона при произвольных энергиях фотона. Формула для дипольного излучения при этом уже неприменима; более того, исследование эффекта Комптона

при произвольном  $\hbar\omega$  вообще невозможно в рамках классической физики, т. е. с использованием только механики Ньютона и электродинамики Максвелла. Дело в том, что если энергия фотона сравнима или превосходит энергию покоя электрона, то последний при столкновении с фотоном может приобретать значительную энергию, а так как распределение рассеянных фотонов по направлениям (а следовательно, и по энергиям) подчиняется статистическим закономерностям, то таким же закономерностям будет подчиняться и электрон после рассеяния. Ста-

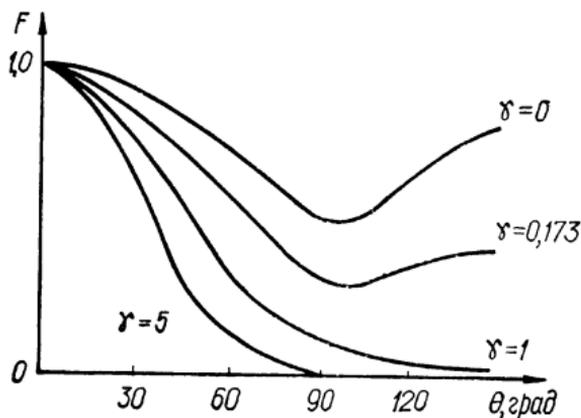
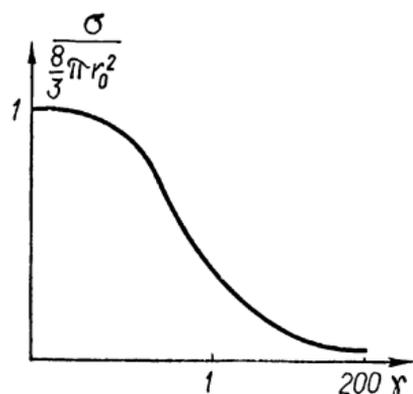


Рис. 9.2. Угловое распределение рассеянных фотонов в эффекте Комптона ( $r_0$  — классический радиус электрона,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты падающего и рассеянного фотонов) для различных значений параметра  $\gamma = \frac{\hbar\omega_1}{mc^2}$ .

тистические же закономерности в поведении электрона выходят за рамки классической физики и составляют, как известно, предмет квантовой механики. Определение сечения рассеяния фотона электроном при  $\hbar\omega \geq mc^2$  возможно только в квантовой электродинамике с учетом требований релятивистской теории. Приведем здесь некоторые результаты теории эффекта Комптона.

Дифференциальное сечение рассеяния (в случае неполяризованных частиц) определяется формулой

$$d\sigma = \frac{1}{2} r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_2} - \sin^2 \vartheta\right) d\vartheta,$$



где  $\vartheta$  — по-прежнему угол рассеяния фотона (угол между  $k_2$  и  $k_1$ ),  $d\vartheta$  — элемент телесного угла вектора  $k_2$  (электрон до рассеяния предполагается покоящимся).

Как видно, частота рассеянного фотона является однознач-

Рис. 9.3. Зависимость полного сечения  $\sigma$  эффекта Комптона от параметра  $\gamma = \hbar\omega_2/mc^2$ .

ной функцией  $\vartheta$ ; подставив в эту формулу найденную зависимость  $\omega_2(\vartheta)$ , получим угловое распределение рассеянных фотонов. Величина  $d\sigma/d\vartheta$  как функция угла  $\vartheta$  и параметра  $\gamma = \hbar\omega_1/mc^2$  представлена на рис. 9.2 (по оси ординат отложена величина

$$F = \frac{d\sigma}{d\vartheta} \frac{1}{r_0^2} \frac{\omega_2}{\omega_1}.$$

Если проинтегрировать дифференциальное сечение по углам, то получим полное сечение  $\sigma$  эффекта Комптона (рис. 9.3). Приведем формулы для  $\sigma$  в ультрарелятивистском ( $\hbar\omega_1 \gg mc^2$ ) и в нерелятивистском ( $\hbar\omega_1 \ll mc^2$ ) случаях:

$$\sigma = \pi r_0^2 \frac{mc^2}{\hbar\omega_1} \left( \ln \frac{2\hbar\omega_1}{\mu c^2} + \frac{1}{2} \right) (\hbar\omega_1 \gg mc^2),$$

$$\sigma = \frac{8}{3} \pi r_0^2 \left( 1 - 2 \frac{\hbar\omega_1}{mc^2} \right) (\hbar\omega_1 \ll mc^2)$$

(последняя формула представляет собой формулу Томсона и первую поправку к ней по параметру  $\gamma$ ).

#### 9.4. ФОТОЭФФЕКТ

Если энергия фотона  $\hbar\omega$  превосходит энергию связи электрона в атоме, т. е. энергию ионизации атома  $I$ , то фотон может быть поглощен атомом, а атомный электрон покинет атом, обладая кинетической энергией  $T = \hbar\omega - I$ . Это явление называется фотоэффектом (точнее, атомным фотоэффектом).

Электроны в атоме расположены в различных оболочках, каждой из которых соответствует своя энергия связи. Самую внутреннюю оболочку называют  $K$ -оболочкой; на ней находятся два электрона с энергией связи, приближенно равной  $RZ^2$ , где  $R = 13,6 \text{ эВ}$  — постоянная Ридберга,  $Z$  — атомный номер. Затем идут  $L$ - и  $M$ -оболочки с меньшими энергиями связи, равными  $\frac{1}{4} R(Z-5)$  и  $\frac{1}{9} R(Z-13)$ . Наименьшей энергией связи обладают электроны на оптических орбитах, поэтому для их отрыва необходима наименьшая энергия фотона.

С ростом энергии в поглощении фотонов начинают участвовать электроны из все более глубоких оболочек. Когда энергия фотона достигает значения энергии связи электрона в какой-либо оболочке, происходит резкое увеличение числа поглощаемых фотонов. Схематическая зависимость числа  $N$  поглощенных фотонов от частоты  $\omega$  показана на рис. 9.4. Точку, в которой поглощение испытывает скачок, обусловленный выбиванием  $K$ -электронов, называют краем  $K$ -полосы поглощения. Соответствующая частота равна  $\omega_K = I_K/\hbar$ , где  $I_K$  — энергия связи  $K$ -электрона.

Фотоэффект (подобно любому квантовомеханическому эффекту) характеризуется эффективным сечением, определяемым как отношение числа выбитых за 1 с электронов к плотности потока падающих фотонов. Для  $K$ -электронов сечение фотоэффекта определяется формулой

$$\sigma_K = \frac{128\pi e^2 \omega_K^2}{3m\omega^4} \exp\{-4\xi \operatorname{arccotg} \xi\} (1 - \exp(-2\pi\xi))^{-1},$$

где  $\xi = \omega_K^{1/2} (\omega - \omega_K)^{-1/2}$  и принята система единиц, в которой  $\hbar = c = 1$ .

Приведенное выражение относится к отдельному  $K$ -электрону (всего в атоме их два). Если просуммировать аналогичные (хотя и значительно более сложные) выражения по всем электро-

нам атома, то получим отнесенное к одному атому сечение фотоэффекта  $\sigma_{\phi}$ .

По известному  $\sigma_{\phi}$  легко выяснить, как происходит поглощение фотонов в веществе. Если  $N$  — плотность атомов, то длина пробега фотона по отношению к фотоэффекту составит

$$l_{\phi} = \frac{1}{N\sigma_{\phi}}$$

и, следовательно, относительное уменьшение числа фотонов на пути  $dx$  есть  $dx/l_{\phi}$ . Пусть теперь  $n \equiv n(x)$  — число фотонов

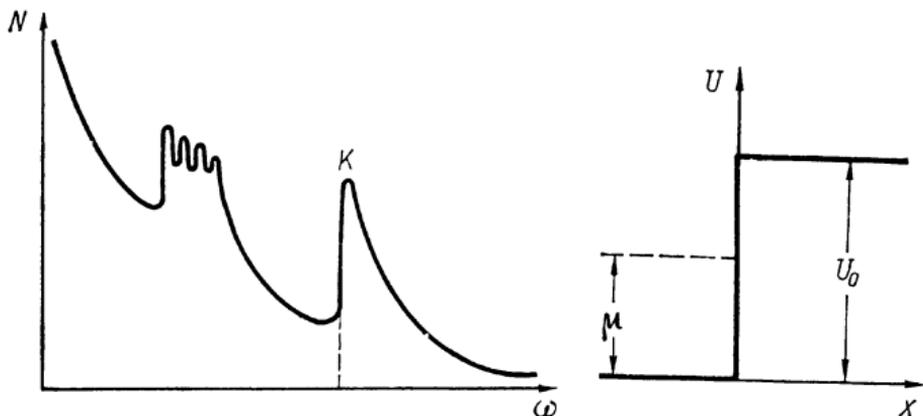


Рис. 9.4. Зависимость числа  $N$  поглощенных при фотоэффекте фотонов от частоты  $\omega$ . Штрихами показан край  $K$  полосы поглощения.

Рис. 9.5. Зависимость потенциальной энергии электрона  $U$  от расстояния  $x$  до границы металл-вакуум ( $U_0$  — глубина потенциальной ямы, соответствующей области внутри металла,  $\mu$  — химический потенциал электронов в металле).

в поглотителе на расстоянии  $x$  от его границы. Тогда  $dn = -n dx/l_{\phi}$ , откуда

$$n(x) = n_0 e^{-\frac{x}{l_{\phi}}} = n_0 e^{-N\sigma_{\phi} x},$$

где  $n_0$  — число фотонов на входе в поглотитель.

Сечение фотоэффекта, испытывая скачки, убывает с ростом частоты. При  $\omega > \omega_K$  оно уже мало и более существенным становится эффект Комптона. Следует, однако, иметь в виду, что при эффекте Комптона происходит, собственно, не поглощение фотонов, а их рассеяние, так что этот эффект вносит вклад в потери энергии (и направленного импульса) исходного фотонного пучка, но не в суммарную плотность фотонов.

Фотон может выбить электрон не только из атома, но и из конденсированного тела, падая, например, на поверхность куска металла. Это явление также называется фотоэффектом. Оно было открыто Герцем и объяснено Эйнштейном на основе квантовых представлений о природе света.

Для того чтобы электрон проводимости в металле мог под влиянием света покинуть металл, энергия кванта света — фото-

на — должна превосходить так называемую работу выхода электрона из металла. Рис. 9.5 дает разъяснение смысла этой величины. Области внутри металла ( $x < 0$ ) соответствует потенциальная яма глубиной  $U_0$ . Разные электроны внутри металла имеют разную полную энергию (сумму кинетической и потенциальной энергий). Максимальное ее значение называется химическим потенциалом и обозначается  $\mu$ . Вследствие принципа Паули все энергетические состояния вплоть до состояния с энергией  $\mu$  заняты электронами, состояния же с энергией, превосходящей  $\mu$ , свободны.

Легче всего удалить электрон из металла в том случае, когда его энергия близка к  $\mu$ : для этого нужно затратить минимальную энергию, равную  $A = U_0 - \mu$ . Эту величину называют работой выхода электрона.

Если осветить металл светом достаточно высокой частоты, такой, что энергия фотона  $\hbar\omega$  превосходит работу выхода электрона из металла, то электрон может быть выбит фотоном из металла. При этом его кинетическая энергия в вакууме  $T = \frac{mv^2}{2}$  будет равна превышению энергии фотона над работой выхода:

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

Это соотношение выражает закон сохранения энергии и называется соотношением Эйнштейна.

Видим, что частота света для освобождения электрона из металла должна превышать некоторую критическую частоту  $\omega_0 = A/\hbar$ .

Отметим, что из нагретого куска металла электроны могут испаряться, подобно молекулам, испаряющимся из жидкости. Этот эффект называется термоэлектронной эмиссией. Плотность электронов, испаряющихся из металла, также определяется работой выхода, а именно, она пропорциональна экспоненте  $e^{-A/kT}$ , где  $T$  — температура металла.

## 9.5. РОЖДЕНИЕ И АННИГИЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-ПОЗИТРОННЫХ ПАР

Существует ряд частиц, которые во всех процессах ведут себя как единое целое, другими словами, никогда не наблюдается какая-либо часть такой частицы. Эти частицы называются элементарными. В частности, элементарными частицами являются электрон, протон, нейтрон, фотон.

В числе элементарных частиц находится и ближайший партнер электрона — антиэлектрон или позитрон. Эта частица обладает такой же массой и таким же спином, как и электрон, и только заряд позитрона по знаку (но не по величине) отличается от заряда электрона. К элементарным частицам относится также антипротон, отличающийся от протона только знаком заряда, масса и спин антипротона такие же, как и у протона.

Взаимодействие антиэлектрона с антипротоном такое же, как и взаимодействие электрона с протоном. Поэтому антиэлектрон может вместе с антипротоном образовывать атом, подобный атому водорода. Он называется атомом антиводорода. Энергетический спектр антиводорода такой же, как и энергетический спектр обычного атома водорода.

Электрон и позитрон могут также образовывать связанное состояние — так называемый позитроний. Его энергетический спектр определяется боровской формулой для спектра атома водорода, в которую вместо массы электрона входит приведенная масса электрона и позитрона, равная половине массы электрона.

Позитрон взаимодействует с электромагнитным полем, а следовательно, и с фотоном так же, как и электрон. В частности, тормозное излучение позитрона и рассеяние фотона на позитроне не отличаются от тормозного излучения электрона и рассеяния фотона на электроне. Однако возникают и новые эффекты, обусловленные взаимодействием электронов и позитронов с электромагнитным полем. Они заключаются в том, что фотоны могут создавать или рождают электронно-позитронные пары, а позитрон и электрон могут превращаться в фотоны (этот процесс называют аннигиляцией электронно-позитронных пар).

Ясно, что в этих процессах взаимопревращения электронов и позитронов, с одной стороны, и фотонов — с другой, не может участвовать только один позитрон или электрон. Действительно, так как фотон не обладает электрическим зарядом, то если бы такие процессы только с одной заряженной частицей происходили, то в них нарушался бы закон сохранения электрического заряда. Но в этих процессах не может участвовать также и один фотон, так как в этом случае не выполнялись бы законы сохранения энергии и импульса. Действительно, пусть, например, фотон с импульсом  $\mathbf{q}$  и энергией  $\varepsilon = cq$  образует электронно-позитронную пару с импульсами  $\mathbf{p}_1$  и  $\mathbf{p}_2$ . Тогда должны выполняться законы сохранения

$$\begin{aligned} \varepsilon &= E_1 + E_2 = c\sqrt{m^2c^2 + \mathbf{p}_1^2} + c\sqrt{m^2c^2 + \mathbf{p}_2^2}, \\ \mathbf{q} &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2. \end{aligned}$$

Чтобы убедиться в невозможности выполнения этих законов, выберем систему отсчета, в которой покоится центр инерции электронно-позитронной пары. В этой системе  $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = 0$ , а следовательно, равен нулю и импульс фотона:  $\mathbf{q} = 0$ . Но в этом случае равна нулю и энергия фотона, энергия же электронно-позитронной пары никогда не может быть равна нулю и всегда превосходит  $2mc^2$ .

Этот вывод теряет свою силу, если в процессе участвуют два или большее число фотонов. Например, в случае двух фотонов с импульсами  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$  должны выполняться законы сохранения энергии импульса

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 &= c\sqrt{m^2c^2 + \mathbf{p}_1^2} + c\sqrt{m^2c^2 + \mathbf{p}_2^2}, \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2. \end{aligned}$$

Эти законы могут выполняться и в системе центра инерции электронно-позитронной пары принимают вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 &= 2c\sqrt{m^2c^2 + p^2}, \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = 0, \end{aligned}$$

где  $p = |\mathbf{p}_1| = |\mathbf{p}_2|$ . Видим, что фотоны имеют равные по величине и противоположно направленные импульсы, так что энергии фотонов будут равны между собой и равны энергиям электрона и позитрона:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}.$$

Но тем не менее и один фотон может создать электронно-позитронную пару, но только в присутствии постороннего тела и если он обладает достаточно большой энергией. Энергия фотона должна, очевидно, превосходить сумму энергий покоя электрона и позитрона, равную  $2mc^2$ .

Постороннее тело необходимо для того, чтобы мог выполняться закон сохранения импульса. При прохождении через вещество таким посторонним телом является атомное ядро.

Образование электронно-позитронной пары, как и другие квантовоэлектродинамические процессы, характеризуется определенной вероятностью или эффективным сечением. Формулы, определяющие дифференциальное сечение, довольно сложны и не будем их здесь приводить, а запишем лишь формулу для интегрального сечения образования пары в крайне релятивистском случае, когда  $\hbar\omega \gg mc^2$ :

$$\sigma = \Phi \left( \frac{28}{9} \ln \frac{2\hbar\omega}{mc^2} - \frac{218}{27} \right), \quad \hbar\omega \gg mc^2,$$

где  $\Phi = \frac{e^2}{\hbar c} Z^2 r_0^2$ ,  $eZ$  — заряд ядра.

Видим, что сечение растет с увеличением частоты фотона, но рост этот крайне медленный, логарифмический.

Атомные электроны экранируют заряд ядра, что приводит к уменьшению сечения образования электронно-позитронной пары. Эффект экранирования приводит к тому, что  $\ln \frac{2\hbar\omega}{mc^2}$  в формуле для  $\sigma$  заменяется величиной  $\ln 183 Z^{1/3}$ , т. е. сечение в крайне релятивистском случае перестает зависеть от энергии фотона (рис. 9.6).

Образование пары в поле ядра является главным меха-

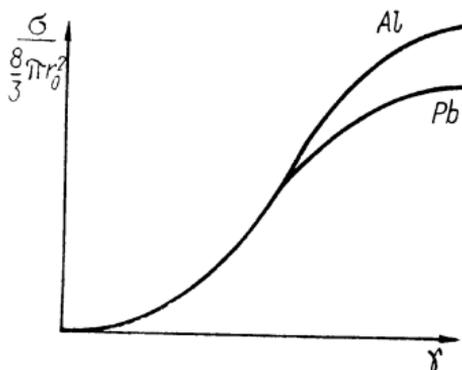


Рис. 9.6. Зависимость сечения образования электронно-позитронной пары от энергии фотона для свинца и алюминия ( $\gamma = \hbar\omega/mc^2$ ,  $r_0$  — классический радиус электрона).

низмом образования пары при прохождении фотона в веществе. Длина пробега фотона в веществе по отношению к процессу образования пар по порядку величины равна

$$l \sim \frac{1}{N\bar{\sigma}},$$

где  $N$  — число ядер в  $1 \text{ см}^3$ ,  $\bar{\sigma} = \frac{e^2}{\hbar c} Z^2 r_0^2$ . Вследствие процесса образования пар интенсивность  $I$  пучка фотонов,двигающихся в веществе, изменяется с глубиной  $x$  по закону

$$I = I_0 e^{-x/l}.$$

Здесь  $I_0$  — интенсивность пучка в точке  $x = 0$ .

Быстрый электрон, проходя через вещество, излучает фотоны, и можно поэтому также ввести длину свободного пробега электрона по отношению к процессу тормозного излучения. Эта длина по порядку величины совпадает с длиной свободного пробега фотона по отношению к образованию электронно-позитронных пар.

Последовательное действие двух механизмов взаимодействия быстрых электронов (и позитронов) с фотонами приводит к возникновению своеобразного явления — так называемым электромагнитным ливням. Это явление заключается в том, что если быстрый электрон (с энергией порядка гигаэлектронвольт) вле-

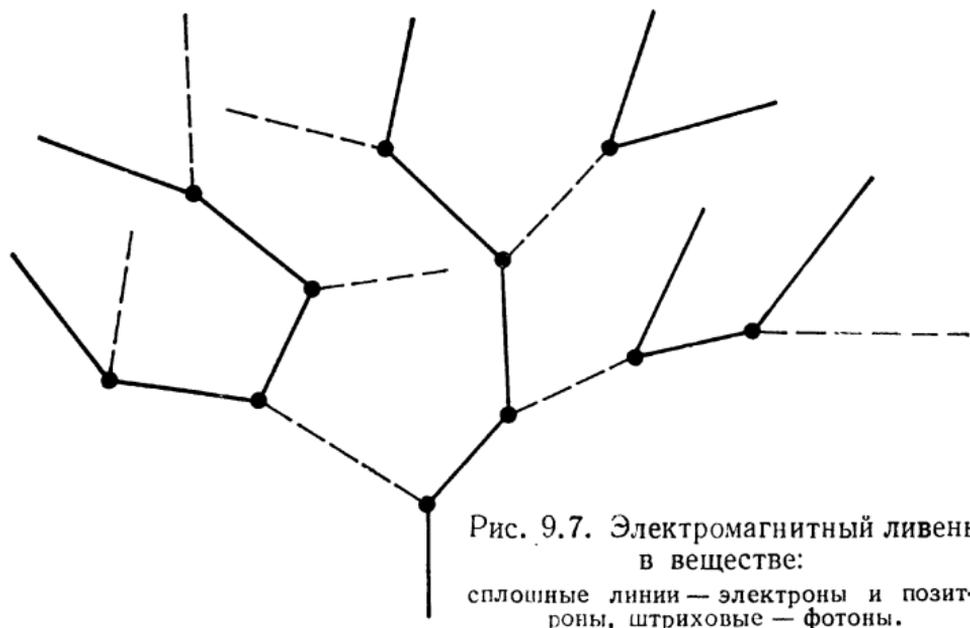


Рис. 9.7. Электромагнитный ливень в веществе:

сплошные линии — электроны и позитроны, штриховые — фотоны.

тает в слой вещества, то тормозясь в кулоновском поле ядер вещества, он излучает фотоны с энергией того же порядка величины. Эти фотоны в свою очередь рождают электронно-позитронные пары. Компоненты пары, двигаясь в веществе, снова излучают фотоны, а фотоны снова рождают электронно-позитронные пары (рис. 9.7).

Таким образом, из первоначально одной быстрой частицы — электрона — возникает много вторичных частиц — электронов, позитронов и фотонов. Об этих частицах говорят, что они образуют электромагнитный ливень.

Первичной частицей ливня не обязательно должен быть электрон. Ливень может порождаться и фотоном, если энергия его достаточно велика. В этом случае фотон сначала рождает в поле ядра электронно-позитронную пару, а компоненты пары излучают новые фотоны, после чего процесс начинается сначала.

Вторичные частицы электромагнитного ливня имеют энергию, несколько меньшую, чем энергия первичной частицы. Поэтому с развитием ливня происходит постепенное уменьшение энергии его частиц. Ливень прекращается, когда энергия его частиц опускается до таких значений, при которых потери энергии электрона на тормозное излучение становятся сравнимыми с ионизационными потерями, а вероятность образования фотоном электронно-позитронной пары становится сравнимой с вероятностью рассеяния фотона электроном.

Оценим число частиц в ливне на глубине  $x$  (считая от места влета первичной частицы). Так как длина пробега фотона по отношению к процессу образования пар и длина пробега электрона (и позитрона) по отношению к процессу тормозного излучения по порядку величины одинаковы, то можно ввести некоторую среднюю длину пробега частицы ливня

$$\bar{l} = \text{const}/N\sigma,$$

где  $\sigma = \frac{e^2}{\hbar c} Z^2 r_0^2$ , const обозначает числовую постоянную порядка единицы. Число частиц ливня на глубине  $x$  будет порядка

$$n(x) \sim 2^{x/\bar{l}}.$$

Если  $E_0$  — энергия начальной частицы, то на глубине  $x$  согласно закону сохранения энергии средняя энергия частиц будет порядка

$$E(x) \approx E_0 2^{-x/\bar{l}}.$$

Ливень прекратится, когда эта величина достигнет критического значения  $E_c$ , при котором ионизационные потери энергии электрона становятся сравнимыми с потерями на излучения. При соответствующем значении  $x$ , которое обозначим  $l_m$ , число час-

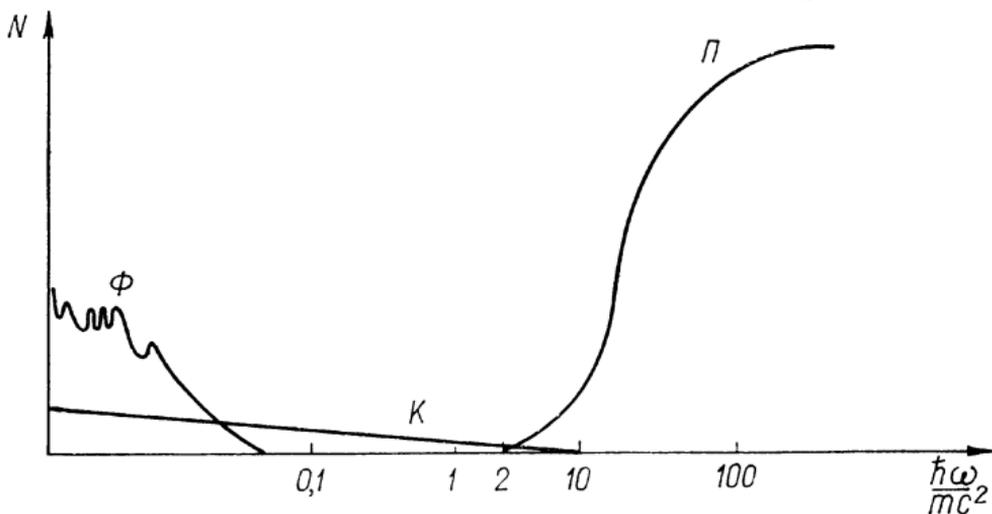


Рис. 9.8. Зависимость поглощения фотонов в веществе, обусловленного различными процессами, от энергии фотонов:

$\Phi$  — фотоэффект,  $K$  — комптоновское рассеяние,  $\Pi$  — электронно-позитронные пары.

тиц ливня будет максимальным. Очевидно,

$$l_m \sim \bar{l} \left( \ln \frac{E_0}{E_c} \right) / \ln 2.$$

После того как число частиц в ливне достигнет максимума, ливень постепенно рассеется.

Итак, основными процессами, приводящими к поглощению фотонов в веществе, являются фотоэффект, эффект Комптона и образование электронно-позитронных пар. Общий характер поглощения фотона в зависимости от его энергии иллюстрирует рис. 9.8. На рис. 9.9 представлена такая зависимость для свинца. Обратим внимание на резкий минимум суммарного коэффициента

поглощения — так называемое окно прозрачности для жестких фотонов.

Наряду с образованием электронно-позитронных пар фотонами возможны процессы превращения пар в фотоны. Эти процессы называются аннигиляцией пары. Если электрон и позитрон являются свободными, то аннигиляция с испусканием одного фотона невозможна, так как этот процесс не допускается законом сохранения энергии и импульса.

Наиболее важным является процесс, при котором сталкивающиеся свободные позитрон и электрон превращаются в два

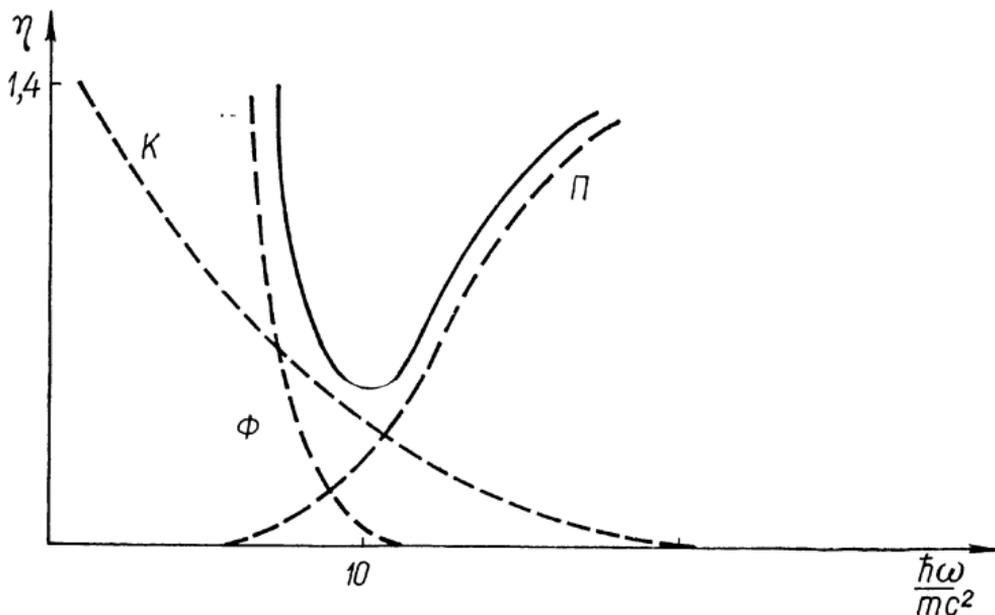


Рис. 9.9. Зависимость коэффициента поглощения фотонов  $\eta$  в свинце от энергии фотонов. Штриховыми линиями показан вклад фотоэффекта, комптоновского рассеяния и образования электронно-позитронных пар.

фотона. Сечение этого процесса при малых энергиях позитрона обратно пропорционально скорости позитрона  $v_+$  (в системе покоя электрона):

$$\sigma = \pi r_0^2 / (v_+/c).$$

Вероятность аннигиляции  $\omega$  не зависит от скорости:

$$\omega = ZNv_+\sigma = ZN\pi r_0^2 c,$$

где  $N$  — число атомов в единице объема,  $Z$  — число электронов в атоме. Время жизни медленного позитрона

$$\tau = \frac{1}{\omega}.$$

Для свинца  $\tau \sim 10^{-10}$  с. При больших энергиях позитрона сечение двухфотонной аннигиляции

$$\sigma = \pi r_0^2 \frac{mc^2}{e_+} \left( \ln \frac{2e_+}{mc^2} - 1 \right), \quad e_+ \gg mc^2,$$

где  $e_+$  — энергия позитрона в системе покоя электрона.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## СВОДКА ОСНОВНЫХ ФОРМУЛ

### Глава 1

Уравнение состояния идеального газа:

$$PV = NkT;$$

$N$  — число молекул,  $k$  — постоянная Больцмана.  
Для одного моля газа

$$PV = RT;$$

$R = kN_0$  — молярная газовая постоянная,  $N_0$  — число Авогадро.  
Закон Фарадея для электролиза:

$$M_A = A \frac{Q}{2F};$$

$M_A$  — количество выделившегося вещества (в граммах),  $A$  — атомная масса вещества,  $F$  — постоянная Фарадея.

### Глава 2

Закон Кирхгофа:

$$\frac{I(\omega, \theta)}{A(\omega, \theta)} = \frac{c}{4\pi} e(\omega) \cos \theta;$$

$I(\omega, \theta)$  — испускательная способность,  $A(\omega, \theta)$  — поглощательная способность,  $e(\omega)$  — спектральная плотность черного излучения.

Формула Рэлея — Джинса для спектральной плотности черного излучения:

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

Распределение Планка:

$$\bar{n}_\omega = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Спектральная плотность черного излучения:

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

Закон Стефана — Больцмана:

$$I = \sigma T^4;$$

$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2}$  — постоянная Стефана — Больцмана.

Условие квантования Бора — Зоммерфельда:

$$\oint p dq = 2\pi n \hbar.$$

Релятивистские формулы для энергии и импульса частицы массой  $m$ :

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad \mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Энергия и импульс фотона:

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

$\omega$  и  $\mathbf{k}$  — частота и волновой вектор электромагнитной волны.

### Глава 3

Формула Резерфорда:

$$d\sigma = \left( \frac{Zze^2}{2m\upsilon^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}}.$$

Радиусы квантованных орбит в боровском атоме водорода:

$$a_n = a_0 n^2, \quad n = 1, 2, \dots;$$

$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$  — радиус первой боровской орбиты. Энергетический спектр атома водорода (формула Бора):

$$E_n = - \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = - \frac{\alpha^2}{2n^2} mc^2, \quad n = 1, 2, \dots;$$

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  — постоянная тонкой структуры.

Условие частот Бора:

$$\hbar\omega_{i \rightarrow f} = E_i - E_f;$$

$E_i$  и  $E_f$  — начальная и конечная энергии атома.

Частоты электромагнитных волн, излучаемых и поглощаемых атомом водорода:

$$\omega_{i \rightarrow f} = \frac{me^4}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{f^2} - \frac{1}{i^2} \right), \quad i, f = 1, 2, \dots, \quad f < i$$

или

$$\frac{1}{c} \nu_{i \rightarrow f} = R \left( \frac{1}{f^2} - \frac{1}{i^2} \right);$$

$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c}$  — постоянная Ридберга.

Вращательный энергетический спектр двухатомной молекулы в теории Бора:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2I};$$

$I$  — момент инерции молекулы.

Частоты электромагнитных волн, излучаемых двухатомной молекулой:

$$\omega_{n \rightarrow n-1} = \frac{\hbar}{I} \left( n + \frac{1}{2} \right).$$

#### Глава 4

Условие Брэгга для дифракционных максимумов при рассеянии волн на кристалле:

$$2d \sin \theta = n\lambda;$$

$d$  — постоянная решетки,  $\lambda$  — длина волны.

Длина волны де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p};$$

$p$  — импульс частицы.

Плоская монохроматическая материальная волна:

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

Принцип Мопертюи в механике:

$$I = \int_{(A)}^{(B)} \sqrt{E - U(r)} ds = \int_{(A)}^{(B)} \frac{ds}{\lambda} = \min.$$

Принцип Ферма в геометрической оптике:

$$I = \int_{(A)}^{(B)} \frac{ds}{v_\phi} = \min;$$

$v_\phi$  — фазовая скорость света в среде при заданной частоте.

Законы отражения и преломления света на границе двух сред;

$$\theta_1 = \theta'_1, \quad \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2};$$

$\theta_1, \theta'_1, \theta_2$  — углы падения, отражения и преломления света,  $v_1$  и  $v_2$  — фазовые скорости света в каждой из сред. Групповая скорость волнового пакета:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}.$$

Соотношение неопределенностей Гейзенберга:

$$\Delta x \Delta p_x \simeq 2\pi\hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \simeq 2\pi\hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \simeq 2\pi\hbar.$$

Соотношение неопределенности Гейзенберга для энергии:

$$\Delta E \Delta t \approx 2\pi\hbar.$$

Связь между шириной  $\Gamma$  энергетического состояния и временем его жизни  $\tau$ :

$$\Gamma = \frac{2\pi\hbar}{\tau}.$$

## Глава 5

Уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + U\psi = E\psi \text{ — без времени,}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + U\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \text{ — со временем,}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ — лапласиан.}$$

Энергетический спектр и волновые функции состояний частицы в одномерной потенциальной яме шириной  $a$  с бесконечно высокими стенками:

$$E_n = \pi^2 \frac{\hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots,$$

$$\psi_n = A \sin \frac{\pi nx}{a}.$$

Уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{s} = 0;$$

$\rho = \psi\psi^*$  — плотность вероятности,  $\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$  — вектор плотности потока вероятности. Условие нормировки волновой функции финитного движения на единицу:

$$\int |\psi|^2 dV = 1.$$

Скалярное произведение волновых функций:

$$(f, g) \equiv \int f^* g dq.$$

Определение эрмитового сопряжения операторов:

$$(f, \hat{F}g) = (\hat{F}^+f, g).$$

Определение эрмитового (самосопряженного) оператора:

$$\hat{F} = \hat{F}^+.$$

Оператор импульса:

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

его собственные функции (плоские волны):

$$\psi_p = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}\right).$$

Условие нормировки плоских волн на  $\delta$ -функцию:

$$\int \psi_{p'}^*(\mathbf{r}) \psi_p(\mathbf{r}) dV = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

(при этом  $C = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$ ).

Свойство коммутации операторов проекции импульса и координаты:

$$\hat{p}_k x_l - x_l \hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \delta_{kl}.$$

Оператор момента импульса:

$$\hat{\mathbf{M}} = [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}], \quad \hat{M}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{M}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$\hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = -\hbar^2 \Lambda, \quad \Lambda = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2};$$

$$\hat{M} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Свойства коммутации для момента

$$\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x = \hbar \hat{M}_z,$$

$$\hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_y = \hbar \hat{M}_x,$$

$$\hat{M}_z \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}_z = \hbar \hat{M}_y,$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2 \hat{M}_i - \hat{M}_i \hat{\mathbf{M}}^2 = 0.$$

Собственные значения квадрата модуля и проекции момента импульса:

$$\mathbf{M}^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots,$$

$$M_z = \hbar m, \quad -l \leq m \leq l$$

Собственные функции оператора момента  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  (шаровые функции):

$$\hat{\mathbf{M}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$\hat{M}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Условие ортонормированности шаровых функций:

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) d\omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Первые шаровые функции

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right).$$

Сложение моментов: если

$$\hat{M} = \hat{M}_1 + \hat{M}_2, \quad M_1^2 = \hbar^2 l_1(l_1 + 1), \quad M_2^2 = \hbar^2 l_2(l_2 + 1),$$

то

$$M^2 = \hbar^2 l(l + 1);$$

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2, \quad M_z = \hbar m, \quad -l \leq m \leq l.$$

Определение матричного элемента оператора:

$$F_{nm} = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_m dV.$$

Матрица эрмитового оператора:

$$F_{mn} = F_{nm}^*.$$

Уравнение для собственных значений  $\lambda$  оператора  $\hat{F}$ :

$$\| F_{nm} - \lambda \delta_{nm} \| = 0.$$

Дифференцирование оператора по времени:

$$\dot{\hat{F}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}].$$

Гамильтониан гармонического осциллятора:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{p}^2 + \omega^2 \hat{q}^2).$$

Спектр энергий гармонического осциллятора

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

Связь между операторами магнитного и механического момента:

$$\hat{\mu} = \frac{e\hbar}{2m_e c} \hat{L} = \mu_B \hat{L};$$

$\hat{\mu} = \hat{M}$ ,  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$  — магнетон Бора.

Оператор спинового магнитного момента электрона:

$$\hat{\mu}_s = 2\mu_B \hat{S};$$

$\hat{S}$  — оператор спина электрона.

Суммарный магнитный момент электрона:

$$\hat{\mu} = \mu_B (\hat{L} + 2\hat{S}).$$

Перестановочные соотношения для оператора спина:

$$\begin{aligned}\hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x &= i \hat{S}_z, \\ \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y &= i \hat{S}_x, \\ \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z &= i \hat{S}_y, \\ \hat{S}^2 \hat{S}_i - \hat{S}_i \hat{S}^2 &= 0.\end{aligned}$$

Собственные значения оператора спина:

$$S^2 = s(s+1), \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots; \quad S_z = m_s, \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s.$$

Оператор спина  $\frac{1}{2}$ :

$$\hat{S} = \frac{1}{2} \sigma.$$

Матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Суммарные орбитальный и спиновый моменты системы частиц:

$$\hat{L} = \sum_i \hat{L}_i, \quad \hat{S} = \sum_i \hat{S}_i;$$

полный момент системы:

$$\hat{I} = \hat{L} + \hat{S}.$$

Связь между волновой функцией  $\psi$  в квантовой механике и действием  $S$  классической механики:

$$\psi = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S \right].$$

Квазиклассическое условие квантования:

$$\oint p \, dx = 2\pi \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar, \quad p = \sqrt{2m(E - U(x))}.$$

Проницаемость потенциального барьера:

$$D = \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p| \, dx \right], \quad |p| = \sqrt{2m(U - E)}.$$

Проницаемость барьера в случае  $\alpha$ -распада:

$$D = \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_R^{r_\alpha} \sqrt{2m_\alpha \left( \frac{Zz_\alpha e^2}{r} - E_\alpha \right)} \, dr, \right. \\ \left. r_\alpha = \frac{Zz_\alpha e^2}{E_\alpha} \right].$$

Проницаемость барьера в случае холодной эмиссии электронов из металла под действием электрического поля  $F$ :

$$D = \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_0^a \sqrt{2m(U_0 - eFx - E)} dx \right] = \\ = \exp \left[ -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar eF} (U_0 - E)^{\frac{3}{2}} \right], \\ a = (U_0 - E)/eF.$$

## Глава 6

Гамильтониан частицы в поле, обладающем центральной симметрией:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{M}^2}{2mr^2} + U(r);$$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \text{оператор квадрата}$$

момента.

Свойства коммутации:

$$[\hat{H}, \hat{M}^2] = 0, [\hat{H}, \hat{M}_z] = 0.$$

Собственная волновая функция этого гамильтониана:

$$\hat{H}\psi_{Elm} = E\psi_{Elm}, \\ \psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Уравнение для радиальной волновой функции:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \left[ U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = ER.$$

Уравнение для радиальной волновой функции электрона в атоме водорода:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \left[ -\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] R = ER.$$

Волновые функции финитного движения электрона в атоме водорода:

$$\psi(r, t) = r^l e^{-r/A} P_{n_r}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar} Et};$$

$A = na_0$ ,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$  — радиус первой боровской орбиты,  $n = n_r + l + 1$  — главное квантовое число,  $P_{n_r}(r)$  — полином степени  $n_r$  (полином Лагерра).

Энергетический спектр атома водорода:

$$E = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Первые собственные функции атома водорода:

$$\psi(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad \psi(2s) = \frac{2 - \frac{r}{a_0}}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

$$\psi(2p) = \frac{r e^{-\frac{r}{2a_0}}}{8a_0 \sqrt{\pi a_0^3}} \begin{cases} -\sin \theta e^{i\varphi}, \\ \sqrt{2} \cos \theta \\ \sin \theta e^{-i\varphi}. \end{cases}$$

Гамильтониан электрона в центральном поле с учетом спин-орбитального взаимодействия:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + U(r) + \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{U'(r)}{r} (\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}).$$

Оператор полного момента электрона и его собственные значения:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}; \quad \mathbf{J}^2 = j(j+1), \quad j = l \pm \frac{1}{2}; \quad J_z = m, \quad -j \leq m \leq j.$$

Соотношения коммутации при наличии спин-орбитального взаимодействия:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}^2] = [\hat{H}, \hat{J}_z] = 0.$$

Спин-орбитальное (дублетное) расщепление уровней атома водорода:

$$\delta E(2s) = 0, \quad \delta E(2p) = \frac{e^2 \hbar^2}{48 m_e^2 c^2 a_0^3} \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{если } j = \frac{3}{2}, \\ -1, & \text{если } j = \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Релятивистская поправка к гамильтониану:

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^4}{8m_e^2 c^2} (\Delta)^2.$$

Сдвиг уровней атома водорода, обусловленный релятивистской поправкой;

$$\delta_r E(2s) = -\frac{5}{128} \frac{e^8 m_e}{\hbar^4 c^2}, \quad \delta_r E(2p) = -\frac{7}{384} \frac{e^8 m_e}{\hbar^4 c^2}.$$

Суммарные поправки для уровней атома водорода:

$$\delta E(2s) = -\frac{5}{128} \frac{e^7 m_e}{\hbar^4 c^2},$$

$$\delta E(2p_{1/2}) = -\frac{5}{128} \frac{e^8 m_e}{\hbar^4 c^2},$$

$$\delta E(2p_{3/2}) = -\frac{1}{128} \frac{e^8 m_e}{\hbar^4 c^2}.$$

Термы атома:

$$2S+1L_J$$

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$S, P, D, F, \dots;$$

$2S + 1$  — мультиплетность,  $S$  — суммарный спин электронов,  $J$ ,  $|L - S| \leq J \leq L + S$  — полный момент электронов атома. Симметричная волновая функция системы тождественных не-взаимодействующих бозонов (целый спин):

$$\Psi_{\text{сим}} = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots N_s!}{N!}} \sum_p \Psi_{p_{n_1}}(x_1) \Psi_{p_{n_2}}(x_2) \dots \Psi_{p_{n_N}}(x_N)$$

(сумма по перестановкам).

Антисимметричная волновая функция системы тождественных не-взаимодействующих фермионов (полуцелый спин):

$$\Psi_{\text{антисим}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{n_1}(x_1) & \Psi_{n_1}(x_2) & \dots & \Psi_{n_1}(x_N) \\ \Psi_{n_2}(x_1) & \Psi_{n_2}(x_2) & \dots & \Psi_{n_2}(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{n_N}(x_1) & \Psi_{n_N}(x_2) & \dots & \Psi_{n_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

Уравнение. Томаса — Ферми:

$$\Delta\varphi = \frac{8\sqrt{2}e^{5/2}m_e^{3/2}}{3\pi\hbar^3} \varphi^{3/2}.$$

Поправка первого приближения теории возмущений к энергии невырожденного уровня:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int \Psi_n^{(0)*} \hat{V} \Psi_n^{(0)} dq.$$

Секулярное уравнение для поправок первого приближения к энергии вырожденного уровня:

$$\| V_{km} - E^{(1)}\delta_{km} \| = 0.$$

Квадратичный эффект Штарка:

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2} \epsilon^2 \left\{ \alpha_n + 2\beta_n \left[ M_J^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right] \right\};$$

$\epsilon$  — электрическое поле.

Эффект Зеемана:

$$\Delta E = \mu_B H M_J g;$$

$H$  — магнитное поле,

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

— множитель Ланде.

Магнитная восприимчивость газа атомов, обладающих собственным магнитным моментом (парамагнитный газ):

$$\chi = n \frac{(\mu_B g)^2 J(J+1)}{3kT} > 0.$$

Магнитная восприимчивость газа атомов, момент которых равен нулю (диамагнитный газ):

$$\chi = -\frac{e^2}{6m_e c^2} n \sum_a \overline{r_a^2} < 0.$$

## Глава 7

Уравнение Шредингера для электрона в поле, обладающем аксиальной симметрией:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + V(z, \rho) \psi = E \psi.$$

Вид волновой функции электрона в аксиально-симметричном поле

$$\psi = \Psi(z, \rho) e^{\pm i \Lambda \varphi}, \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Электронный терм двухатомной молекулы:  $^{2S+1} \Lambda_{\Omega}$

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots \\ \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$$

$2S + 1$  — мультиплетность термина ( $S$  — суммарный спин электронов),  $\Omega = \Lambda + S$ ,  $\Lambda + S = 1, \dots$ ,  $\Lambda - S$  — проекция полного момента электронов на ось молекулы.

Структура волновой функции двухэлектронной системы в отсутствие спин-орбитального взаимодействия:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \chi_{1S_z} u_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), & S = 1, \quad S_z = 1, 0, -1; \\ \chi_{00} u_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), & S = 0, \quad S_z = 0. \end{cases}$$

Здесь спиновые функции имеют вид

$$\chi_{1S_z} = \alpha\alpha, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha), \quad \beta\beta;$$

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha);$$

$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  — спиноры.

Поправка к энергии двухэлектронной молекулы, связанная с взаимодействием электронов:

$$\Delta E(S=1) = A - B, \quad \Delta E(S=0) = A + B;$$

$$A = \int \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2$$

— электростатическая энергия,

$$B = \int \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) \psi_n(\mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1) d^3r_1 d^3r_2$$

— обменная энергия.

Энергия двухатомной молекулы с учетом колебаний и вращения:

$$E = U_n(r_0) + E_v + E_r;$$

$U_n(r_0)$  — электронная энергия,  $r_0$  — равновесное расстояние между

ядрами,  $E_v = \hbar\omega_e \left( N_v + \frac{1}{2} \right)$  — энергия колебаний  $\left( \omega_e = \sqrt{\frac{U_n''(r_0)}{M/2}} \right)$ ,

$$E_r = \frac{\hbar^2}{Mr_0^2} \begin{cases} [J(J+1) - 2\Omega^2] & (\text{случай связи } a), \\ [K(K+1) - \Lambda^2] & (\text{случай связи } b) \end{cases}$$

— вращательная энергия ( $J$  — полный момент молекулы,  $K$  — сумма вращательного момента ядер и орбитального момента электронов).

Оператор пространственного отражения:

$$\mathcal{P}\Psi(\mathbf{r}_i) = \Psi(-\mathbf{r}_i).$$

Собственные значения оператора  $P$  (четность):

$$P = +1, -1.$$

Ядерная четность для молекулы с одинаковыми ядрами:

$$P_n = (-1)^{L_n} = (-1)^I;$$

$L_n$  и  $I$  — вращательный момент и спин ядер.

Энергия взаимодействия двух дипольных моментов:

$$V = \frac{3(\mathbf{d}^{(1)} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{d}^{(2)} \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{d}^{(1)} \cdot \mathbf{d}^{(2)}}{r^3}.$$

Поправка к энергии во втором приближении теории возмущений (к уровню  $E_0$ ):

$$\Delta E = \sum_{n \neq 0} \frac{|V_{n0}|^2}{E_0 - E_n}.$$

Ван-дер-ваальсова энергия

$$\Delta E = -\frac{K}{r^6}, \quad K = \sum_{n', n''} \frac{|3(\mathbf{d}_{0n'}^{(1)} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{d}_{0n''}^{(2)} \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{d}_{0n'}^{(1)} \cdot \mathbf{d}_{0n''}^{(2)}|^2}{E_{n'}^{(1)} + E_{n''}^{(2)} - E_0^{(1)} - E_0^{(2)}}.$$

Ван-дер-ваальсова сила притяжения:

$$f = -\frac{\partial \Delta E}{\partial r} = -\frac{6K}{r^7}.$$

Колебательная энергия многоатомной молекулы:

$$E_v = \sum_{\alpha} \hbar\omega_{\alpha} \left( N_{\alpha} + \frac{1}{2} \right);$$

$f_\alpha$  — число нормальных координат, соответствующих частоте  $\omega_\alpha$ .  
Вращательная энергия молекулы:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \text{ если } I_x = I_y = I_z = I,$$

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I_x} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) K^2, \text{ если } I_x = I_y \neq I_z;$$

$K = -J, -J+1, \dots, J$  — собственные значения  $\hat{J}_z$ .

## Глава 8

Радиус-вектор узла решетки Браве:

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3;$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — основные периоды решетки.

Векторы обратной решетки:

$$\mathbf{b} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad \mathbf{b}_1 = \frac{1}{V} [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{V} [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1],$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{1}{V} [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]; \quad \mathbf{b}_i \mathbf{a}_k = \delta_{ik}.$$

Уравнения кристаллических плоскостей:

$$\mathbf{b}\mathbf{r} = C.$$

Закон дисперсии для колебаний одномерной цепочки, состоящей из одинаковых атомов:

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{k}{m}} \sin \frac{f}{2}, \quad f = \frac{2\pi a}{\lambda}$$

и из атомов двух сортов:

$$\omega^2 = \frac{k}{mM} \left[ m + M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos \frac{4\pi a}{\lambda}} \right].$$

Уравнения колебаний трехмерной решетки:

$$\ddot{u}_{n_s} = - \sum_{s'n'} K_{ss'}^{n-n'} u_{n's'}$$

и дисперсионное уравнение для них:

$$\left\| \sum_{\mathbf{v}} K_{ss'}^{\mathbf{v}} e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}_{\mathbf{v}}} - \omega^2 \delta_{ss'} \right\| = 0.$$

Его решения — три акустические ветви, имеющие при  $fa \ll 1$  (случай длинных волн) вид

$$\omega = s(\mathbf{n}) f,$$

и  $3r$  — 3 оптические ветви вида

$$\omega = \omega_0 + \sum_{i,j} \alpha_{ij} f_i f_j \quad (fa \ll 1).$$

Энергия и квазиимпульс фонона:

$$\epsilon_{fj} = \hbar\omega_{fj}, \quad q = \hbar f, \quad -\pi b_l \leq f_l \leq \pi b_l.$$

Законы сохранения энергии и квазиимпульса при распаде фонона на два ( $1 \rightarrow 2 + 3$ ):

$$\begin{aligned} \hbar\omega_1 &= \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3, \\ \hbar f_1 &= \hbar f_2 + \hbar f_3 + 2\pi\hbar b. \end{aligned}$$

Равновесная энергия решетки:

$$E = \sum_{f, j} \frac{\hbar\omega_{fj}}{e^{\hbar\omega_{fj}/kT} - 1}.$$

Формула Дебая для энергии кристалла:

$$\omega = 3NkT \cdot 3 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1};$$

$T_D$  — температура Дебая:  $kT_D = \hbar\omega_m$ ,  $\omega_m = \bar{s} \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$  (здесь  $\bar{s}$  — среднее значение скорости звука,  $N$  — число атомов в объеме  $V$ );

$$\omega = \begin{cases} 3NkT \frac{\pi^4}{5} \left( \frac{T}{T_D} \right)^3, & T \ll T_D, \\ 3NkT, & T \gg T_D. \end{cases}$$

Теплоемкость кристалла:

$$C = \frac{d\omega}{dT} = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} Nk \left( \frac{T}{T_D} \right)^3, & T \ll T_D, \\ 3Nk, & T \gg T_D. \end{cases}$$

Вид волновой функции электрона в периодическом поле решетки (блеховская волна):

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_{nk}(\mathbf{r}), \\ \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi(\mathbf{r}), \quad -\pi b_l \leq k_l \leq \pi b_l; \end{aligned}$$

$\mathbf{k}$  — квазиимпульс электрона.

Уравнение для функции  $u(\mathbf{r})$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla - i\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right] u(\mathbf{r}) = \epsilon u(\mathbf{r}).$$

Закон Ома:

$$j = \sigma E.$$

Формула Друде для электрической проводимости:

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau = \frac{e^2 n}{m} \frac{l}{v}.$$

Закон сохранения энергии и квазиимпульса при испускании (знак плюс) и поглощении (знак минус) фотона электроном:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon(\mathbf{k}') \pm \hbar\omega_f, \\ \mathbf{k} &= \mathbf{k}' \pm \mathbf{i} + 2\mathbf{p}_b.\end{aligned}$$

## Глава 9

Закон сохранения энергии при излучении фотона атомом:

$$\hbar\omega_{i \rightarrow f} = E_i - E_f.$$

Векторный потенциал, создаваемый системой заряженных частиц в точке  $\mathbf{R}$  вдали от системы:

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{cR} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}, t - \frac{1}{c}|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) dV_r.$$

Вектор Пойнтинга электромагнитной волны:

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} |\mathbf{H}|^2 \mathbf{n};$$

$\mathbf{n}$  — единичный вектор в направлении излучения,  $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$  — магнитное поле.

Классическая формула для векторного потенциала дипольного излучения:

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}, t) = \frac{\mathbf{d}(t')}{cR}, \quad t' = t - R/c;$$

$\mathbf{d} = e\mathbf{r}(t)$  — дипольный момент электрона.

Квантовоэлектродинамическая формула для векторного потенциала дипольного излучения:

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(\mathbf{R}, t) &= \frac{\dot{\mathbf{d}}_{12}(t')}{cR}; \\ \mathbf{d}_{12}(t) &= e(e^{i\omega_{12}t}\mathbf{r}_{12} + e^{-i\omega_{12}t}\mathbf{r}_{12}^*), \\ \omega_{12} &= \frac{1}{\hbar}(E_1 - E_2), \quad \mathbf{r}_{12} = \int \psi_1^* \mathbf{r} \psi_2 dV.\end{aligned}$$

Классическая и квантовая формулы для интенсивности дипольного излучения:

$$\begin{aligned}J &= \frac{2}{3} \frac{\overline{\dot{\mathbf{d}}^2}}{c^3}, \\ J &= \frac{4}{3} \frac{e^2}{c^3} |\mathbf{r}_{21}|^2 \omega_{21}^4.\end{aligned}$$

Вероятность в единицу времени излучения фотона:

$$\omega_{2 \rightarrow 1} = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar c^3} |\mathbf{r}_{21}|^2 \omega_{21}^3 \sim \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \omega_{21};$$

$a$  — размеры атома.

Вероятность излучения ( $\omega_{\omega}^{+}$ ) и поглощения ( $\omega_{\omega}^{-}$ ) фотона атомом, находящимся в поле фотонов:

$$\omega_{\omega}^{+} = \omega_{2 \rightarrow 1} (n_{\omega} + 1),$$

$$\omega_{\omega}^{-} = \omega_{2 \rightarrow 1} n_{\omega}.$$

Равновесное распределение Планка для газа фотонов:

$$n_{\omega} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Правило отбора по четности для дипольного излучения:

$$P_f = -P_i.$$

Момент и четность фотона в случае электрического  $2^L$ -мультиполя:

$$L, P = (-1)^L$$

и в случае магнитного  $2^L$ -мультиполя:

$$L, P = (-1)^{L+1}.$$

Правила отбора по моменту и четности при излучении  $2^L$ -польного фотона:

$$M_i - M_f = M, \quad |J_i - J_f| \leq L \leq J_i + J_f,$$

$$P_i = P_f P.$$

Четырехмерный вектор энергии-импульса электрона:

$$p \equiv \mathbf{p}, \quad i \frac{E}{c}$$

и фотона:

$$q \equiv \mathbf{q}, \quad i \frac{\epsilon}{c}$$

и закон сохранения четырехмерного вектора энергии-импульса:

$$p_1 = p_2 + q.$$

Интенсивность дипольного излучения нерелятивистского электрона ( $v \ll c$ ) в телесный угол  $do$ :

$$dJ = \frac{1}{4\pi c^3} [\ddot{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{n}]^2 do.$$

Сечение тормозного излучения нерелятивистского электрона в области малых частот:

$$d\sigma_r = \frac{Z^2 e^6 d\omega d\omega d\omega_2}{2\pi^2 c (\hbar\omega)^3 (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^4} [\mathbf{q} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)]^2;$$

$\mathbf{q}$  — импульс фотона.

Спектр тормозного излучения в кулоновском поле ядра в ультра-релятивистской области ( $E_{1,2} \gg mc^2$ ):

$$d\sigma_r = 4Z^2 r_0^2 \alpha \left[ 1 + \left( 1 - \frac{\hbar\omega}{E_1} \right)^2 - \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{\hbar\omega}{E_1} \right) \right] \left[ \ln \frac{2E_1}{mc^2} + \right. \\ \left. + \ln \left( \frac{E_1}{\hbar\omega} - 1 \right) - \frac{1}{2} \right] \frac{d\omega}{\omega};$$

$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$  — классический радиус электрона;  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim 1/137$  — постоянная тонкой структуры.

Тормозные потери электрона на единичном пути:

$$\left( -\frac{dE}{dx} \right)_r = NE_1 \Phi_r;$$

$N$  — плотность ядер,

$$\Phi_r = \begin{cases} \frac{16}{3} Z^2 r_0^2 \alpha & \text{в нерелятивистском случае } \left( \frac{E_1}{mc^2} - 1 \ll 1 \right), \\ 4Z^2 r_0^2 \alpha \left( \ln \frac{2E_1}{mc^2} - \frac{1}{3} \right) & \text{в ультрарелятивистском случае } \left( \frac{E_1}{mc^2} \gg 1 \right) \end{cases}$$

Ионизационные потери в ультрарелятивистском случае:

$$\left( -\frac{dE}{dx} \right)_i = 8\pi NZr_0^2 mc^2 \ln \frac{E_1}{\sqrt{\langle I \rangle} mc^2};$$

$\langle I \rangle$  — среднее значение потенциала ионизации атома. Угол черенковского излучения ( $\vartheta$ ) по отношению к направлению движения электрона:

$$\cos \vartheta = \frac{v\phi}{v};$$

$v_\phi = \frac{c}{N(\omega)}$  — фазовая скорость волны в среде,  $N(\omega)$  — показатель преломления среды.

Черенковские потери энергии электрона:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{e^2}{c^2} \int \left[ 1 - \frac{1}{\beta^2 N(\omega)} \right] \omega d\omega, \quad \beta = \frac{v}{c}, \quad \beta N(\omega) > 1.$$

Формула Комптона:

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{1 + \frac{\hbar\omega_1}{mc^2} (1 - \cos \vartheta)};$$

$\omega_1$  и  $\omega_2$  — частота фотона до и после рассеяния на угол  $\vartheta$ . В предельном случае жестких фотонов ( $\hbar\omega_1 \gg mc^2$ )

$$\omega_2 = \frac{\omega_c}{1 - \cos \vartheta};$$

$\omega_c = \frac{mc^2}{\hbar}$  — комптоновская частота,  $\lambda_c = \frac{2\pi c}{\omega_c} = \frac{h}{mc}$  — комптоновская длина волны электрона.

Дифференциальное и интегральное (формула Томсона) сечения ком-

п тоновского рассеяния фотонов в случае малых частот ( $\hbar\omega_1 \ll mc^2$ ) на свободных электронах:

$$d\sigma = \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 (2 - \sin^2 \vartheta) d\vartheta,$$

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2.$$

Дифференциальное сечение комптоновского рассеяния неполяризованных фотонов для произвольных частот:

$$d\sigma = \frac{1}{2} r_0^2 \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_2} - \sin^2 \vartheta \right) d\vartheta.$$

Полное сечение эффекта Комптона:

$$\sigma = \pi r_0^2 \frac{mc^2}{\hbar\omega_1} \left( \ln \frac{2\hbar\omega_1}{mc^2} + \frac{1}{2} \right) \quad (\hbar\omega_1 \gg mc^2),$$

$$\sigma = \frac{8}{3} \pi r_0^2 \left( 1 - 2 \frac{\hbar\omega_1}{mc^2} \right) \quad (\hbar\omega_1 \ll mc^2).$$

Сечение фотоэффекта для  $K$ -электронов:

$$\sigma_K = \frac{128\pi e^2 \omega_K^2}{3m\omega^4} \exp[-4\xi \operatorname{arccotg} \xi] (1 - \exp(-2\pi\xi))^{-1},$$

$$\xi = \omega_K^{1/2} (\omega - \omega_K) \quad (\hbar = c = 1);$$

$\hbar\omega_K$  — энергия связи  $K$ -электрона.

Соотношение Эйнштейна для кинетической энергии  $T$  электрона, вылетающего при фотоэффекте:

$$T = \hbar\omega - A;$$

$A$  — работа выхода.

Сечение образования электронно-позитронной пары в ультрарелятивистском случае ( $\hbar\omega \gg mc^2$ ):

$$\sigma = \frac{e^2}{\hbar c} Z^2 r_0^2 \left( \frac{28}{9} \ln \frac{2\hbar\omega}{mc^2} - \frac{218}{27} \right);$$

$eZ$  — заряд ядра.

Средняя энергия частиц ливня на глубине  $x$ :

$$E(x) \approx E_0 2^{-x/\bar{l}};$$

$\bar{l}$  — средняя длина свободного пробега.

Сечение аннигиляции пары для медленных позитронов ( $v_+ \ll c$ ):

$$\sigma = \pi r_0^2 (v_+/c)$$

и для быстрых позитронов ( $\epsilon_+ \gg mc^2$ ):

$$\sigma = \pi r_0^2 \frac{mc^2}{\epsilon_+} \left( \ln \frac{2\epsilon_+}{mc^2} - 1 \right).$$

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Постоянная	Обозначение	Числовое значение
Скорость света в вакууме	$c$	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h$	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Заряд электрона	$e$	$1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная тонкой структуры	$\alpha$	$0,0072973506$
Масса покоя электрона	$m_e$	$9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	$m_p$	$1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	$m_n$	$1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Больцмана	$k$	$1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Молярная газовая постоянная	$R$	$8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F$	$96484,56 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Магнетон Бора	$\mu_B$	$9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$
Постоянная Ридберга	$R_\infty$	$10973731,77 \text{ м}^{-1}$
Классический радиус электрона	$r_e$	$2,8179380 \cdot 10^{-15} \text{ м}$
Радиус первой боровской орбиты	$a_0$	$0,52917706 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

## ЛИТЕРАТУРА

*Ахиезер А. И., Берестецкий В. Б.* Квантовая электродинамика.— М.: Наука, 1983.— 432 с.

*Блохинцев Д. И.* Основы квантовой механики.— М.: Наука, 1976.— 664 с.

*Борн М.* Атомная физика.— М.: Мир, 1970.— 484 с.

*Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.— 752 с.

*Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— 2-е изд.— М.: Наука, 1964.— 567 с.

*Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.— 623 с.

*Пайерлс Р.* Электронная теория металлов.— М.: Изд-во иностр. лит., 1947.— 184 с.

*Ферми Э.* Квантовая механика (конспект лекций).— М.: Мир, 1968.— 367 с.

*Ферми Э.* Молекулы и кристаллы.— М.: Изд-во иностр. лит., 1947.— 265 с.

*Ферми Э.* Ядерная физика.— М.: Изд-во иностр. лит., 1951.— 147 с.

*Шпольский Э. В.* Атомная физика.— М.: Наука, 1974.— 447 с.

- Абсолютно черное тело 16  
 Авогадро закон 11  
 Адиабатический инвариант 26  
 Азимутальное квантовое число 43, 77  
 Акустические и оптические ветви колебания 189  
 Амплитуда вероятности 67  
 Аннигиляция позитрона 240  
 Антисимметричная функция системы тождественных частиц 110  
 Атом 9  
 — в химии 10  
 Атомизм у Лукреция Кара 9  
 Атомная масса 11  
 Боровские орбиты 39, 97  
 Валентность 152  
 Вектор обратной решетки 183  
 Вероятность дипольного излучения 218  
 — нахождения электрона водорода в данной точке 98  
 Волна де Бройля 48, 49  
 Волновая механика Шредингера 64  
 — функция в импульсном пространстве 99  
 — — системы двух электронов 110  
 Волновой вектор электрона в кристалле 196  
 — пакет 58  
 Волновое уравнение 64  
 Вращательные термы двухатомной молекулы 157  
 — — многоатомной молекулы 169  
 Газовая постоянная 13  
 Гамильтониан 69  
 — взаимодействия атома с магнитным полем 131  
 — релятивистского взаимодействия 103  
 Гетерополярная молекула 139  
 Главное квантовое число 44, 100  
 Гомеополярная связь 140, 152  
 Группа симметрии молекулы 170  
 Групповая скорость 59  
 Давление газа 12  
 Дальтона закон 11  
 Диамагнитная восприимчивость газа 136  
 Диамагнитный момент атома 136  
 Дискретная энергетическая структура 21  
 Закон простых и кратных отношений 11  
 — сохранения четности 129  
 Замкнутые электронные оболочки 119  
 Заполнение атомных оболочек 122

- Зонная структура электронного спектра в кристалле 195
- Интеграл столкновений 209
- — обусловленный испусканием и поглощением фонона 210
- Интенсивность дипольного излучения 218
- тормозного излучения 223
- Ионизационные потери 221
- Испускательная способность 16
- Катодные лучи 36
- Квадрат момента 76
- Квазиимпульс электрона 197, 210
- Квазиклассическая волновая функция 89
- Квантовые числа 43
- Кирхгофа закон 15
- Классический радиус электрона 36
- Колебания многоатомной молекулы 169
- цепочки одинаковых атомов 186
- — разных атомов 187
- Колебательные термы двухатомной молекулы 157
- Коммутирующие и некоммутирующие операторы 71
- Корпускулярная природа света 28
- Корреляция между моментом импульса ядер в молекуле и примерным их спином 165
- Кристаллические системы 181
- Кюри закон 135
- Ларморова прецессия 131
- Магнетон Бора 84
- Магнитное квантовое число 77
- Матрицы 78
- Паули 87
- Матричная механика Гейзенберга 81
- Металлы и диэлектрики 204
- Множитель Ланде 133
- Молекулярная масса 11
- Моль 11
- Момент фотона 220
- Обменная энергия 148
- Обозначения термов 107, 143
- Общее выражение для волновой функции атома водорода 100
- Оператор импульса 72
- магнитного момента атома 86, 131
- момента 75
- скорости 80
- ускорения 81
- энергии 69
- Операторы энергии спин-орбитального взаимодействия 102
- Оптико-механическая аналогия 50
- Оптические соотношения неопределенности 60
- Опыт Штерна и Герлаха 83
- Эйнштейна — де Гааза 156
- Опыты Девиссона — Джермера 47
- Резерфорда 31
- Франка и Герца 36
- Орбитальный и спиновый моменты 85
- Ортоводород и пароводород 165
- Основной уровень 38, 67
- Основные состояния атомов 98, 119
- Парамагнитная восприимчивость газа 135
- Парамагнитный момент атома 135
- Периодическая система элементов 122
- Планетарная модель атома 34
- Плотность потока вероятности 67, 68

- Поглощательная способность тела 15  
 Полная энергия черного излучения 24  
 Полный гамильтониан электрона в центральном поле 103  
 — момент количества движения 88  
 Полупроводники 206  
 Постоянная Больцмана 13  
 — Планка 21  
 — Ридберга 41  
 Потенциал самосогласованного поля 115  
 Правило Хунда 125  
 Принцип Гюйгенса 55  
 — Мопертюи 50, 51  
 — Паули 114  
 — соответствия 42  
 — Ферма 50, 51  
 Проекция полного момента электронов на ось его молекулы 141  
 Проницаемость барьера 92  
 — — для  $\alpha$ -частиц 93  
 Радиальная волновая функция 95  
 — функция основного состояния атома водорода 97  
 Радиусы боровских орбит 39  
 Различные ветви колебания 190  
 Разрешающая сила оптических приборов 58  
 Рассеяние  $\alpha$ -частиц 31  
 Решетки Браве 181  
 Ридберговские атомы 138  
 Рождение электронно-позитронной пары 235  
 Сверхпроводимость 211  
 Серия Бальмера 41  
 — Лаймана 41  
 Сечение образования электронно-позитронной пары фотоном 237  
 — рассеяния фотона электроном при малых энергиях 233  
 — тормозного излучения 223  
 — фотоэффекта 233  
 — эффекта Комптона 232  
 Симметричная волновая функция системы тождественных частиц 110  
 Силы Ван-дер-Ваальса 167  
 Слабо- и сильносвязанные электроны в кристалле 198, 201  
 Сложение моментов 77  
 Случай связи  $a$  и  $b$  в молекуле 161  
 Собственная функция оператора 69  
 Собственное значение оператора 69  
 Собственные значения квадрата момента и его проекции 76, 77  
 Соотношения неопределенности Гейзенберга 61  
 Спектральная плотность черного излучения 25  
 Спектральные термы 41  
 Спин 83  
 Спиновые состояния двухэлектронной системы 144  
 Спонтанная намагниченность 155  
 Спонтанное и индуцированное излучение 218  
 Стефана — Больцмана закон 24  
 Стоячая волна 67  
 Счет колебаний 17  
 Типы кристаллов 178  
 Тонкая структура уровней 107  
 Тормозные потери 224  
 Угловая часть Лапласиана 77  
 Уравнение для радиальной функции атома водорода 96  
 — Максвелла 17  
 — непрерывности 68

- состояния идеального газа 13  
— Томаса — Ферми 117  
— Шредингера 64  
Условие Брэгга 47  
— квантования Бора — Зоммерфельда 28, 43, 91  
— нормировки 69  
— частот Бора 41  
  
Фазовая скорость 64  
Фарадея закон для электролиза 13, 14  
Фонон 191  
Формула Больцмана 22  
— Бора 40  
— Вавилова — Черенкова 225  
— Дебая 194  
— Друде 208  
— Комптона 227  
— Планка 23  
— Резерфорда 33  
— Рэлея — Джинса 30  
— Тамма — Франка 225  
— Томсона 230  
— Эйнштейна для фотоэффекта 235  
Фотон 28  
Фотоэффект 233  
  
Химический элемент 10  
Холодное вырывание электронов 93  
Черное излучение 16  
Четность состояния 129, 163, 220

Число Авогадро 11

Шаровые функции 77  
Ширина и время жизни уровня 63  
  
Электролиз 13  
Электромагнитный ливень 238  
Электронная энергия двухатомной молекулы водорода 150  
Электронные оболочки 119  
— термы двухатомной молекулы 141  
Элементарная ячейка 179  
Элементарный заряд 14  
Энергия акустических колебаний 193  
— атома водорода с учетом спин-орбитального взаимодействия 102  
— поля в виде суммы энергий осцилляторов 19  
Энергетический спектр в случае потенциальной ямы 66  
Эренфеста закон 81  
Эрмитовский оператор 70  
Эффект Вавилова — Черенкова 225  
— Зеемана 133  
— Комптона 226  
— Штарка 127  
— — для водорода 129  
Эффективное сечение рассеяния  $\alpha$ -частиц 33  
  
Ядерная четность 164

Справочное издание  
АЛЕКСАНДР ИЛЬИЧ АХИЕЗЕР  
**АТОМНАЯ ФИЗИКА**  
СПРАВОЧНОЕ ПОСОБИЕ

*Печатается по постановлению ученого совета  
Харьковского физико-технического  
института АН УССР  
и решению редакционной коллегии справочной  
литературы АН УССР*

Редактор *А. С. Слыщенко*  
Художественный редактор *А. В. Косяк*  
Технический редактор *Г. М. Ковалева*  
Корректоры *И. В. Точаненко,*  
*Л. Н. Рогета*

ИБ № 9524

Сдано в набор 15.05.87. Подп в печ. 26.11.87.  
БФ 24391. Формат 84×108/32. Бум. тип. № 2.  
Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 14,07. Усл.  
кр.-отт. 14,28. Уч. изд. л. 19,04. Тираж 8300 экз.  
Заказ 7-205. Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Наукова думка».  
252601 Киев 4, ул. Репина, 3.

Книжная фабрика им. М. В. Фрунзе,  
310057 Харьков 57, ул. Донец-Захаржевского, 6/8.

А. И. Ахиезер

---

# АТОМНАЯ ФИЗИКА

СПРАВОЧНОЕ ПОСОБИЕ