

ЗМІСТ

Глава 1. ВСТУП

1.1	Предмет та зміст атомної фізики	3
1.2	Значення атомної фізики в формуванні світогляду	4
1.3	Значення атомної фізики для практики	6
1.4	Значення атомної фізики для фахівців у галузі радіофізики і електроніки	6
1.5	Короткий історичний екскурс	7
1.6	Контрольні запитання. Література	10

Глава 2. КОРПУСКУЛЯРНІ ТА ХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ ЧАСТИНОК

2.1	Відкриття корпускул	11
2.2	Вимірювання заряду електрона. Досліди Міллікена	16
2.3	Маси атомів. Ізотопи.	19
2.4	Релятивістські та нерелятивістські частинки. Рівняння руху релятивістських частинок	23
2.5	Зв'язок між масою, енергією та імпульсом	23
2.6	Розсіювання електронів у розріджених газах	24
2.7	Класичний розгляд розсіювання. Ефективний переріз розсіювання	27
2.8	Зміна інтенсивності пучка частинок внаслідок розсіювання в речовині	29
2.9	Довжина вільного пробігу частинки в речовині	31
2.10	Розсіювання електронів з енергіями $E > 50 \text{ eV}$	31
2.11	Ефект Рамзауера	33
2.12	Неможливість пояснення процесів розсіювання на підставі класичних уявлень	35
2.13	Висновки	36
2.14	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	37

Глава 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ПЕРЕДУМОВИ СУЧАСНОЇ ТЕОРІЇ АТОМА

3.1	Досліди Резерфорда з розсіювання α -частинок	40
3.2	Формула Резерфорда	45
3.3	Планетарна модель атома; труднощі її пояснення на підставі класичних уявлень.	50
3.4	Загальні характеристики атомних спектрів.	50
3.5	Спектральні терми.	52
3.6	Комбінаційний принцип (Рідберга-Рітца)	52

3.7	Спектр атомів водню.	53
3.8	Досліди Франка і Герца. Визначення потенціалів збудження.	55
3.9	Визначення потенціалів іонізації атомів.	58
3.10	Висновки.	59
3.11	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	60

Глава 4. АТОМ ВОДНЮ ПО БОРУ РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА

4.1	Постулати Бора.	63
4.2	Рівні енергії та стаціонарні орбіти	64
4.3	Позитроній та мезоатом	68
4.4	Еліптичні орбіти. Головне та орбітальне квантові числа	70
4.5	Теорія Бора, як проміжний етап у розвитку уявлень про будову атома	74
4.6	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	76

Глава 5. ХВИЛЬОВА ПРИРОДА МАТЕРІЇ.

5.1	Передумови пізнання хвильової природи матерії	78
5.1.1	Квантова природа випромінювання світла	78
5.1.2	Квантова природа поглинання світла	79
5.1.3	Короткохвильова границя неперервного спектра рентгенівських променів	80
5.1.4	Ефект Комптона	82
5.1.5	Некогерентне розсіювання квантів на електронах	90
5.1.6	Оптико-механічна аналогія	94
5.2	Гіпотеза та формула де Бройля	96
5.3	Експериментальне обґрунтування хвильової природи матерії	99
5.3.1	Досліди Рамзауера	99
5.3.2	Досліди Девісона та Джермера по відбиттю електронів від граней монокристалів	99
5.3.3	Досліди Томсона по проходженню електронів крізь тонкі плівки речовини	107
5.4	Дифракція та інтерференція інших частинок та атомів	110
5.5	Дифракція поодиноких електронів	113
5.6	Визначення довжини хвилі матеріальних частинок із дослідів по дифракції електронів на кристалах	114
5.7	Електронографія та нейтронографія	114

5.8	Висновки	118
5.9	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	119

Глава 6. ХВИЛЬОВА ФУНКЦІЯ ЕЛЕКТРОНІВ ТА ЇЇ ФІЗИЧНИЙ ЗМІСТ

6.1	Хвильова функція плоскої хвилі де Бройля.	127
6.2	Хвильовий пакет, як модель частинки та її недосконалість	128
6.3	Фізичний зміст хвильової функції.	133
6.4	Співвідношення невизначеностей	138
6.5	Висновки	144
6.6	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	145

Глава 7. РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА

7.1	Рівняння Шредінгера	149
7.2	Найпростіші випадки рішення рівнянь Шредінгера	154
7.2.1	Частинка в потенціальній ямі з нескінченними стінками	154
7.2.2	Частинка в потенціальній ямі зі скінченними стінками	157
7.3	Гармонічний осцилятор	158
7.4	Прозорість потенціального бар'єра (тунелювання)	160
7.5	Оператори	169
7.6	Висновки	172
7.7	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	175

Глава 8. УЯВЛЕННЯ ПРО БУДОВУ АТОМА В КВАНТОВІЙ МЕХАНІЦІ

8.1	Схема рішення рівняння Шредінгера для атома водню	178
8.2	Кутова частина рівняння Шредінгера	180
8.3	Кутовий розподіл густини ймовірності знайти електрон в атомі водню. Електронна хмара. Атомні орбіталі.	182
8.4	Фізичний зміст квантових чисел m та ℓ	187
8.5	Просторове квантування	190
8.6	Радіальна частина хвильової функції електрона атома водню	193
8.7	Квантові числа і їхній фізичний зміст	201
8.8	Правила відбору квантових чисел	202

8.9	Висновки	205
8.10	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	207

Глава 9. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ПРО БУДОВУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ АТОМІВ

9.1	Структура атомів лужних металів, валентний електрон	214
9.2	Зняття виродження за квантовим числом ℓ	215
9.3	Спектральні серії атомних спектрів лужних металів	217
9.4	Дублетна структура термів та спектральних ліній атомів лужних металів	221
9.5	Спін електрона	222
9.6	Сума моментів кількості руху	223
9.7	Тонка структура спектрів складних атомів як наслідок спін-орбітальної взаємодії	225
9.8	Особливості тонкої структури атомних спектрів лужних металів	228
9.9	Надтонка структура спектральних термів атомів лужних металів	232
9.10	Висновки	234
9.11	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	235

Глава 10. ТОНКА СТРУКТУРА АТОМНОГО СПЕКТРА ВОДНЮ

10.1	Тонка структура ліній спектра атомів водню. Спін-орбітальна взаємодія	239
10.2	Надтонка структура ліній атомного спектра водню. Вплив ядерного спіну	241
10.3	Досліди Лемба і Різерфорда по вимірюванню зміщення енергетичних рівнів атомів водню в	242
10.4	Поняття про нульові коливання та поляризацію вакууму як причини лембівського зсуву	245
10.5	Висновки	251
10.6	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	252

Глава 11. ВЕКТОРНА МОДЕЛЬ АТОМА

11.1	Векторна модель атома. Типи зв'язку атомних моментів	255
11.2	Нормальний або Рассел-Саундеровський зв'язок	256
11.3	Квантові числа складних атомів. Правила	259

	відбору	
11.4	Систематика атомних спектрів з нормальним зв'язком	261
11.5	Приклади застосування векторної моделі	263
11.6	J-J зв'язок	268
11.7	Висновки	271
11.8	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	272

Глава 12. АТОМ ГЕЛІЮ

12.1	Рівняння Шредінгера для двохелектронного атома	278
12.2	Метод збурень	279
12.3	Принцип Паулі	283
12.4	Висновки	287
12.5	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	288

Глава 13. ІНТЕНСИВНІСТЬ ТА ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ

13.1	Ймовірність переходів	293
13.2	Золоте правило Фермі	294
13.3	Сила осцилятора	299
13.4	Поглинання світла	301
13.5	Інтенсивність спектральних ліній	302
13.5	Ширина спектральних ліній.	303
13.6	Принципи генерації електромагнітних коливань (лазери).	308
13.7	Висновки	316
13.8	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.	317

Глава 14. БУДОВА ТА ЗАПОВНЕННЯ ОБОЛОНОК СКЛАДНИХ АТОМІВ. ТЕОРІЯ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

14.1	Послідовність заповнення електронних оболонок атомів.	321
14.2	Періодична система елементів.	324
14.3	Недоліки квантової теорії періодичної системи елементів.	333
14.4	Прикінцеві зауваження.	333
14.5	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література	334

Глава 15. РЕНТГЕНІВСЬКІ ПРОМЕНІ

15.1	Характеристичний спектр рентгенівських променів	340
15.2	Спектри поглинання рентгенівських променів	346
15.3	Оже ефект	350
15.4	Висновки	351
15.5	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література	352

Глава 16. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АТОМІВ

16.1	Орбітальний та спіновий магнетизм. Магнетон Бора	357
16.2	Сумарний магнітний момент кількості руху. Множник Ланде.	359
16.3	Просторове квантування.	362
16.4	Гіромагнітні ефекти	363
16.5	Досліди Штерна і Герлаха	365
16.6	Сучасні методи визначення магнітних моментів	368
16.7	Ядерний магнітний резонанс. Поняття про ядерний магнетизм, як причину надтонкої структури спектральних ліній	374
16.8	Висновки	377
16.9	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література	378

Глава 17. ВПЛИВ МАГНІТНОГО ТА ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛІВ НА АТОМИ

17.1	Ефект Зеємана	382
17.2	Аномальний ефект Зеємана і його квантова теорія.	385
17.3	Ефект Пашена Бака	389
17.4	Поляризація світла в ефекті Зеємана	392
17.5	Ефект Штарка	393
17.6	Сукупність атомів у магнітному полі	399
17.6А	Парамагнетизм речовини	399
17.6Б	Діамагнетизм речовини. Теорема Лармора	402
17.7	Циклотронний резонанс	403
17.8	Висновки	405
17.9	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література	407

Глава 18. ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

18.1	Вступ	414
18.2	Іонний зв'язок	418

18.3	Ковалентний зв'язок	416
18.4	Сили Ван-дер-Ваальса	425
18.5	Водневий зв'язок	427
18.6	Метод валентного зв'язку	428
18.7	Метод молекулярних орбіталей	429
18.8	Гібридизація орбіталей	432
18.9	Висновки	438
18.10	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література	439

Глава 19. СПЕКТРИ МОЛЕКУЛ

19.1	Загальна характеристика	442
19.2	Обертальні спектри молекул	443
19.3	Коливальні спектри молекул	449
19.4	Коливально-обертальні спектри молекул	454
19.5	Електронні стани	459
19.6	Принцип Франка-Кондона. Якісне пояснення інтенсивності ліній молекулярних спектрів	461
19.7	Комбінаційне розсіювання світла	471
19.8	Висновки	477
19.9	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література	478

Глава 20. КВАНТОВІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ

20.1	Вступ	485
20.2	Електрон у полі періодичного потенціалу	488
20.3	Модель Кроніга - Пені	492
20.4	Зони Бріллюена	494
20.5	Заповнення енергетичних зон електронами	496
20.6	Густина станів	499
20.7	Динаміка електронів, ефективна маса, електрони та дірки	501
20.8	Електропровідність металів	505
20.9	Особливості напівпровідників	507
20.10	Магнітні властивості твердих тіл	514
20.11	Обмінний гамільтоніан Гайзенберга. Спонтанна намагніченість, феромагнетизм та антиферомагнетизм	515
20.12	Феромагнітні домени, стінки Блоха	517
20.13	Спінові хвилі	521
20.14	Надпровідність	524
20.15	Магнітні властивості надпровідників	527
20.16	Критичний струм та критичне магнітне поле	529
20.17	Ефекти Джозефсона	530

20.18	Високотемпературна надпровідність	534
20.19	Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література	535
	ПІСЛЯМОВА	540

1. ВСТУП

*«Лиш тот умен, кто понимает ,
Что неучен, что мало знает».*

Абу Шуккер

1.1. Предмет та зміст атомної фізики. 1.2. Значення атомної фізики в формуванні світогляду. 1.3. Значення атомної фізики для практики. 1.4. Значення атомної фізики для фахівців у галузі радіофізики і електроніки. 1.5. Короткий історичний екскурс. 1.6 Контрольні запитання. Література.

1.1. Атомна фізика - це розділ фізики, у якому вивчається електронна будова атомів, молекул та конденсованого стану речовини. Цей розділ досить широкий і його досить важко окреслити в короткій формі. Можна лише вказати, що в атомній фізиці **розглядаються такі питання:** складові частини атома, взаємодія між ними, їхній рух, будова електронних оболонок атомів, електричні, магнітні та оптичні властивості атомів, здатність атомів об'єднуватись один з одним у молекулах, здатність атомів та молекул з'єднуватись в кластери (кластер - пучок) та утворювати конденсовані фази речовини (рідини та тверді тіла), механічні, електричні, оптичні, хімічні властивості речовини в зв'язку з особливостями її атомної та електронної будови.

Об'єкти атомної фізики мають **характерні значення розмірів, маси й енергії**. Розміри атомів становлять $\sim 10^{-8}$ см, атомних ядер $\sim 10^{-13}$ см, класичний радіус електрона $r_e = 2,8 \times 10^{-13}$ см. Маса електронів $m = 9,1 \times 10^{-28}$ г, атомних ядер $1836 m < M < 227 \times 1836 m$. Енергії електронів знаходяться в інтервалі значень $13,6 \text{ eV} < E < 0,16 \text{ eV}$ (між енергією іонізації атома водню й атомів з атомним номером $Z=106$). Більшість атомних процесів відбувається на відстанях більших 10^{-9} см, з енергіями меншими 10^4 eV . Діапазон спектральних особливостей атомних та молекулярних процесів є дуже широкий. Він охоплює: радіодіапазон ($\lambda = 10^4 \div 0,1$ см), область мікрохвиль ($\lambda = 0,01 \div 0,1$ см), інфрачервону область ($\lambda = 10^{-1} \div 10^{-4}$ см), видимий і ультрафіолетовий діапазони ($\lambda = 10^{-4} \div 10^{-6}$ см) і область рентгенівських променів ($\lambda = 10^{-6} \div 10^{-9}$ см).

Здобутки атомної фізики дають нам важливу інформацію - ключ для систематизації, пояснення та прогнозування найбільш загальних закономірностей світу, що оточує нас: сонця, неба, землі, живих істот, бездонних очей коханої дівчини або мужнього красеня

Аполлона. Усе це - химерна гра електронних хмар! Красиво та досить чітко цю думку висловив поет Валерій Брюсов:

“Быть может эти электроны -
Миры, где пять материков,
Искусства, знания, войны, троны
И память сорока веков!
Еще быть может, каждый атом -
Вселенная, где сто планет;
Там все, что здесь в объеме сжатом,
Но также то, чего здесь нет.”

Від праматері Єви успадкували люди невивгубний потяг до знань, коли рай був замінений яблуком знань. Знання формують людину, дають їй силу, хоча й не завжди зичать їй щастя. Знання дає могутність і свободу. Проте свобода вимагає:

**культури,
самодисципліни й
скромності,
дбайливого, бережного відношення до
нашої тендітної блакитної планети Земля, чуйного відношення
один до одного.**

1.2. Атомній фізиці належить особливе місце в загальному курсі фізики, тому що вона **формує світогляд сучасної людини**. В ній уперше людина знайомиться з новими уявленнями квантової механіки. Виявляється, що *всі елементарні частинки мають властивості як матеріальних тіл - корпускул, так і хвиль*. Корпускули - локалізовані об'єкти (від слова локус - місце), які рухаються по визначених (детермінованих) траєкторіях. Хвилі - делокалізовані об'єкти, які розповсюджуються у всьому просторі, заломлюються, дифрагують та інтерферують. Таким чином, один і той же об'єкт - елементарна частинка є кентавром, бо виявляє взаємно суперечливі з точки зору здорового глузду властивості: *локалізації та делокалізації*. Локалізована частинка повинна знаходитись у певній точці простору, а хвиля - делокалізована й повинна бути розмазаною по всьому простору. Засвоєння цих ідей потребує перегляду усталених уявлень, котрі формуються при вивченні попередніх розділів класичної фізики. На зміну класичній фізиці приходить *квантова фізика* (квантова механіка), яка вивчає **корпускулярно-хвильовий дуалізм**, притаманний частинкам, фотонам і іншим об'єктам мікросвіту. Знання нових властивостей частинок і квантів руйнують тісні рамки "здорового глузду", які виникають у людей внаслідок повсяк-

денного спостереження за поведінкою макро тіл. Ця обставина значно ускладнює шлях до опанування атомною фізикою. Проте, як казав Цицерон: "Розуму не приходится вибирати, коли існує вибір між істиною й вигадкою". У зв'язку із цим потрібно не насилувати природу, а ставити їй точні влучні запитання.

Новою ознакою атомної фізики, як і інших розділів фізики, є відтепер те, що її стрижнем є *квантова механіка*, основними творцями якої були дуже молоді люди: Вернер Гейзенберг, Поль Дірак, Паскуаль Йордан, Вольфганг Паулі, всім їм було біля двадцяти років. Трохи старшим був **Ервін Шредінгер**, який опублікував своє знамените хвильове рівняння для мікрочастинок **у** віці 33-х років. На відміну від класичної фізики квантова фізика починає оперувати поняттям ймовірності для опису не лише великих ансамблів частинок, але й для характеристики окремих елементарних актів, що відбуваються за участю окремих частинок. На відміну від класичних ансамблів, у яких кожна частинка розглядалась локалізованою, тобто такою, що рухається вздовж певної траєкторії, у квантовій механіці втрачається локалізація, і застосовується ймовірність для характеристики окремих елементарних актів. Бог дійсно грає в кості! Хоча дуже хочеться, щоб було так, як писав О. Блок: „Сотри случайные черты и ты увидишь – мир прекрасен!”

Виявилось також, що у квантовій механіці *порушується лапласівський принцип причинності*. На відміну від принципу причинності Лапласа¹, згідно якого після події **A** - причини однозначно відбувається подія **B** - наслідок, у квантовій механіці після події **A** - причини з певною ймовірністю відбуваються події наслідки **B, C, D** тощо. Таким чином, **розширюється поняття про причинно-наслідкові зв'язки** в оточуючому нас світі. У цьому полягає **глибоке методологічне значення атомної фізики**. Значні зміни в науці виникають не тоді, коли виникають нові теорії, а коли змінюються найпростіші моделі, за допомогою яких учені формулюють та опановують теорією, тобто вони виникають одночасно зі створенням **нової парадигми**² - концептуальної моделі нового зразка, яка охоплює властивості цілого класу задач. В атомній фізиці - це хвилеві та корпускулярні властивості частинок та використання ймовірності для опису актів їхньої поведінки й станів.

¹ П'єр Симон Лаплас (1749-1827)- видатний французький астроном, математик і фізик, член Паризької академії наук, міністр Наполеона.

² Парадигмою називається сукупність теоретичних передумов, що визначають конкретні наукові дослідження, визнані науковою громадськістю на даному етапі розвитку науки.

1.3. Атомна фізика має велике практичне значення. *По-перше*, вона дає основу для логічно не суперечливого пояснення будови атомів, молекулярного зв'язку, будови молекул та твердих тіл, властивостей металів, напівпровідників та діелектриків і інших властивостей речовини.

По-друге, вона виявилась спроможною не тільки пояснювати відомі властивості речовини, але й пояснювати нові явища, які класична фізика не змогла пояснити. Мова йдеться про такі макроскопічні квантові явища, як тунелювання, надплинність, надпровідність тощо.

По-третє, вона дозволяє передбачувати нові особливості явищ та нові явища, наприклад, позитрон Дірака, тунельний ефект, квантові ями, квантові точки тощо.

1.4. Атомна фізика є базою таких наук, як мікро та наноелектроніка, фізика напівпровідників, фізика плазми, фізика низьких температур та кріогенна електроніка, електронна, атомна і молекулярна спектроскопія, квантова радіофізика, лазерна фізика, тощо. Лише перелік цих дисциплін свідчить про важливе місце атомної фізики в підготовці інженера-дослідника в галузі радіофізики та електроніки. Вона дає основу для його фахових знань і формує його світогляд. На відміну від вузьких фахових знань та навичок ці знання значно повільніше старіють та змінюються. Вони є основою фундаментальної підготовки наукових співробітників, інженерів-дослідників та інженерів - практиків. **Досягнення** атомної фізики широко використовують в своїй роботі хіміки, біологи, геологи, медики, інженери-практики.

Якщо 19 століття - вік "пари і електрики", 20 століття – ера квантової фізики, то 21 століття – вік наноелектроніки і нанотехнологій.

Шуткуючи, я завжди кажу студентам: "Оволодівши основами атомної фізики, Ви стаєте надзвичайно розумними, значно розумнішими за нас, бо *на Вашому боці є така перевага як молодість*. Ви вже маєте змогу творити нове! Проте Ви ще не усвідомлюєте цього і не маєте досвіду та необхідних навичок. На спеціальних кафедрах, якщо Ви докладете зусиль, Вам допоможуть позбутися цього недоліку й набути основ фахових знань та навичок. А коли потяг до нового у Вас не згасне, то з Богом до нових звершень! Nulla dies sine linea. Per aspera ad astral! (Жодного дня без рядка. Через тернії до зірок!)"

1.5. Звернемося тепер до історії розвитку атомної фізики.

А) Поняття атом (неподільний) виникло в давнину для визначення кількості речовини, що не піддається поділу. Ще до нашої ери філософи **Анаксимен** Мілетський ((помер у 528 році до Р.Х) – стародавній натурфілософ мілетської школи, учень і послідовник Анаксимандра. Він уважав, що світ складається з першоелементів. Уперше ввів поняття про розрідження й згущення першоелементів.). **Анаксагор** із Клазомен (500-428 рр до Р.Х.) (стародавній грецький учений філософ. 30 років прожив у Афінах і заснував там афінську школу. Був обвинувачений у безбожії та емігрував у місто Лампсак. Світ за Анаксагором складався з нескінченної кількості частинок „насінин“, які приведені в рух зовнішнім агентом „розумом“ (нусом). Під дією обертання відбувається відділення темного від світлого, холодного від гарячого, сухого від мокрого... При перетвореннях загальна кількість речовини залишається незмінною. **Демокріт** із Айдери у Фракії (біля 460-370 рр до Р.Х.) (великий стародавній грецький філософ матеріаліст, атоміст, учень засновника стародавньо-грецької атомістики Левкіда) та **Епікур** (341-270 рр до Р.Х.) - відомий старогрецький філософ. У 306 році до Р.Х він заснував афінську школу під назвою „Сад Епікура“. У своїх вченнях про природу Епікур був послідовником атоміста Демокрита. Він стверджував, що всі тіла є сукупністю неділимих щільних частинок – атомів, різних за величиною, вагою та формою. Вони рухаються в пустоті з однаковою швидкістю, але можуть зіштовхуватися. Тіла розкладаються на атоми. Душа також складається з атомів. Він визнавав блаженно байдужих богів у просторі між світами, які не втручаються в життя космосу й людей. Девізом Епікура була формула – **живи відокремлено**. Мета життя – відсутність страждань, здорове тіло й безтурботність духа. Пізнання природи звільняє від страху смерті. Коли ми є, – вважав він, – то смерті не має, а коли смерть настає, то нас уже не має. Ці вчені -філософи використовували поняття **атом як неподільну частину речовини**. Коханка й учениця Епікура **Філеніс** із **Леокадії (острів Лебос)** написала фізичний трактат про атоми з гачками, якими вони з'єднуються для утворення тіл – перший твір про хімічні зв'язки.

Б) Проте лише в кінці **19 - на початку 20 ст.** успіхи молекулярно-кінетичної теорії та спостереження броунівського руху³ утвердили у фізиці поняття атома як реального фізичного об'єкта. Був встановлений газокінетичний розмір атомів $10^{-8}\text{см} = 1\text{\AA}$. Було також остаточно встановлено, що атоми та молекули можуть змінювати свій заряд, і ставати іонами, тобто вони мають електричну складову частину у своїй будові.

В 1881 році спочатку **Дж.Дж. Стоней**⁴, а за ним **Герман Людвіг Фердинант Гельмгольц** (1821-1894)⁵, аналізуючи закони електролітичної дисоціації, встановили, що один грам-моль речовини переносить **$F = 9,685 \times 10^4$ кулонів** заряду, де F - число Фарадея. Гельмгольц поділив число Фарадея⁶ на число Авогадро **$N_A = 6,022 \times 10^{23}$** (число атомів в одному грам атомі речовини) і одержав величину елементарного заряду рівну **$e = F/N_A = 9,649 \times 10^4 / 6,0221 \times 10^{23} = 4,8 \times 10^{-10} \text{CGSE}$** . Таким чином, було показано, що в явищі електролітичної дисоціації електричний струм переноситься атомними або молекулярними іонами, тобто атомами або молекулами, що втратили або придбали заряд, кратний елементарному заряду **e** .

Ще більш інформативними виявились дослідження явища переносу електричного заряду в розріджених газах. Ці дослідження показали, що **нейтральні атоми** в умовах електричного розряду в розріджених газах **іонізуються**, тобто **втрачають власні заряди**. Виявилось, що всі заряди кратні найменшому зарядові $e = 4,8 \times 10^{-10} \text{CGSE}$. Вивчення поведінки додатних та від'ємних зарядів в електричних та магнітних полях дозволило визначити маси заряджених частинок і іонів. Найменший від'ємний заряд мала частинка з масою $m_0 = 9,08 \times 10^{-28} \text{г}$. Ця

³ Зокрема вперше броунівський рух був спроектований на екран та показаний студентам на лекціях в Київському університеті св. Володимира лекційним демонстратором моїм дідом Олексієм Павловичем Шереметьєвим, автором багатьох яскравих лекційних демонстрацій з курсу фізики, а саме: броунівського руху, інтерференції поляризованих променів, тощо. Він створив для фізика Надєждіна прилади для спостереження критичних точок, запровадив уперше в Києві в ботанічному саду електричне освітлення.

⁴ Джордж Джонстон Стоней (1826-1911) – ірландський фізик і математик, висловив гіпотезу про існування малого заряду і назвав його електроном.

⁵ Герман Людвіг Фердинант Гельмгольц (1821-1894рр) - один із найвидатніших німецьких природознавців, що працювали в галузях фізики, математики, фізіології і психології, почесний професор Київського університету св. Володимира.

⁶ Майкл Фарадей (1791-1867рр) - видатний англійський фізик, автор вчення про електромагнітне поле, член королівського товариства.

частинка була названа *електроном*. Її відкриття 1897 року належить англійському фізику, лауреату Нобелівської премії з фізики **Джозефу Джону Томсону**.



ТОМСОН ДЖОЗЕФ ДЖОН (1856-1940)

Англійський фізик. Навчався в Трініті-коледжі Кембріджського університету. З 1918 і до кінця життя – ректор Трініті-коледжа. У 1884-1919 Томсон – професор Кембріджського університету й одночасно керівник Кавендишської лабораторії; у 1905-1918 – професор Королівської асоціації в Лондоні.

Найбільшу популярність Томсону принесли його роботи, пов'язані з відкриттям електрона: у 1897, досліджуючи відхилення катодних променів у магнітному й електричному полях, Томсон знайшов, що вони є **поток**ом негативно заряджених частинок. Виміряв відношення заряду частинок до маси і показав, що вони в 1837 разів легші за атом водню. У 1899 знайшов електрони у фотострумі, спостерігав ефект термоелектронної емісії. Вивчав особливості електричного розряду в газах, дав пояснення неперервного спектру рентгенівського випромінювання. Томсон – один з основоположників електронної теорії металів (1900). Їм отриманий вираз для ефективного перерізу розсіювання електромагнітних хвиль вільними електронами (формула Томсона). У 1903 побудував одну з перших моделей атома, припустивши, що атом – це позитивно заряджена сфера з вкрапленими в неї електронами. У 1904 Томсон висловив ідею про те, що електрони в атомі утворюють різні конфігурації, які обумовлюють періодичність хімічних елементів; тим самим він спробував встановити зв'язок між електронною структурою атома та його хімічними властивостями. У 1912 одержав перші дані про існування ізоотопів – знайшов атоми неону з масою 20 і 22.

Кавендишська лабораторія за час, коли її очолював Томсон, перетворилася у **провідний** дослідницький центр. Тут під керівництвом Томсона працювали Ф.Астон, У.Вільсон, Е.Резерфорд, У.Річардсон та ін. За наукові заслуги Томсон був нагороджений медалями Б.Франкліна (1923), М.Фарадея (1938), Коплі (1914) та ін. Лауреат Нобелівської премії 1906 р. з фізики «як визнання його видатних заслуг в галузі теоретичних і експериментальних досліджень електропровідності в газах».

Досконально встановлено, що для опису властивостей усіх елементарних частинок необхідно використовувати їхні релятивістські особливості, тобто вони потребують застосування теорії відносності.

В 1903 році **Дж. Дж. Томсоном** була створена *перша модель атома*. Згідно цієї моделі атом складається із розмазаного позитивного заряду в межах газокінетичного об'єму атома, в якому плавають майже точкові електрони. Проте ця модель досить швидко (1911 р.) була замінена *планетарною моделлю Резерфорда*. (*Красиві теорії часто бувають невірними.*) Ця модель також виявилась недосконалою, бо не змогла пояснити стабільність атомів. Вона була замінена *напівквантовою напівкласичною моделлю Нільса Бора* (1913 р.), у

якій стабільність атома постулюється. Саме цей час можна вважати народженням атомної фізики.

Подальші дослідження встановили, що електрони та інші частинки мають не тільки корпускулярні, а й хвильові властивості. *Виникла квантова механіка*, яка дає змогу обчислювати ймовірності різноманітних атомних процесів. При першому знайомстві ідеї квантової механіки сприймаються з недовірою та здивуванням. Проте її розрахунки підтверджуються всіма до цього часу відомими експериментами й дають змогу передбачувати нові явища. Ці нові ідеї дозволяють побудувати сучасну модель атома, основні риси якої ми будемо вивчати в цьому нормативному курсі лекцій. Вивчати їх важко, але у фізиці не має царського шляху. Шлях до неї через освіту. „Освіта – скарб, а праця – ключ до нього” (Генрі Тома Бокль).

1.6. Контрольні запитання та вправи

1. Окресліть коло питання, котрі входять до розділу атомної фізики.
2. Які нові ідеї використовує атомна фізика на відміну від класичної фізики?
3. Яке методологічне значення має вивчення атомної фізики?
4. Яке значення має атомна фізика для формування фахівця в галузі радіофізики і електроніки?
5. Сформулюйте зміст парадигми атомної фізики.
6. Назвіть основні етапи розвитку понять атомної фізики.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов. - М.: Высш.шк. -1989. - 489с.
2. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. пособие. Часть 1, Атомная физика. М.: - Наука, Гл.ред. физ. Мат. лит. - 1986. -416с.
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Голлов. из-во, -1984. -271с.
4. Шпольский Э.В. Атомная физика том 1 - М.: Из-во “Наука”, - 1974. -575с.
5. Гайда Р.П. Атомна фізика, Львів.: -1965. - 356с.

Глава 2. КОРПУСКУЛЯРНІ ТА ХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ ЧАСТИНОК

*«Розуму не приходитьсья вибирати,
коли вибір між істиною і вигадкою».*

*Марк Тулій Цицерон –
римський філософ, оратор,
державний діяч*

2.1. Відкриття корпускул. 2.2. Вимірювання заряду електрона. Досліди Міллікена. 2.3. Маса атомів. Ізотопи. 2.4. Релятивістські та нерелятивістські частинки. Рівняння руху релятивістських частинок. 2.5. Зв'язок між масою, енергією та імпульсом. 2.6. Розсіяння електронів у розріджених газах. 2.7. Класичний розгляд розсіяння. Ефективний переріз розсіяння. 2.8. Зміна інтенсивності пучка частинок внаслідок розсіяння в речовині. 2.9. Довжина вільного пробігу частинки в речовині. 2.10. Розсіяння електронів з енергіями $E > 50 \text{ eV}$. 2.11. Ефект Рамзауера. 2.12. Неможливість пояснення процесів розсіяння на підставі класичних уявлень. 2.13. Висновки. 2.14. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

2.1. Відкриття корпускул

Передумовами відкриття корпускул були дві обставини: *по-перше*, здогадка **Гельмгольца** про те, що існує найменший заряд (квант електричного заряду) і, *по-друге*, інтенсивне вивчення електричних розрядів у розріджених газах, що спостерігалися в трубках Крукса¹ та Пулюя². Електричні розряди дивували та зачаровували дослідників мінливістю та розмаїттям барв. У розрядних трубках, як це показано на схематичному рис.2.1, за анодом крізь отвір у ньому йдуть промені, котрі називаються *катодними*, а за катодом - *каналові промені*. Промені візуалізувались за допомогою люмінофора, який

¹ Крукс Уіл'ям (1832-1919рр) - англійський фізик і хімік. Відзначився експериментальними дослідженнями електричних розрядів у розріджених газах, одночасно з хіміком К.Ламі за допомогою спектрального аналізу відкрив елемент талій.

² Іван Пулюй (1845-1918рр) - видатний український фізик і електротехнік, професор Празької політехніки, автор фундаментальних досліджень газорозрядних явищ, автор ідей, покладених згодом в основу електронної теорії. Лампи Пулюя передували Х-променевим трубкам (що часом назвуть рентгєнівськими).

світиться під дією цих променів, або за допомогою світіння розріджених газів, крізь які проходять ці промені й збуджують їхні атоми.

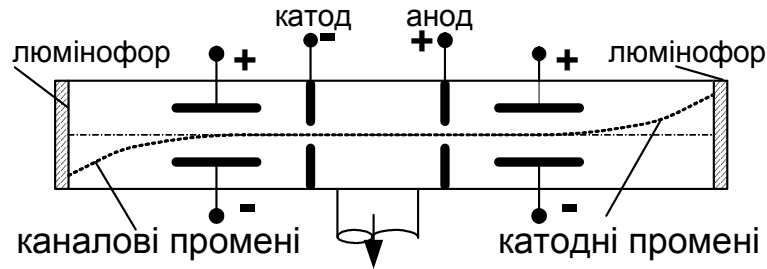


Рис.2.1. Газорозрядна трубка Крукса.

Електричні та магнітні поля відхиляють катодні й каналові промені в протилежні напрямки, із чого можна було дійти до висновку, що ці промені складаються із частинок із різними знаками електричних зарядів. Вплив магнітного поля свідчить також про те, що ці заряди рухаються, бо магнітне поле не діє на нерухомий заряд. Сила, що діє на заряд e з боку електричного та магнітного полів із напруженостями \mathbf{E} і \mathbf{H} , визначається за формулою :

$$\vec{F} = e\vec{E} + \frac{e}{c}[\vec{v} \cdot \vec{H}] \quad (2.1)^3$$

де \vec{v} - швидкість електрона. Виявилось також, що частинки проявляють інерціальні властивості, тобто вони мають масу m . У нерелятивістському випадку, коли швидкість частинок v менша, ніж швидкість світла c ($v/c < 1$), їхній рух в електричному й магнітному полях можна описувати за допомогою рівняння руху Ньютона:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = e\vec{E} + \frac{e}{c}[\vec{v} \cdot \vec{H}] \quad (2.2)$$

Розділивши ліву та праву частини рівняння (2.2) на масу m , ми побачимо, що траєкторія руху заряджених частинок залежить лише від відношення e/m , а не окремо від e та m :

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{e}{m} \vec{E} + \frac{e}{mc}[\vec{v} \cdot \vec{H}] \quad (2.3)$$

Розглянемо для прикладу окремий випадок руху зарядженої частинки з масою m і зарядом e , що влітає з початковою швидкістю

³ В цій формулі заряд e записується зі своїм знаком. Формула записана в системі одиниць CGSE, в системі одиниць СІ замість $(e/c)[\vec{v} \cdot \vec{H}]$ використовується $e[\vec{v} \cdot \vec{H}]$. Далі ми будемо користуватись системою одиниць **CGSE**.

$\vec{v}\{v,0,0\}$ в простір з однорідними сталими електричним $\vec{E}\{0,0,-E\}$ і магнітним $\vec{H}\{0,0,-H\}$ полями (рис.2.2). Рівняння руху для цього випадку має такий вигляд:

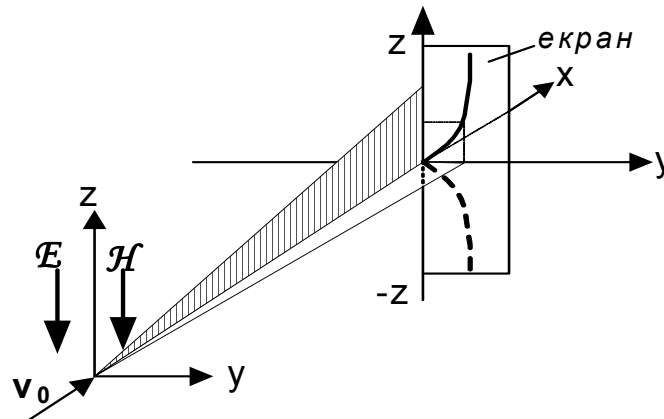


Рис.2.2. Схема руху заряджених частинок у поперечних електричному й магнітних полях. \vec{H} перпендикулярний до площини xy

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= \frac{eH}{c} \dot{y}; \\ m\ddot{y} &= -\frac{eH}{c} \dot{x}; \\ m\ddot{z} &= eE; \end{aligned} \quad (2.4)$$

Їхній розгляд показує, що електричне поле впливає на рух частинки лише вздовж осі z (в площині xz), а магнітне поле - у площині xy . В площині xz на заряджену частинку діє стала сила, тому

$$z = \frac{eE}{2m} t^2. \quad (2.5)$$

У площині xy на частинку діє перпендикулярна до її швидкості $v(x,y)$ сила Лоренца. Вона змінює лише напрямок цієї швидкості. Під час усталеного руху частинки в площині xy сила Лоренца є доцентровою силою

$$\frac{mv^2}{R} = \frac{evH}{c} \quad (2.6)$$

Частинка рухається по колу з радіусом - R і кутовою швидкістю

$$\omega = \frac{v}{R} = \frac{eH}{mc}, \quad (2.7)$$

яка не залежить від швидкості частинки. Вона залежить лише від e/m і напруженості магнітного поля \mathbf{H} .

Рух, що відбувається по колу в площині xy , призводить до відхилення частинки від її початкового напрямку руху вздовж осі x на величину $y_{1\omega} = AB$ (рис.2.3).

При малих кутах відхилення ωt зсув частинки вздовж осі y рівний

$$y_1 = \frac{e\mathcal{H}v}{2mc}t^2.$$

На відстані від початку координат $x=L$ зсув або відхилення частинки вздовж осей y і z залежать від e/m , напруженості полів (\mathbf{E} і \mathbf{H}) та геометрії системи (L)

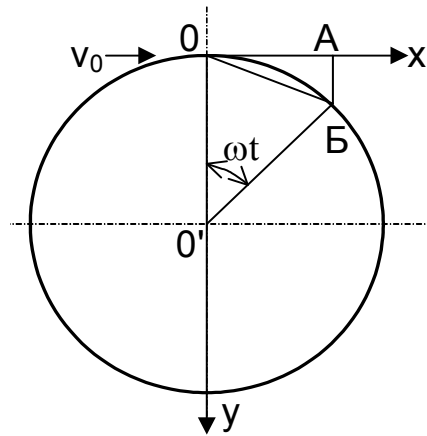


Рис.2.3. Рух зарядженої частинки в поперечному магнітному полі.

$$\begin{aligned} y_{x=L} &= \frac{e\mathcal{H} \cdot L^2}{2mcv}; \\ z_{x=L} &= \frac{e\mathcal{E} \cdot L^2}{2mv^2}; \end{aligned} \quad (2.8)$$

Експериментальне вимірювання відхилень $y_{x=L}$ і $z_{x=L}$ заряджених частинок у магнітних полях неодноразово використовувалось для визначення e/m за допомогою формул типу (2.8) у тих випадках, коли відомі їхні початкові швидкості⁴.

⁴ Для більш точного вимірювання відхилень y і z збільшують відстань D між областю дії електричного і магнітних полів і екраном, на якій частинка рухається у вільному від полів просторі. В цьому разі

$$y_{x=L+D} = \frac{e\mathcal{H}}{2mcv} L(L+2D); \quad z_{x=L+D} = \frac{e\mathcal{E}}{2mv^2} L(L+2D).$$

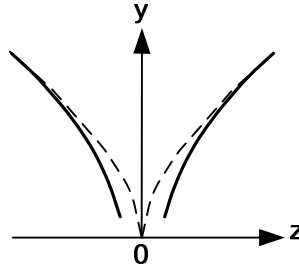


Рис.2.4. Параболи Томсона : пунктир - класичний випадок $v \ll c$, суцільні криві - великі швидкості $v \sim c$.

У тих випадках, коли швидкість невідома, або коли частинки мають набір швидкостей, доцільно вилучити її з рівняння (2.8). Для цього досить перше рівняння піднести до квадрату й розділити на друге

$$y^2 = \frac{e\mathcal{H}^2 L^2}{2mEc^2} z. \quad (2.9)$$

Утворилась параболічна залежність відхилень заряджених частинок внаслідок проходження її крізь перпендикулярні електричне й магнітне поля. Вона спостерігається на екранах експериментальних приладів і використовується для визначення відношення e/m , тому що воно входить у цю залежність як параметр. Зміна знаку електричного поля або знаку заряду дає дзеркальну картину відносно площини xz , як це пунктиром показано на рис.2.2. Зміна напрямку магнітного поля \mathbf{H} також дає дзеркальну параболу відносно площини xz . Параметр параболи, згідно (2.9), пропорційний відношенню e/m , що дозволяє вимірювати його експериментально за допомогою парабол. Цей метод визначення e/m був винайдений Дж. Дж. Томсоном і називається *методом парабол Томсона*.

При великих швидкостях частинок, коли не можна знехтувати відношенням v^2/c^2 , необхідно враховувати залежність маси частинки від її швидкості. Внаслідок цього змінюється вигляд залежності $y(z)$, як це наведено суцільною кривою на рис.2.4. Така залежність дійсно була отримана Кауфманом (1906 р.), що вперше експериментально підтвердило релятивіську залежність маси від швидкості $\left(m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2} \right)$.

Таким чином, спостерігаючи за траєкторіями заряджених частинок в електричних та магнітних полях, можна встановити знак їх-

нього заряду, визначити величину відношення e/m і залежність m від v .

Виявились такі факти:

- частинки катодних променів мають від'ємний заряд;
- частинки катодних променів мають сталі значення відношення e/m , що дорівнює,
- $|e/m_0| = 5,2727 \times 10^{-17} \text{ CGSE } z^{-1} = 1,75880 \times 10^{-11} \text{ CI};^5$
- частинки каналових променів мають позитивні заряди й менші, ніж катодні частинки, значення e/m ,
 $|e/m|_{\text{канал}} < |e/m|_{\text{катод}};$
- каналові частинки мають різні абсолютні значення e/m .

Усі ці досліді дають змогу дійти до таких висновків.

1. Нейтральні атоми в умовах електричного розряду утворюють позитивно та негативно заряджені частинки.

2. Серед негативно заряджених частинок існують частинки із найбільшими значення $|e/m|$. Якщо також за Гельмгольцем допустити, що найменший заряд дорівнює $e = 4,8 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$, то **найменшу масу має від'ємний заряд, і ми будемо далі називати його електроном.** Для остаточної перевірки цього висновку необхідно незалежним чином виміряти елементарний заряд. Це було зроблено в досліді Міллікена в 1911 р.

3. Каналові частинки мають різні маси, більші за величиною від маси електрона, це іони - атоми, що втратили електрони в умовах електричного розряду.

4. До складу атомів входять електрони й позитивні заряди.

5. При великих швидкостях, коли не можна знехтувати відношенням $(v/c)^2$, потрібно враховувати релятивіську залежність маси від швидкості $\left(m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2} \right)$.

2.2. Вимірювання заряду електрона. Досліди Міллікена

В 1911 році американський фізик Роберт Ендрюс **Міллікен** спостерігав за маленькими масляними краплинами в електричному полі плоского конденсатора. При відсутності електричного поля в конденсаторі на краплину в повітрі будуть діяти сили тяжіння, сила

⁵ m_0 - маса спокою частинки.

Архімеда F_A та сила вязкості Стокса F . Внаслідок малих розмірів краплини рух краплини може стати рівномірним: $m\vec{g} + \vec{F}_A + \vec{F}_S = 0$,

$mg - F_A = F_S \sqrt{b^2 - 4ac}$, де $F_A = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\Pi}$, де ρ_{Π} - густина повітря,

$F_S = 6\pi\eta r v$, де r - радіус каплі, η - вязкість повітря, $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, де ρ

- густина масла. З рівняння руху краплини

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\Pi} g = 6\pi\eta r v$$

знайдемо радіус краплини

$$r = 3 \sqrt{\frac{\eta v}{2g(\rho - \rho_{\Pi})}}.$$

Таким чином, вимірявши експериментально швидкість падіння краплини при $E = 0$, можна визначити радіус краплини. Якщо на пластини конденсатора подати різницю потенціалів, величина і напрямок якої підібрано так, щоб краплина рухалася рівномірно вгору, тоді рівняння руху запишемо наступним чином:

$$e\vec{E} + m\vec{g} + \vec{F}_A + \vec{F}_S = 0$$

$$eE - mg = 6\pi\eta r v, \text{ оскільки, } F_A \ll eE.$$

Заряд електрона визначаємо за формулою: $e = \frac{6\pi\eta r}{E}(v_g + v_E)$, де v_g - швидкість руху краплини вниз, v_E - швидкість руху краплини вгору. Вимірюючи швидкості v_g та v_E можна визначити значення заряду e . Іонізуючи повітря між пластинами конденсатора, можна змінити заряд краплини. Залишаючи сталою величиною значення напруження електричного поля в конденсаторі, можна змінити швидкість краплини. Тоді отримаємо, що заряд краплини змінився на величину:

$$e - e' = \frac{6\pi\eta r}{E}(v_e - v_{e'}).$$

З великої кількості дослідів було доведено, що зміна заряду відбувалась не неперервно, а дискретними порціями, причому зміна заряду була кратною одній й тій самій величині, яка дорівнювала деякому мінімальному значенню заряду.

Абсолютна величина мінімального заряду збігалася із зарядом, який визначив Гельмгольц. Виявилось, що цей заряд дорівнює $e = 4,803 \times 10^{-10} \text{ CGSE} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$.

Таким чином, у цих дослідах вдалося виміряти найменший від'ємний заряд речовини і його приписали зарядові електрона. За ці класичні досліди Міллікен у 1923 році був відзначений Нобелівською премією.



МІЛЛІКЕН РОБЕРТ ЕНДРІЮС (1868-1953)

Американський фізик.

У 1891 навчався в Колумбійському університеті, де вперше прослухав повноцінний курс лекцій по фізиці й зацікавився цією наукою. У 1895 стажувався в Німеччині. Перед самим від'їздом доля звела його з людиною, яка зіграла велику роль у його науковій біографії, професором Чикагського університету А.Майкельсоном. У 1896, працюючи в Геттінгенському університеті, Міллікен одержав від Майкельсона телеграму з пропозицією зайняти місце асистента в Чикагському університеті. 25 років Міллікен провів у стінах Чикагського університету. Перші роки він займався написанням американських підручників по фізиці та викладанням, а до науково-дослідної роботи приступив лише в 40 років. Однією з них був вимір заряду електрона. До початку 20 ст. були численні спроби вирішити цю проблему, але, за словами Г.Вільсона, асистента Дж.Томсона, «після одинадцяти вимірів нами було отримано одинадцять різних результатів». Міллікен почав свої досліди в 1903, а в 1906 розробив «метод крапель», який дозволив вимірити заряд окремого електрона. У 1910-1914 він провів велику кількість дослідів із крапельками олії (щоб виключити ефект випаровування) і одержав значення заряду електрона $4,774 \cdot 10^{-10}$ електростатичних одиниць. Експериментально була доведена дискретність електричного заряду. У 1912 Міллікен звернувся до іншої проблеми – перевірці рівняння Ейнштейна для фотоэффекта. У 1914 за допомогою оригінального апарата він цілком підтвердив правильність рівняння Ейнштейна для видимої й УФ-областей та визначив постійну Планка ($6,57 \cdot 10^{-27} \text{ ергс}^{-1}$). У 1925-1927 Міллікен займався дослідженням космічних променів за допомогою іонізаційної камери. Він підтвердив їхнє неземне походження, встановив їхній складний характер, знайшовши α -частинки, швидкі електрони, протони, нейтрони, γ -кванти. У 1921-1945 Міллікен очолював лабораторію в Каліфорнійському університеті. В останні роки життя займався літературною працею, звернувшись до історії науки і релігії. Відзначений у 1923 Нобелівською премією з фізики «за роботи з визначення елементарного електричного заряду та вивченню фотоэффекта».

Скориставшись значенням заряду електрона, можна з експериментального значення e/m знайти масу електрона (масу спокою). Вона виявилась такою, що дорівнює

$$m_0 = 9,1095 \times 10^{-28} \text{ з} = 5,48580 \times 10^{-4} \text{ а.о.м.},$$

(атомна одиниця маси (а.о.м) є 1/12 маси атому вуглецю: $1 \text{ а.е.м.} = 1,6605 \times 10^{-24} \text{ з} = M_C/12$.)

2.3. Маса атомів. Ізотопи

Вивчення траєкторії руху каналових променів у магнітних полях дало змогу визначити їхні e/m . Вони виявились значно меншими, ніж e/m_0 електронів. Навіть для іонів найлегшого атома водню $|e/m_0|/|e/m_{H^+}| = 1836,1525$. Якщо припустити, що заряд іонів водню збігається з виміряним у дослідах Мілікена елементарним зарядом e , тобто вони однократно іонізовані, то його маса дорівнює:

$$m_{H^+} = 1836,1525 m_0 = m_p = 1,67265 \times 10^{-24} \text{ г}.$$

Ця маса вважається масою позитивного заряду іона атома водню, тобто масою протона $m_{H^+} = m_p$, бо двічі іонізованого атома водню не існує. Маса інших іонів та атомів ще більші, але кратні масі атому водню.

Іони складних атомів можуть бути кратно іонізованими. Їх заряд дорівнює $+e, +2e, +3e, \dots +ke$, де k - кратність іонізації. Тому з експериментальних значень $ke/m_i|_{ex}$ отримують ефективні маси іонів

$$m_{ef} = \frac{e}{(ke/m_i)_{ex}} = \frac{m_i}{k}, \text{ які відрізняються від маси іонів множителем } k.$$

Таким чином, за допомогою кількісного аналізу руху заряджених частинок у магнітних полях, можна визначити їхні ефективні маси. Методика визначення мас заряджених частинок називається *мас-спектрометрією*, а відповідні прилади називаються *мас-спектрометрами*⁶. Велику роль в розробці мас-спектрометрів та в дослідженні ізотопів відіграв англійський вчений Астон.



АСТОН ФРЕНСІС ВІЛЬЯМ (1877-1945)

Англійський фізик та хімік.

Разом з Пойнтінгом вивчав «темний простір Крукса» у тліючому розряді, знайшов ще один, прикатодний «темний простір», названий тепер простором Астона. У 1909 Астон став асистентом Дж.Дж.Томсона в Кавендишській лабораторії Кембріджського університету, де займався визначенням співвідношення між зарядом і масою іонів у пучку позитивно заряджених частинок.

З 1920 Астон – член ради Трініті-коледжу Кембріджського університету, у 1921 був обраний членом Лондонського королів-

⁶ За розробку мас-спектрометра та відкриття за його допомогою явища ізоτροпії у багатьох простих нерадіоактивних тіл і за закон цілих чисел (кратності мас іонів різних елементів масі іона водню) англійський фізик Астон Френсіс Вільям (1877-1945pp), іноземний член АН СРСР, отримав Нобелівську премію з фізики 1922 року. Крім того, він запропонував електромагнітні і дифузійні методи розділення ізотопів.

ського товариства. У 1919 створив новий прилад – мас-спектрограф, який міг розділяти частинки з різним відношенням маси до заряду. З його допомогою Астон встановив, що маси атомів цілочисельні, і що майже всі елементи мають ізотопи; відкрив 213 стабільних ізотопів хімічних елементів, визначив їхню відносну розповсюдженість. У 1925 сконструював мас-спектрометр з великою роздільною здатністю, на якому провів прецизійні виміри мас елементів і знайшов так звані дефект маси, що полягає в тім, що маса системи зв'язаних частинок (ядра, атома) не дорівнює сумі мас частинок у вільному стані. Цей ефект Астон пояснив втратою маси в результаті перетворення її в енергію зв'язку між частинками. Запропонував електромагнітні та дифузійні методи розділення ізотопів. Вимірявши маси ряду ізотопів, побудував першу криву пакувальних коефіцієнтів, що характеризує енергію зв'язку ядер (1927). Відкрив ізотоп уран-238. Лауреат Нобелівської премії з хімії «за зроблене ним за допомогою ним же винайденого мас спектрографа відкриття ізотопів великого числа нерадіоактивних елементів і за формулювання правила цілих чисел».

На рис.2.5 наведена схема будови одного з різновидів мас-спектрометрів, що називається мас-спектрометром π - типу. З іонного джерела (1), де створювались іони атомів речовини, що досліджувались, вилітають іони з певним розподілом швидкостей Δv відносно $\langle v \rangle$ - їхньої середньої швидкості ($\langle v \rangle - \Delta v < v < \langle v \rangle + \Delta v$). Для зменшення розподілу швидкостей іони пропускають крізь спеціальні фільтри (монохроматори). Найпростішим фільтром є простір, у якому створюються однорідні взаємно перпендикулярні електричне (\mathcal{E}_f) та магнітне (\mathcal{H}_f) поля (рис.2.5.б). На іони, що рухаються із швидкістю v перпендикулярною до $\vec{\mathcal{E}}_f$ і $\vec{\mathcal{H}}_f$, діють сили: електростатична ($-e\vec{\mathcal{E}}_f$) і сила Лоренца ($(e[\vec{v}\vec{\mathcal{H}}])/c$). Вони відхиляють іони в протилежних напрямках. Тому крізь вихідну діафрагму фільтра проходять лише іони, для яких ці сили рівні, тобто при умові $v/c = \mathcal{E}_f / \mathcal{H}_f$.

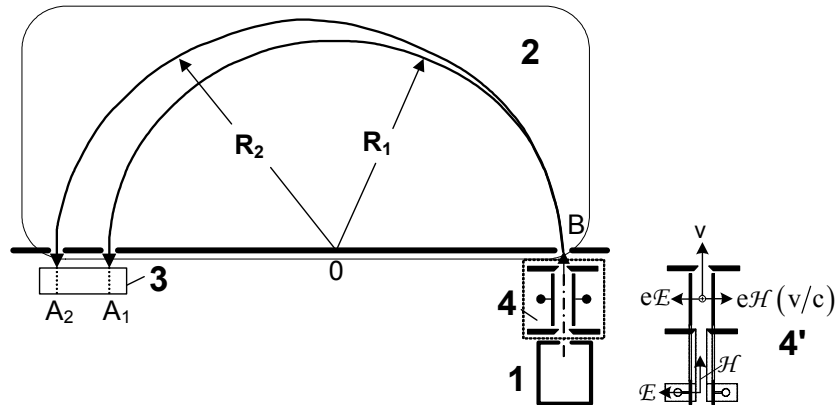


Рис.2.5. Схема π-мас-спектрометра : 1 - джерело іонів, 2 - однорідне поле H , перпендикулярне до площини рис., 3 - фотопластинка (детектор іонів), R_1 і R_2 - радіуси траєкторій іонів з масами M_1 і M_2 , 4 і 4' - фільтр швидкостей. A_1 і A_2 - точки на фотопластинці, у які потрапляють іони з масами M_1 і M_2 , $A_1B=2R_1=2M_1(v/c/eH)$, $A_2B=2R_2=2M_2(v/c/eH)$.

Іони із сталою швидкістю v надходять крізь діафрагму B до камери, в якій діє перпендикулярне до площини рис.2.5 однорідне магнітне поле H .

Воно створює силу Лоренца, що діє на іон у напрямку перпендикулярному до його швидкості. Під дією цієї сили іон починає рухатись по колу з радіусом R , який визначається з рівності $\frac{Mv^2}{R} = \frac{evH}{c}$

(доцентровою силою є сила Лоренца).

Внаслідок цього іон певної маси надходить до фотопластинки в точці A , що знаходиться на відстані від вхідної діафрагми $BA = 2R = 2cvM/eH$. Таким чином, знаючи v і H та вимірявши відстань BA , можна знаходити масу іонів за формулою $M = eHR/cv = eH(BA/2)/cv$.

За допомогою мас-спектрометрії отримані такі **результати**.

По-перше, ефективні маси іонів різних елементів виявились кратними масі протона.

По-друге, ефективні маси іонів різних елементів збільшуються майже пропорційно їхній атомній вазі (атомній масі)⁷. Проте ця залежність була не зовсім точною, тому що атомна вага (атомна маса),

⁷ Відношення середньої ваги (маси) атома даного елемента до 1/16 частини середньої ваги (маси) атомів природного кисню була прийнята в хімії за атомну одиницю маси (застаріле визначення атомної маси).

здебільшого, дробове число, на відміну від ефективних мас, визначених по відношенню до маси протона, які були цілими числами.

По-третьє, мас-спектрометричні вимірювання ефективних мас окремих елементів показали, що вони, як правило, мають декілька ефективних мас. Наприклад, природній газ неон з атомною вагою 20,183 мав у своєму складі два сорти іонів з ефективними масами 20 (90%) і 22 (10%), появу яких у каналових променях електричного розряду в неоні не можна пояснити кратністю іонізації неону⁸. Це дало змогу дійти до висновку, що **прості речовини елементів**, які мають дробові значення атомної ваги (атомної маси), **складаються із суміші ізотопів з цілими значеннями ефективних мас**.

Ізотопами (від грец. isos-рівний, однаковий і topos -місце) називаються різновиди атомів однакового хімічного елемента з однако-вим атомним номером Z у періодичній системі елементів, котрі мають майже однакові хімічні властивості⁹ й дуже близькі за фізичними властивостями. Їхні атомні ядра мають однакову кількість протонів але різну кількість нейтронів.

По-четверте, наступні більш точні дослідження мас іонів інших заряджених частинок і відкриття ізотопів примусило змінити атомну одиницю маси. Атомною одиницею маси (**1 а.о.м.**), що використовується сучасною атомною і ядерною фізикою з 1984 року для визначення мас елементарних частинок, атомів і молекул, вибрана одиниця маси рівна $1/12$ маси ізотопу вуглецю ^{12}C і рівна

$$1 \text{ а.о.м.} = (1/12)m(^{12}\text{C}) = 1,6605655 \times 10^{-24} \text{ г}.$$

Вона дуже близька до маси протона й маси атома водню, хоча й відрізняється від них. (Сучасна атомна одиниця маси відрізняється від хімічної одиниці маси, за яку було в свій час прийнято $1/16$ маси ізотопу кисню ^{16}O і від одиниці атомної ваги, за яку було вибрано $1/16$ атомної маси природного кисню, який є сумішшю трьох ізотопів. Сучасна $1 \text{ а.о.м.} = 1,00048$ старої фізичної одинці маси і $0,999725$ від одиниці атомної ваги.)

У зв'язку з тим, що атомні маси ізотопів не відрізняються від цілих чисел, то для атомів елементів уводиться, так зване, **масове число А**. Воно є найближчим цілим числом до атомної маси. У літературі масове число A позначається вгорі біля символу хімічного елемента, наприклад, ^1H , ^{16}O , ^{238}U , тощо. Значення A не треба плутати з атомною масою. У розділі ядерної фізики **масове число А** буде ви-

⁸ Сучасні дослідження дають: $\text{Ne}^{20}(90,52\%)$, $\text{Ne}^{21}(0,28\%)$, $\text{Ne}^{22}(9,21\%)$.

⁹ Ізотопи легких елементів, що сильно відрізняються за масою, водень ^1H , дейтерій ^2H і ^3H - тритій відрізняються і хімічними і фізичними властивостями.

значено як **сумарне число нуклонів (протонів і нейтронів) у складі атомного ядра**. Це одна з найважливіших характеристик атомного ядра (нукліда).

2.4. Релятивістські частинки. Рівняння їхнього руху

Дослідження траєкторій руху електронів і інших частинок показало, що при збільшенні їхньої енергії (швидкості) траєкторії руху починають відхилятися від розрахункових за формулами нерелятивістського рівняння руху (2.2). Виявилось, що при цьому для узгодження з експериментом потрібно замість маси спокою або просто маси частинки використовувати релятивістську масу, що залежить від її швидкості. Рівняння руху стає тепер складнішим, і має вигляд:

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = \frac{d(m\bar{v})}{dt} = e\bar{\mathbf{E}} + \frac{e}{c}[\bar{v}\bar{\mathbf{H}}], \quad (2.12)$$

де \bar{p} - імпульс частинки, а m - її релятивістська маса, котра залежить від швидкості v за формулою:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (2.13)$$

де m_0 - маса частинки (електрона), c - швидкість світла. Досліди показали, що ці формули (2.12) і (2.13) добре збігаються з експериментальними даними й тому широко застосовуються на практиці. Саме дослідями **Кауфмана** в 1901 році вперше було отримано експериментальне підтвердження релятивістської залежності маси електрона від його швидкості.

2.5. Зв'язок між масою, енергією та імпульсом

У релятивістській механіці вектор $\bar{p} = m\bar{v}$ називається *імпульсом*. Він дорівнює:

$$\bar{p} = m\bar{v} = \frac{m_0\bar{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (2.14)$$

Цей вираз для вектора \mathbf{p} можна записати по іншому:

$$(mc)^2 - p^2 = (m_0c)^2, \quad (2.15)$$

у чому досить просто пересвідчитись підстановкою значення маси з формули (2.13) у формулу (2.15). Знайдемо тепер вираз для енергії частинки. Запишемо вираз для роботи сили $\vec{F} = d\vec{p}/dt$ на шляху $\vec{v}dt$, яка рівна

$$dA = \vec{F}\vec{v}dt = \frac{d\vec{p}}{dt}\vec{v}dt = \frac{\vec{p}d\vec{p}}{m} = \frac{c^2 m dm}{m} = c^2 dm. \quad (2.16)^{10}$$

Інтегруючи роботу в (2.16) по dm , отримаємо вираз для повної енергії частинки:

$$E = mc^2. \quad (2.17)$$

Кінетична енергія частинки буде мати вигляд

$$E_k = mc^2 - m_0c^2. \quad (2.18)$$

Об'єднавши формули (2.14) і (2.18), можна отримати формулу, що зв'язує повну енергію частинки і її імпульс

$$E^2 = p^2c^2 + (m_0c^2)^2. \quad (2.19)$$

В теорії відносності фізичні величини E і \vec{p} об'єднуються в **єдиний інваріант - закон збереження чотирьохвимірною вектора імпульсу-енергії**

$$\frac{E^2}{c^2} - p^2 = (m_0c)^2 \quad (2.20)$$

Скориставшись релятивістським виразом (2.17) для енергії електрона і прирівнявши її до електростатичної енергії заряду радіусом r_e , отримаємо вираз для **класичного радіуса електрона** $e^2/r_e = m_0c^2$; $r_e = e^2/m_0c^2 = 2,81 \times 10^{-13}$ см. Експериментальна перевірка цього співвідношення була здійснена за допомогою дослідів з пружного розсіювання рентгенівських променів (підрозділ 5.1.5).

2.6. Розсіювання електронів розрідженими газами

Відкриття електронів і встановлення факту, що електрони входять до складу атома, було надзвичайно важливою інформацією про його будову. Проте зразу виникало питання як побудований атом. Це могла бути система локалізованих частинок, які втримуються силами

¹⁰ При доведенні формули (2.16) ми скористались інваріантом (2.15), із якого $2pdp = 2mc^2dm$.

притягіння, або модель пудингу з родзинками, у якому в кульці діаметром $\sim 10^{-8}$ см однорідно розподіленої речовини з позитивним зарядом розміщені, як родзинки в пудингу, локалізовані електрони. Така модель атома була запропонована ще в 1898 році **Дж. Дж. Томсоном** (рис.2.6). Найбільш просто було “розрізати” атом і подивитись на структуру розрізу, чи є там родзинки-електрони, чи ні. Проте цього не можна зробити через дуже малі розміри атома. Тому в мікрофізиці використовується особливий спосіб вивчення будови мікрооб’єктів. Це робиться за допомогою розсіювання направленого потоку мікрочастинок.

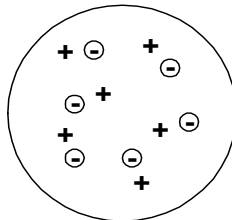
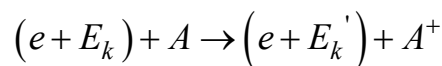


Рис.2.6. Модель атома Дж.Дж. Томсона: електрони знаходяться в однорідному позитивно зарядженому середовищі.

Розсіянням мікрочастинок називається процес їхнього зіткнення із іншими частинками, в результаті якого змінюються імпульси розсіяних частинок. Розрізняють три різновиди актів розсіювання: пружні, непружні й надпружні.

Пружними актами розсіювання називаються такі акти, при яких змінюються лише імпульси взаємодіючих частинок і не змінюються внутрішні стани складних частинок, або не відбувається перетворення простих частинок.

Непружними актами розсіювання називаються такі акти, коли після акту розсіювання змінюються не тільки імпульси частинок але й внутрішні стани складних частинок або відбуваються їхні перетворення. При цьому частина енергії частинки, що налітає, передається на збудження внутрішніх ступенів свободи або на перетворення однієї простої частинки в іншу. Прикладом непружного розсіювання може бути процес іонізації



або збудження атома електроном

$$(e + E_k) + A \rightarrow (e + E_k') + A^*,$$

де E_k і E_k' - кінетичні енергії електрона до й після його взаємодії з атомом А. При цьому в першому випадку частина кінетичної енергії електрона $\Delta E = E_k - E_k' = eV_i$ передається атому А на його іонізацію, тобто на перетворення його на іон A^+ , а в другому випадку частина кінетичної енергії електрона $\Delta E = E_k - E_k' = eV_a$ передається на збудження атома A^* . Енергії eV_i й eV_a називаються енергіями іонізації й збудження, величини V_i й V_a - **потенціалами іонізації й збудження відповідно**.

Надпружними актами розсіювання (співударами 2-го роду) називаються акти розсіювання, коли після розсіювання частина потенціальної енергії (внутрішньої енергії) частинок, що розсіюються, перетворюється на їхню кінетичну енергію. Наприклад, збуджений атом після розсіювання стає не збудженим, а електрон збільшує кінетичну енергію на величину енергії збудження:

$$(e + E_k) + A^+ \rightarrow (e + E_k') + A.$$

Експериментально процес розсіювання спостерігається за зміною величини й напрямку імпульсу частинки після розсіювання. Схематично експериментальний пристрій побудований так, як це показано на рис.2.7. Для кількісної характеристики актів розсіювання використовують **ефективний переріз розсіювання**. **Він характеризує ймовірність переходу системи двох частинок, що стикаються, із початкового стану в кінцевий**. Експериментально він визначається кількістю розсіяних частинок ΔN , що їх збирає детектор, розташований під кутом розсіювання θ до напрямку падаючого пучка, за одиницю часу й віднесений до одиниці тілесного кута збору детектора й одиночної густини потоку первинного (падаючого) пучка частинок, що розсіюються на одиничному центрі розсіяння. . При дослідженні пружного розсіяння детектор збирає частинки з кінетичною енергією $E \geq E_p$, а при непружному $E \neq E_p$.

$$\sigma = \frac{\Delta N}{I_0 \Delta \Omega n} \quad (2.21)$$

де ΔN - кількість розсіяних частинок, що збирає детектор, розташований під кутом θ до напрямку падаючого пучка, за одиницю часу, $\Delta \Omega$ - тілесний кут збору детектором розсіяних частинок, I_0 - густина поча-

ткового потоку пучка частинок, що розсіюються, n - концентрація центрів, які розсіюють.

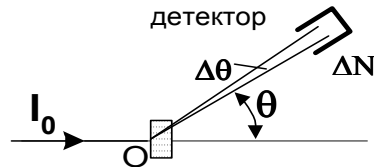


Рис.2.7. Схема визначення перерізу розсіювання: I_0 - густина первинного потоку частинок, ΔN - кількість розсіяних частинок під кутом θ , що збирається детектором за 1 с.

Переріз розсіювання залежить від величини сил, що діють між частинками. Тому **досліди з розсіювання частинок** - це одно з **основних джерел інформації** як про будову мікрочастинки, так і характер силової взаємодії з іншими частинками, які використовуються при розсіянні. Для того, щоб зрозуміти зміст та значення перетину розсіювання, розглянемо розсіювання класичних абсолютно пружних тіл.

2.7. Класичний розгляд розсіювання

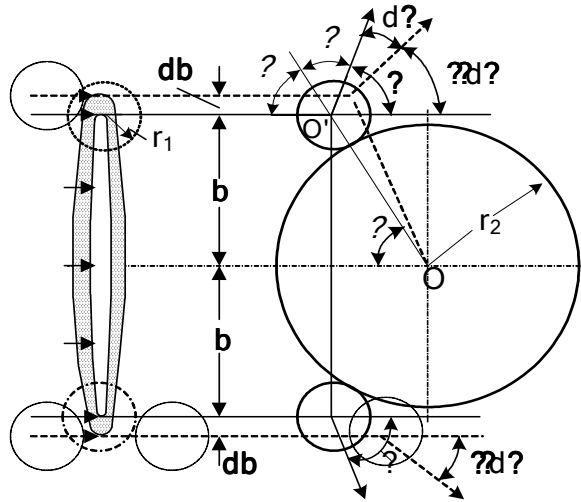
У класичній нерелятивістській фізиці дві частинки, що розсіюються, обмінюються імпульсами й розлітаються в різні боки. Переходом до системи координат центра мас цих частинок задачу розсіювання зводять до розсіювання однієї частинки із приведеною масою

$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ на нерухомому силовому центрі. Чим більша різниця мас

m_1 та m_2 , тим ближче центр мас до центру більш важкої частинки.

Розглянемо дві абсолютно пружні частинки з радіусами r_1 і r_2 і масами $m_1 < m_2$. Нехай для визначеності перша частинка рухається в горизонтальному напрямку, як це показано на рис. 2.8, а друга важка частинка нерухома. Після зіткнення більш легка частинка змінить напрямок свого руху на кут розсіювання θ . Цей кут залежить від величини прицільної відстані (або параметру удару) b .

Прицільною відстанню b називається відстань між початковим напрямком руху частинки, що розсіюється, і центром O - частинки, що розсіює. Для ідеально пружних кульок має місце “дзеркальне” відбиття на кут ϕ між початковим напрямком руху частинки, що розсіюється, і перпендикуляром до дотичної двох сфер у точці їхнього дотику. Згідно рис.2.8, кут розсіювання θ рівний



**Рис.2.8. Схема розсіювання пружних кульок O і O' із радіусами r_1 і r_2 .
 θ - кут розсіювання, $b = (r_1 + r_2) \sin \phi$ - прицільна відстань, $\phi = (\pi - \theta)/2$.**

Із рис.2.8 видно, що

$$b = (r_1 + r_2) \sin \phi = (r_1 + r_2) \sin (\pi - \theta)/2 = (r_1 + r_2) \cos (\theta/2) \quad (2.22)$$

Кут розсіювання однозначно зв'язаний з прицільною відстанню

$$\cos (\theta/2) = b / (r_1 + r_2) \quad \text{для} \quad 0 < b < r_1 + r_2 \quad (2.23)$$

$$\theta = 0 \quad \text{для} \quad b > r_1 + r_2.$$

Знайдемо тепер долю частинок, які після розсіювання відхиляються на кут в інтервалі від θ до $\theta + d\theta$, тобто ми бажаємо знайти долю частинок, які після акту розсіювання потрапляють до тілесного кута $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ між двома конусами з кутами розкриття θ і $\theta + d\theta$. Оскільки кут розсіювання θ однозначно залежить від прицільної відстані b , то з усіх частинок до цього тілесного кута попадуть лише ті частинки, прицільна відстань яких знаходиться в інтервалі від b до $b + db$, тобто ті, котрі пройшли крізь кільце, утворене двома крутами з

радіусами b і $b+db$. Його площа $dS(\theta)$ визначає відносну кількість частинок, що розсіялись на кут θ

$$dS(\theta) = 2\pi b db. \quad (2.24)$$

Вона називається *перерізом розсіювання на кути в інтервалі від θ до $\theta + d\theta$* . Визначимо $b db$ із формули (2.23) і підставимо у формулу (2.24):

$$dS(\theta) = \frac{2\pi(r_1+r_2)^2}{4} \sin\theta d\theta = \frac{(r_1+r_2)^2}{4} d\Omega \quad (2.25)$$

Величина $dS(\theta)$ віднесена до одиниці тілесного кута носить назву **диференціального перерізу розсіювання**:

$$\sigma(\theta) = \frac{dS}{d\Omega} = \left\{ \frac{r_1+r_2}{2} \right\}^2, \quad (2.26)$$

який у цьому випадку не залежить від кута розсіювання й має розмірність площі.

Крім диференціального перерізу розсіювання використовують **інтегральний або повний переріз розсіювання σ_t** , який визначає ймовірність розсіювання на будь-які кути розсіювання:

$$\sigma_t = \int_0^\pi \sigma(\theta) 2\pi \sin\theta \cdot d\theta \quad (2.27)$$

Для випадку двох пружних сфер потрібно в (2.27) підставити значення диференціального перерізу розсіювання (2.26). Тоді $\sigma_t = \pi(r_1+r_2)^2$ дорівнює площі тієї області простору, у якій може відбутись розсіювання. Таким чином, для випадку розсіювання пружних тіл повний переріз розсіювання визначає “тінь” за центром розсіювання, тобто відтворює розміри об’єктів, що розсіюються. Диференціальний переріз розсіювання відображає кутовий розподіл частинок, що розсіялись, який залежить від розмірів об’єктів, що розсіюються.

2.8. Зміна інтенсивності потоку частинок внаслідок розсіювання в речовині

Розглянемо частинку, що рухається серед нерухомих хаотично розташованих сфер, з якими вона може зіштовхуватися. Розсіювання випадкове явище. Акти розсіювання відбуваються незалежно один від одного. Для спрощення обмежимося розглядом одновимірної моделі. Позначимо через S площу поперечного перерізу потоку падаючих частинок, а через $f(x)$ - ймовірність того, що частинка пройде в речовині шлях x без розсіювання. Виберемо нескінченно малий відрізок dx

такий, щоб $\left| \frac{df(x)}{dx} \right| \gg \left| \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} (dx)^2 \right|$. На цьому відрізку в об'ємі **Sdx** зна-

ходиться **Sndx** частинок, що розсіюються, де n - їхня концентрація. Якщо повний переріз розсіювання одним центром σ , то ймовірність того, що налітаюча частинка розсіється в точці x на інтервалі від x до $x+dx$, буде прямо пропорційна відношенню «повного» ефективного перерізу розсіювання **Snσdx** до площі перерізу (**S**) потоку частинок, що розсіюються:

$$\frac{(Sn\sigma dx)}{S} = n\sigma dx.$$

Розглянемо тепер імовірність того, що частинка пройде шлях $x+dx$ без розсіювання, тобто знайдемо $f(x+dx)$. Цю ймовірність можна записати як імовірність складної події: пройти шлях x без розсіювання а потім розсіятись на шляху $x+dx$, котра рівна $(1-\sigma_t ndx)$. Імовірність складної події рівна добутку ймовірностей простих подій $f(x)(1-\sigma_t ndx)$. Прирівнюючи ці два вирази для тієї самої ймовірності пройти шлях x без розсіювання, отримаємо:

$$f(x+dx) = f(x)(1-\sigma_t ndx) \quad (2.28)$$

Розкладаючи ліву частину рівняння (2.28) у ряд Тейлора, після скорочення подібних членів маємо

$$\frac{df(x)}{dx} = -\sigma_t n f(x). \quad (2.29)$$

Після розділення змінних і інтегрування остаточно отримаємо такий вираз для ймовірності пройти частинці шлях x без розсіювання

$$f(x) = C \exp(-\sigma_t nx) \quad (2.30)$$

Стала **C** визначається з умови, що $f(x=0) = 1$. Вона дорівнює $C = 1$.

$$f(x) = \exp(-\sigma_t nx). \quad (2.31)$$

Помноживши ліву та праву частини рівняння (2.31) на потік падаючих частинок $I_0 = N_0 v$, де N_0 - концентрація частинок у потоці, а v - їхня швидкість, отримаємо вираз для інтенсивності потоку частинок після проходження ними шляху довжиною x :

$$I(x) = I_0 \exp(-\sigma_t nx). \quad (2.32)$$

З (2.32) видно, що, вимірюючи $I(x)$ у речовині після розсіювання, можна досить просто визначити величину $\sigma_t n$ і значення повного перерізу розсіювання σ_t .

2.9. Довжина вільного пробігу частинки в речовині

Обчислимо тепер середню відстань, яку частинки, що розсіюються, проходять без актів зіткнення в речовині. Імовірність пройти шлях x без розсіювання й розсіятись на шляху $dx \in f(x)\sigma_t dx$.

Знайдемо тепер середнє значення $\langle x \rangle$ або довжину вільного пробігу¹¹

$$\langle x \rangle = \ell = \int_0^{\infty} x f(x) \sigma_t n dx = \int_0^{\infty} x \sigma_t n \exp\{-\sigma_t n x\} dx = 1/\sigma_t n. \quad (2.33)$$

З урахуванням (2.33) формулу (2.32) можна переписати у вигляді

$$I(x) = I_0 \exp\left\{-\frac{x}{\ell}\right\}. \quad (2.34)$$

2.10. Розсіювання електронів з енергіями $E > 50$ еВ

Дж. Дж. Томсон експериментально досліджував розсіювання електронів розрідженими газами. Типовий експериментальний прилад, що використовується в цих дослідках, наведено на схематичному рис. 2.9. Він складається із трьох частин: 1) джерела електронів (електронної гармати), 2) камери зіткнень (розсіювань), 3) системи для детектування електронів.

Зміною тиску газу в камері зіткнень можна було змінювати концентрацію атомів (розсіюючих центрів). До складу детекторної системи може входити й електронний спектрометр, призначений для розділення електронів, що детектуються, за енергіями. Електронна гармата формує електронний промінь і направляє його рух уздовж оптичної осі системи. Енергія електронів визначалась різницею потенціалів V . Уся система герметизується, і в ній створюється вакуум. У цих дослідках вивчалось пружне розсіювання, тому детектор збирав не

¹¹ Ефективний переріз залежить від швидкості частинок, що розсіюються, і тому для знаходження частоти зіткнень за одиницю часу потрібно використовувати середнє значення перерізу $1/\tau = n \langle v \sigma_t(v) \rangle$.

розсіяні електрони, які не втратили своєї енергії при проходженні через газ.

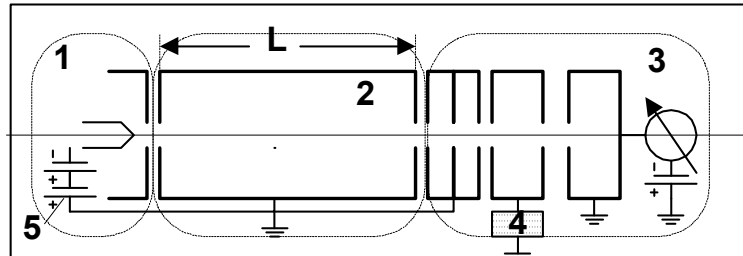


Рис.2.9. Схема вимірювань розсіювання електронів атомами газів: 1 - джерело електронів, 2 - камера зіткнень, у якій можна змінювати тиск газів, що досліджуються, 3 - аналізатор із детектором, 4 - система живлення й керування аналізатором, 5 - джерело прискорення електронів, що розсіюються.

Розсіяні електрони перехоплювались діафрагмами й не доходили до детектора.

У камері розсіювань (частина 2) створювався такий тиск, щоб довжина вільного пробігу електронів була більшою за довжину камери L ($L > \ell$) але меншою за подвійну довжину вільного пробігу ($L < 2\ell$). За цих умов у камері розсіювання відбуваються переважно однократні розсіювання й малоймовірно, щоб відбувались розсіювання більшої кратності.

Вимірювався електронний струм детектора I_0 при нульовому тиску газу ($p = 0$) у камері для розсіювання й струм I при даному, що не дорівнює нулеві тиску ($p \neq 0$). Підставляючи значення цих струмів у формулу (2.34), можна обчислити середню довжину вільного пробігу електронів при даній енергії електронів.

$$\ell = \frac{L}{\ln(I_0/I)}. \quad (2.29)$$

Знаючи тиск у камері розсіювання p , можна знайти концентрацію центрів розсіювання $n = p/kT$ і повний ефективний переріз розсіювання $\sigma_t = (kT/pL) \times \ln(I_0/I)$, де k - стала Больцмана.

Вимірювання показали, що при енергіях електронів $E = 400 \text{ eV}$ $\sigma_t = 4 \times 10^{-16} \text{ см}^2$, тобто $r_1 + r_2 \sim 10^{-8} \text{ см}$, що збігається із газокінетичним розміром атома r_a .¹²

¹² $(4/3)\pi r_a^3 = V/N_a$, де V -молярний об'єм рівний $22,4 \times 10^3 \text{ см}^3$, а N_a - число Авагадро, що дорівнює $6,06 \times 10^{23}$.

На відміну від розсіювання абсолютно пружних тіл, для яких σ_t не залежить від E , зростання енергії електронів супроводжувалось монотонним зменшенням повного перерізу його розсіяння атомами. При $E = 500 \text{ кеВ}$ $\sigma_t \sim 10^{-22} \text{ см}^2$, що відповідає $(r_1 + r_2) \sim 10^{-11} \text{ см}$, тобто стає в 10^5 разів меншим, ніж при менших енергіях і меншим за r_a .

Це дає змогу стверджувати, що **істинний об'єм, зайнятий речовиною в атомі, значно менший за його газокінетичний розмір $4\pi r_a^3/3$** . Речовина в атомі розподілена нерівномірно. У його центрі вона найбільша й зменшується на периферії. Цей висновок потребував додаткової перевірки і згодом знайшов остаточне підтвердження в дослідях **Резерфорда** з розсіяння α - частинок (глава 3).

Подальші дослідження розсіяння електронів з енергіями $E > 500 \text{ МеВ}$ показали, що електрони таких енергій майже не розсіюються електронною оболонкою атомів і слабо взаємодіють із речовиною за рахунок ядерних сил. Основна взаємодія електрона з ядром відбувається за рахунок електростатичних кулонівських сил. Тому **пружне розсіювання швидких електронів дало змогу достатньо точно визначити розмір атомного ядра ($r_{\text{ядра}} = (1.2 \div 1.3) \times 10^{-13} A^{1/3} \text{ см}$, де A - масове число, і розподіл густини позитивного заряду в ядрі (Хоршtedт, 1915 рік). Виявилось, що густина в центрі ядра приблизно стала, а на периферії неперервно швидко зменшується.**

2.11. Ефект Рамзауера

Ще більш цікаві й несподівані властивості електронів вдалося виявити при дослідженні пружного розсіювання повільних електронів при $E < 50 \text{ еВ}$ у розріджених газах. Ці досліді були виконані німецьким фізиком **К. Рамзауером** у 1921 році. Виявилось, що при зменшенні енергії електронів повний переріз пружного розсіювання електронів (σ_t) зростає, досягає максимального значення при певних величинах V_m , а потім при подальшому зменшенні V сильно зменшується майже до нуля. Атом стає майже прозорим для повільних електронів.

На схематичному рис.2.10 зображені залежності $\sigma_t = f(V)$ для трьох інертних газів Ar , Kr і Xe ., де V – прискорючий потенціал. Із рис.2.10 видно, що положення максимумів V_m залежить від роду розсіючого газу.

Чим складніший та важчий газ, тим менші для нього значення V_m . Експериментально було встановлено, що $1/\sqrt{V_{m,Xe}} : 1/\sqrt{V_{m,Kr}} : 1/\sqrt{V_{m,Ar}} = r_{Xe} : r_{Kr} : r_{Ar}$, де r_{Xe} , r_{Kr} і r_{Ar} - газокінетичні радіуси атомів ксенону (0,218 нм), криптону (0,198 нм) і аргону (0,192 нм).

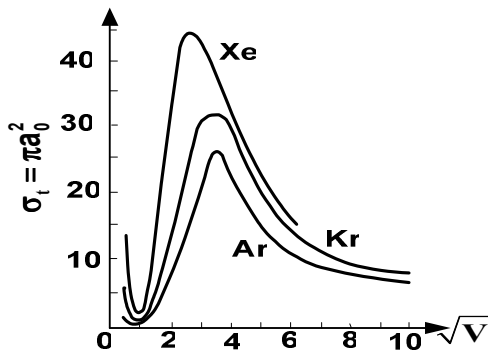
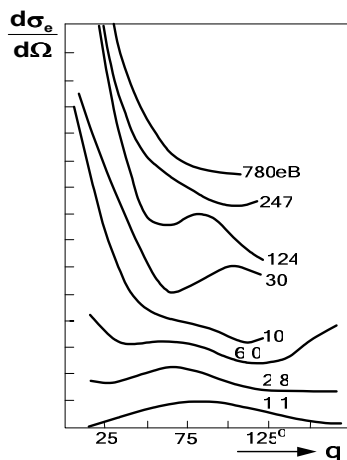
Рис.2.10. Залежність $\sigma_t(V)$.

Рис.2.11. Кутова залежність диференціального перерізу пружного розсіювання електронів різних енергій на атомах Ar.

Виявилось також, що кутова залежність диференціального перерізу розсіювання $d\sigma_e/d\Omega$ не монотонна. На ній з'являються мінімуми та максимуми, положення яких залежить від природи розсіючого атома та енергії електронів, що розсіюються. Приклад такої залежності зображений на рис.2.11.

Таким чином, у дослідях із розсіювання повільних електронів атомами розріджених газів були

встановлені такі факти:

з'являються максимуми залежностей повного перерізу пружного розсіювання електронів від їх енергії $\sigma_t(\text{eV})$, **положення яких** на шкалі енергій V_m **залежить від розмірів атомів**, що розсіюють електрони;

при **малих енергіях** електронів ($E \leq 1 \text{ eV}$), що розсіюються, їхній ефективний переріз пружного розсіювання σ_t різко зменшується й **з'являється глибокий мінімум**, тобто виявляється аномальна ситуація з позицій класичної фізики, яка вважає електрони корпускулами, а саме «прозорість» атомів для елект-

ронів;

з'являється немонотонна залежність диференціального перерізу пружного розсіювання електронів $\sigma(\theta)$ від кута розсіювання θ .

2.12. Нemoжливiсть пояснення процесiв розсiювання електронiв на основi класичних уявлень про електрон, як корпускулу

Класична фізика не змогла пояснити результати дослідів із розсіювання повільних електронів атомами розріджених газів.

Була висловлена *гіпотеза, що ці властивості притаманні хвилям, а не корпускулам*. Уявимо собі, що електрон має хвильові властивості з довжиною хвилі λ , обернено пропорційній його енергії eV . В цьому разі появу максимумів залежностей повного перерізу пружного розсіювання від енергії можна зв'язати з явищем дифракції. Дифракційна картина найбільш яскраво виявляється тоді, коли довжина хвилі λ стає сумірною з розміром об'єкта, що розсіює хвилі. Дійсно, ми бачимо, що саме такі властивості спостерігаються експериментально на рис.2.10. Чим більший розмір атома, тим при більшій довжині електронної хвилі, тобто при меншій енергії спостерігаються максимуми на залежності $\sigma_i(eV)$. Сучасні розрахунки, що проводяться за допомогою квантової механіки, в основі якої покладені хвильові властивості частинок, дають подібні залежності перерізів пружного розсіювання від енергії частинок.

Різке зменшення перерізу пружного розсіювання електронів при малих енергіях електронів ($E \leq 1 \text{ eV}$) і поява глибокого мінімуму при цих енергіях на залежностях $\sigma(eV)$ показує, що газ стає «прозорим» для електронів. Атоми майже не розсіюють повільних електронів. *Явище «прозорості» атомів для дуже повільних електронів можна зв'язати з явищем **дифракції**, якщо припустити, що електрону притаманні не тільки корпускулярні але й хвильові властивості. Теоретичне пояснення ефекту Рамзауера досить складне. У простому варіанті його можна пояснити так. Поле атомного ядра важкого інертного газу створює потенціальну яму, яку в першому наближенні можна вважати сферичною. При дифракції (розсіянні) падаючої електронної хвилі, на такій ямі виникають вторинні хвилі. Якщо різниця фаз між ними дорівнює π , то внаслідок інтерференції ці хвилі гасяться. Виникає «ефект просвітлення».*¹³ Звичайно різниця фаз буде залежати від енергії електрона, глибини та розміру потенціальної ями. Ця ідеалізована модель якісно пояснює появу глибокого мінімуму на рис 2.11. Саме при таких енергіях електрона розсіяні хвилі в аргоні мають різницю фаз кратну π . Квантова механіка дозволяє розра-

¹³ Явище просвітлення відоме з курсу оптики.

хувати різницю фаз розсіяних хвиль на різних потенціальних ямах, пояснити особливості розсіювання й передбачити відмінності, котрі мають місце для різних атомів, що розсіюють.

Наявність мінімумів і максимумів на залежності диференціального перерізу пружного розсіювання $\sigma(\theta)$ від кута розсіювання є також проявом дифракції електронної хвилі (рис.2.11). Такі кутові залежності використовуються для дослідження будови атомів і молекул.

2.13. Висновки

1. Відкриття електрона як складової частини атома мало надзвичайно важливе значення для формування сучасних уявлень про будову атома.
2. Будова атома й інших мікрооб'єктів визначається за допомогою вивчення розсіювання мікрочастинок. Розсіювання є одним із найважливіших явищ, що використовуються для розробки методів вивчення будови об'єктів мікросвіту. Виявилось, що кутовий розподіл розсіяних частинок залежить від прицільної відстані b і характеру діючих між частинками сил. Ефективні перерізи розсіювання дають змогу оцінювати розмір частинок, перевіряти наші уявлення про характер діючих між частинками сил та оцінювати просторовий розподіл речовини всередині мікрооб'єктів.
3. За допомогою розсіювання електронів удалося показати, що позитивний заряд атома зосереджений у незначній частині його газокінетичного об'єму. Атом складається майже з точкового позитивно зарядженого ядра розмірами $\sim 10^{-13}$ см і майже точкових від'ємно заряджених електронів.

4. Досить просто оцінити класичний радіус електрона. Для цього достатньо прирівняти його електростатичну енергію до повної енергії: $e^2/r_e = m_0 c^2$. Із цього співвідношення легко отримати, що
$$r_e = \frac{e^2}{m_0 c^2} = \frac{4,8 \times 10^{-10}}{9,1095 \times 10^{-28} \cdot 9 \times 10^{20}} = 2,8 \times 10^{-13} \text{ см}.$$

Наступні експериментальні визначення цієї величини за допомогою розсіювання рентгенівських променів електронами показали, що r_e досить добре збігається з експериментальним значенням r_e .

5. Найбільш несподівані результати були отримані при вивченні розсіювання повільних електронів розрідженими газами. Виявилось, що особливості цього явища, котре назива-

ється ефектом Рамзауера, схоже на дифракцію хвиль, тому що його можна пояснити лише якщо припустити, що електронам і іншим частинкам притаманні хвильові властивості, що виходить за межі класичної фізики. Потрібно було докорінно змінювати наші уявлення про матерію, допускаючи те, що їй притаманні незвичайні для здорового глузду одночасні хвильові й корпускулярні властивості (корпускулярно-хвильовий дуалізм), тобто вони одночасно локалізовані й делокалізовані.

- 6. Пружне розсіяння дуже швидких електронів дозволило визначити, що характер сил, які діють між електроном і ядром, це- кулонівські сили, установити розмір атомного ядра ($\sim 10^{-13}$ см) й визначити просторовий розподіл речовини в атомному ядрі.**

2.14. Контрольні запитання та вправи

1. Як вимірюється заряд і маса елементарних частинок?
2. В дослідах Мілікена з масляними краплинами відстань між пластинами плоского конденсатора, що дорівнює 1,6 см, висота падіння або підйому краплі становила 6 мм, густина масла при температурі 25 С становила $858 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, різниця потенціалів на обкладинках конденсатора 4550 В. В'язкість повітря при 25° С становила $1,85 \times 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Спостерігались такі проміжки часу, що витрачались для підйому краплін: 46,1; 15,6; 28,0; 42,2; 20,1. Як із цих даних визначити заряд електрона?
3. Спроектуйте вакуумну трубку для вимірювання e/m без використання магнітного поля.
4. Знайдіть сліди на плоскому екрані, що їх залишають катодні промені в трубці Крукса з різними швидкостями v , якщо вони проходять крізь простір з паралельними сталими магнітним і електричним полями з напруженостями E і H а їхня швидкість перпендикулярна до E і H . Проаналізуйте, як змінюється траєкторії при дуже великих потенціалах (при $V > 100 \text{ кВ}$), які прискорюють катодні промені. *Вказівка.* На екрані частинки утворюють сліди у вигляді парабол. При великих V потрібно враховувати релятивістські ефекти, які викликають відхилення від парабол.
5. Знайдіть значення v/c для електрона з кінетичною енергією рівною $m_0 c^2$.
6. Знайдіть енергії спокою електрона і протона в eV .
7. Назвіть різновиди актів розсіювання частинок. Наведіть приклади.

8. Що таке параметр зіткнення b ? Як залежить ефективний переріз від параметра зіткнення? Дайте визначення ефективному перерізові розсіяння диференціальному і інтегральному. Наведіть приклад схеми для вимірювання перерізів розсіювання.
9. Знайдіть зв'язок між довжиною вільного пробігу частинок і ефективним перерізом розсіяння.
10. У чому полягає ефект Рамзауера?
11. Обчисліть класичний радіус електрона.
12. Вкажіть причини появи залежності перерізу розсіяння від енергії електронів, що розсіюються.

Тестові завдання

1. ВІД ЯКИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ВЕЛИЧИНА ВІДХИЛЕННЯ ЗАРЯДЖЕНОЇ ЧАСТИНКИ В МЕТОДІ ПАРАБОЛ ТОМСОНА?

- 1) від абсолютних значень напруженостей електричного та магнітного поля;
- 2) від взаємної орієнтації векторів напруженостей електричного та магнітного поля;
- 3) від заряду та маси електрона;
- 4) від співвідношення e/m ;
- 5) від початкової різниці потенціалів;
- 6) від геометрії системи.

2. ЯКІ ФАКТОРИ ВПЛИВАЮТЬ НА ТОЧНІСТЬ ВИМІРУ ЗАРЯДУ ЕЛЕКТРОНА В ДОСЛІДАХ МІЛІКЕНА?

- 1) однорідність електричного поля;
- 2) розмір краплини;
- 3) форма краплини;
- 4) довжина вільного пробігу в повітрі;
- 5) прискорення руху краплини;
- 6) температура;
- 7) коефіцієнт в'язкості повітря;
- 8) різниця потенціалів на конденсаторі.

3. ВІД ЯКИХ ВЕЛИЧИН ЗАЛЕЖИТЬ СЕРЕДНЄ ЗНАЧЕННЯ ДИФЕРЕНЦІЙНОГО ПОПЕРЕЧНИКА РОЗІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ В ГАЗАХ?

- 1) температури газу;
- 2) тиску;
- 3) енергії електронів;
- 4) заряду ядра;
- 5) кулонівського потенціалу;

б) маси електрона.

4. ВІД ЯКИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАЛЕЖИТЬ РОЗДІЛЬНА ЗДАТНІСТЬ МАС-СПЕКТРОМЕТРА?

- 1) від конструкції фільтра-селектора швидкостей;
- 2) від величини напруженості магнітного поля;
- 3) від співвідношення мас досліджуваних атомів;
- 4) від заряду іонів;
- 5) від концентрації досліджуваних атомів.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. - М.: Высш. Шк., 1989. - 489 с. (§1, 7).
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Часть 1. М.: Наука, - 1986. -416с. (глава 1 §8, глава 3 §17 і 18).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика.- Киев.: «Вища шк.» . -1984. -271 с. (§2.1.....3.1)
4. Гайда З.П. Атомна фізика. Львів,: - 1965. - 356 с., (§1....12,17 і 18)

Глава 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ПЕРЕДУМОВИ СУЧАСНОЇ ТЕОРІЇ АТОМА

«Через вимірювання – до знань».

Д.Г.Камерлінг-Онес

3.1. Досліди Резерфорда з розсіювання α -частинок. 3.2. Формула Резерфорда. 3.3. Планетарна модель атома; труднощі її пояснення на підставі класичних уявлень. 3.4. Загальна характеристика атомних спектрів. 3.5. Спектральні терми. 3.6. Комбінаційний принцип (Рідберга-Рітца). 3.7. Спектр атомів водню. 3.8. Досліди Франка і Герца. Визначення потенціалів збудження. 3.9. Визначення потенціалів іонізації атомів. 3.10. Висновки. 3.10. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

3.1. Досліди Резерфорда з розсіювання α -частинок

З попередніх дослідів Дж. П.Томсона з розсіювання електронів був зроблений висновок про те, що речовина в атомі розподілена не рівномірно. Найбільша її густина в центрі, а на периферії вона значно менша. Проте *малі енергії електронів* ($E < 500 \text{ кеВ}$), що розсіювались, не дали змогу в цих дослідях позбавитись впливу електронів атома, які досить інтенсивно розсіюють електрони малих енергій, що використовуються в цих дослідях. Тому розміри атомного ядра не були точно визначені. Зараз за допомогою електронів з енергіями $E > 500 \text{ МеВ}$ знаходять розміри ядра. На початку ХХ століття ще не вміли працювати з електронами таких енергій, і тому англійський учений, лауреат Нобелівської премії **Ернест Резерфорд** у 1911 році, разом зі своїми учнями **Гансом Гейгером**¹ і **Ернестом Марсденом**² вирішили використати для цього розсіювання α -частинок.



РЕЗЕРФОРД ЕРНЕСТ (1871-1937)

Англійський фізик.

Народився 30 серпня 1871 у Спрінг-Гроуві (Нова Зеландія) в сім'ї фермера. У 1894 закінчив університет у Крайстчерчі. У 1895-1898 займався дослідженнями в Кавендишській лабораторії в Кембриджі під керівництвом Дж.Томсона. У 1898 став професором фізики Макгільського університету в Монреалі. У 1907-1919 –

¹Ганс Гейгер (1882-1949) – німецький фізик, асистент Е. Резерфорда, винахідник першого лічильника елементарних частинок.

²Ернест Марсден – англійський фізик, асистент Е. Резерфорда.

професор фізики Манчестерського університету, з 1919 – професор Кембріджського університету і директор Кавендишської лабораторії, у 1920 – професор фізики Королівської асоціації в Лондоні.

У кожній із областей науки, якими займався Резерфорд (радіоактивність, атомна і ядерна фізика), він зробив фундаментальні відкриття, які заклали основи вчення про радіоактивність і будову атома. У 1899 відкрив α - і β -випромінювання, у 1900 ввів поняття періоду напіврозпаду. У 1903 разом із Ф.Содді розробив теорію радіоактивного розпаду й встановив закон перетворень радіоактивних елементів. У тому ж році довів, що α -випромінювання – це потік позитивно заряджених частинок-двократно іонізованих атомів гелію. У 1906, вивчаючи проходження α -частинок через речовину, відкрив їхнє розсіювання, у 1911 встановив закон розсіювання α -частинок на атомах різних елементів (формула Резерфорда). Ці експерименти привели до створення нової моделі будови атома – планетарної. У 1914 Резерфорд висунув ідею штучного перетворення атомних ядер, а в 1919 першим здійснив штучну ядерну реакцію, бомбардуючи швидкими α -частинками атоми азоту й одержавши при цьому кисень. У 1933 разом із М.Оліфантом експериментально довів справедливність взаємозв'язку маси й енергії в ядерних реакціях, у 1934 провів ядерну реакцію синтезу дейтрона з утворенням тритію.

У 1903 Резерфорд був обраний членом Лондонського королівського товариства, з 1925 по 1930 був його президентом. У 1908 нагороджений «Орден за заслуги», у 1931 став пером Англії, одержавши титул лорда Нельсона. Створив велику школу фізиків. Серед його учнів О.Ган, Г.Мозлі, Дж.Червік, Д.Хевеши. У нього вчилися відомі радянські фізики: П.А.Капіца, Ю.Б.Харитон та ін. Резерфорд був членом всіх академій наук світу, в тому числі АН СРСР (з 1925). Лауреат Нобелівської премії 1908р. з хімії «за проведені ним дослідження в галузі розпаду елементів у хімії радіоактивних речовин».

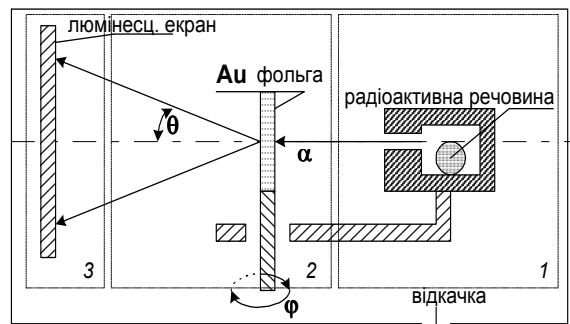


Рис.3.1. Схема приладу для дослідження розсіювання α -частинок атомами речовини в тонких шарах.

Ці частинки являють собою двічі іонізовані атоми гелію (He^{++}). Вони мають заряд $q = +2e = 2 \times 4,803 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$ і масу $M_\alpha = 4m_p = 4m_{\text{H}} = 4 \times 1836,1525 \cdot m_0 = 4 \times 1836,1525 \times 9,1095 \times 10^{-28} \text{ z} = 6,69 \times 10^{-24} \text{ z}$, більшу за масу електрона ($M_\alpha > m_0$). Це означає, що центр мас α -частинки й електрона майже збігається з центром α -частинки ($M_{\text{ef},\alpha,e} = M_\alpha \cdot m / (M_\alpha + m) = m / (1 + m/M_\alpha) \cong m$). Електрони, що мають малу

масу, при розсіянні суттєво змінюють напрям свого руху, а α -частинки, що мають значно більшу масу, майже не будуть змінювати напрямку свого руху, тобто вони майже не розсіюються електронами атомів.

Оскільки $M_{\text{ядра}} > M_{\alpha}$, то ефективна маса³ системи α -частинки й ядра майже збігається з масою α -частинки $M_{\text{ef},\alpha\text{-ядра}} \approx M_{\alpha}$.

Внаслідок цього вона буде розсіюватися відносно майже нерухомого атомного ядра, тобто початок координат можна розмістити у центрі атомного ядра. Крім того, в дослідах використовувались досить швидкі α -частинки з $v_{\alpha} = 9 \times 10^9 \text{ см} \times \text{с}^{-1}$ ($E \approx 4,78 \text{ MeB}$). Їхня довжина хвилі де Бройля була малою $\lambda = h/(M_{\alpha}v) = 10^{-13} \text{ см}$, меншою за розміри атомів ($\lambda < r_{\text{атома}}$), тому можна було знехтувати хвильовими властивостями й розглядати майже класичний випадок розсіювання.

Експериментальний прилад схематично наведений на рис.3.1. Він складався з трьох складових: (1) - джерела направленного потоку α -частинок, (2) - камери розсіювання з тонкою фольгою речовини, що розсіює, і (3) - детектора розсіяних α -частинок. Як детектор використовують або флуоресцентний екран або лічильник Гейгера. Досліджувався кутовий розподіл пружно розсіяних α -частинок, котрий знаходився за допомогою просторового розподілу інтенсивності флуоресценції екрану під дією α -частинок, або за допомогою лічильника, який міг обертатися навколо зразка. Ці способи реєстрації розсіяних α -частинок схематично зображені на рис.3.2.

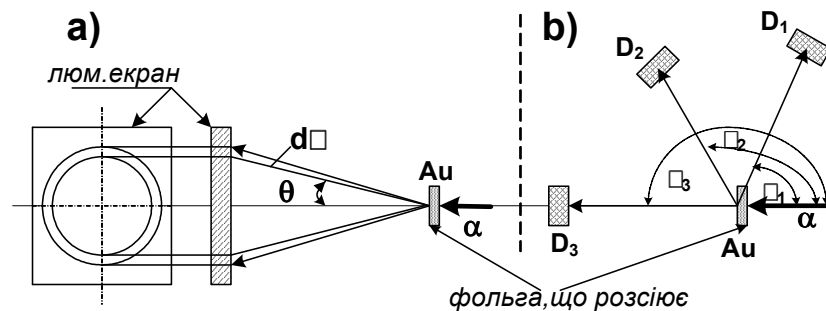


Рис. 3.2. Схема реєстрації розсіяних α частинок у дослідах Резерфорда: 1 - фотоплатинка або люмінесцентний екран, 2 - лічильник Гейгера, що може змінювати положення у просторі.

³ Ефективна маса системи, що складається з атомного ядра і α -частинки, дорівнює $M_{\text{ef},\alpha,\text{ядро}} = M_{\alpha} M_{\text{Au}} / (M_{\alpha} + M_{\text{Au}}) = M_{\alpha} (1/(1 + 4/196)) \cong M_{\alpha}$.

Як видно з рис. 3.2, за допомогою флуоресцентного екрана вимірювалась кількість α -частинок, що потрапляли після пружного розсіювання під кутом θ до елементу тілесного кута $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$, а за допомогою детекторів $D_{1,2,3}$ - до елементів тілесних кутів $d\Omega = \sin(\theta_{1,2,3}) d\theta d\phi$. Виявилось, що α -частинки розсіюються не лише на малі кути $\theta < 0,5\pi$, але й **на великі кути $\theta > \pi/2$** . Найбільш дивним, як вказував Резерфорд, було спостереження частинок, що розсіюються не тільки на малі кути – вперед, але й на великі кути - назад. «Це було так неправдоподібно, - казав він, - наче ви зробили постріл у шматок цигаркового паперу, а він відкидає кулю назад».

Приклад відхилення α -частинок при їхньому розсіянні на атомах наведено на рис.3.3, на якому зображені треки α . Ці треки були отримані за допомогою камери Вільсона⁴.

Для пояснення результатів дослідів Резерфорда необхідно було розробити вірогідну модель пружного розсіювання. При цьому можна скористатись такими **спрощеннями**:

- знехтувати в першому наближенні хвильовими властивостями й використовувати класичну модель розсіювання, бо $\lambda < r_{\text{ат}}$;
- знехтувати релятивістськими ефектами, бо $v_{\alpha}/c < 1$;
- вважати нерухомим ядро атома, тому що в більшості випадків розглядається пружне розсіювання α -частинок на атомах із великими атомними номерами, для яких $M_{\alpha} < M_{\text{ядра}}$;
- замінити масу α -частинки приведеною масою $M'_{\alpha} = \frac{M_{\alpha} M_{\text{яд}}}{M_{\alpha} + M_{\text{яд}}}$.

Вірогідно допустити, що між α -частинкою й атомним ядром діють центральні **кулонівські сили**

$$F = \frac{qeZ}{r^2}, \quad (3.1)$$

де $q = 2e$ - заряд α -частинки, Z - атомний номер речовини, що розсіює α -частинки, r - відстань від центра ядра до α -частинки. Розглядається випадок точкових зарядів, тобто вважається, що розміри електрона й атомного ядра значно менші за розміри

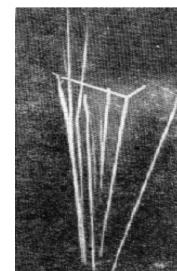


Рис. 3.3.

⁴ Чарльз Томсон Рис Вільсон (1869-1935) – англійський вчений, лауреат Нобелівської премії з фізики 1927 року за створення методу, котрий дозволяє спостерігати сліди заряджених частинок за допомогою конденсації пари. Нобелівську премію розділив з Артуром Холі Комптоном.

атома.

Розсіяння на кут θ може відбуватись **двома шляхами**:

- за допомогою *багатократних актів пружного розсіяння*,
- за допомогою *однократного пружного розсіяння*.

Спочатку оцінимо ймовірність розсіяння на кути $\theta > \pi/2$ внаслідок **багатократного пружного розсіяння**. Розглянемо випадок статистично незалежних актів розсіяння. У цьому випадку ймовірність того, що при багатократному розсіянні α -частинка відхилиться під кутом $\theta > \pi/2$, визначається нормальним розподілом Гаусса

$$w(\geq \pi/2) = \exp\left\{-\left(0,5\pi / \langle \theta \rangle\right)^2\right\}, \quad (3.2)$$

де $\langle \theta \rangle^2$ - квадрат середнього кута розсіювання.

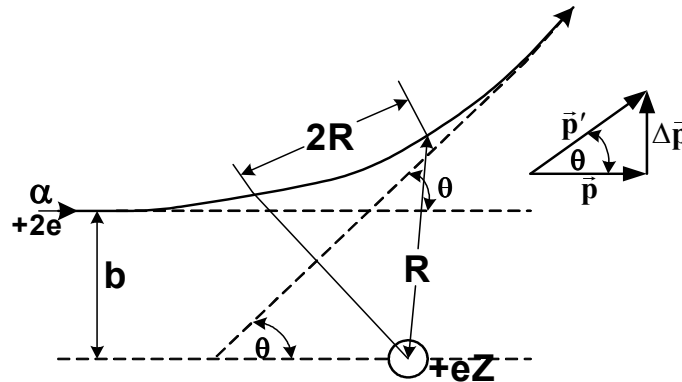


Рис.3.4. Схема розсіяння α частинки кулонівським полем точкового заряду.

Для оцінки цього кута розглянемо довільний акт пружного розсіяння α -частинки в кулонівському полі атомного ядра (рис.3.4). В цьому полі α -частинка повинна рухатися вздовж параболи. Із трикутника зміни імпульсів (вставка на рис.3.4) знайдемо кут розсіяння θ . Він дорівнює

$$\Delta p / p = \tan \theta \cong \theta, \quad (3.3)$$

де Δp - частина імпульсу, що передається α -частинкою атомному ядру при розсіянні. Користуючись законом Кулона, знайдемо Δp

$$\Delta p = F \Delta t = \frac{2e^2 Z}{R^2} \Delta t, \quad (3.4)$$

де Δt - час взаємодії α -частинки з ядром.

$$\Delta t = 2R / v_{\alpha}, \quad (3.5)^5$$

де v_{α} - швидкість α -частинки. Комбінуючи (3.3), (3.4) і (3.5), остаточно отримаємо:

$$\theta = \frac{\Delta p}{p} = \frac{2e^2 Z}{R^2} \frac{2R}{v_{\alpha} M_{\alpha} v_{\alpha}} = \frac{2e^2 Z}{R E_{\alpha}}, \quad (3.6)$$

де $E_{\alpha} = (m_{\alpha} v_{\alpha}^2) / 2$ - енергія α -частинки. Чисельне значення θ для α -частинок з $E_{\alpha} = 10 \text{ MeV}$, $Z_{\text{Au}} = 79$ і $R \sim 10^{-8} \text{ см}$ дорівнює $\theta = 3 \times 10^{-4} \text{ радіан}$ а = $0,02^{\circ}$.

Якщо товщина фольги така, що в ній відбувається N незалежних зіткнень, то середній кут розсіювання $\langle \theta \rangle$ дорівнює

$$\langle \theta \rangle = \sqrt{N} \theta. \quad (3.7)$$

При $N = 10^4$ середній кут розсіювання $\langle \theta \rangle = (10^4)^{1/2} \times 0,02^{\circ} = 2^{\circ}$. У цьому разі ймовірність розсіювання на кут, більший за $\pi/2$, визначена за формулою (3.2), буде дорівнювати:

$$w(\geq \pi/2) = \exp\left\{-\left(0.5\pi / \langle \theta \rangle\right)^2\right\} = w(> 90^{\circ}) = \exp\left\{-\left(90/2\right)^2\right\} = 10^{-875}.$$

Ця ймовірність занадто мала для того, щоб за короткий час проведення експерименту багатократне розсіювання дало значний внесок у розсіювання α -частинок на великий кут. Таким чином, **основний внесок у дослідях Резерфорда в пружне розсіювання α -частинок на великі кути дає однократне пружне розсіювання.**

3.2. Формула Резерфорда

Резерфорд розглядав таку **модель розсіювання**:

- розсіювання на великі кути відбувається внаслідок **однократних актів пружного розсіювання**;
- α -частинка розглядається як **класична корпускула**;
- розсіюється лише α -частинка, а атомне **ядро майже не змінює свого положення, яке збігається з центром мас, бо $M_{\alpha} < M_{\text{ядра}}$** ;
- α -частинка взаємодіє з атомним ядром за законом Кулона ($F = 2e^2 Z / R^2$) як точковий заряд із точковим зарядом атомного ядра $+eZ$;

⁵ Вибір при оцінці Δt замість $2R$ величини в 5 разів більшої або меншої, не змінює основного висновку про те, що багатократні розсіювання не можуть привести до розсіювання під великими кутами.

- **різсіанням α -частинки** атомними **електронами** в першому наближенні **нехтуємо**;
- обмежуємо розгляд **нерелятивістським випадком**, коли $v < c$. Згідно закону руху позитивно зарядженої α -частинки в полі центральних кулонівських сил, можна визначити однозначний зв'язок між кутом однократного пружного розсіювання θ і прицільною відстанню b (або параметром удару)

$$\operatorname{ctg}(\theta/2) = 2b/d_m, \quad (3.8)^6$$

де d_m - відстань найменшого наближення α -частинки до ядра при лобовому ударі, коли $\theta = \pi$. Величину d_m можна знайти із закону збереження енергії: кінетична енергія α - частинки витрачається на потенціальну енергію взаємодії α -частинки і ядра.

$$E_\alpha = - \int_{-\infty}^{d_{\min}} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} dr = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d_{\min}}, \quad (3.9)$$

$$d_{\min} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_\alpha} = \frac{2Z_2 e^2}{E_\alpha}. \quad (3.10)$$

Оцінимо мінімальну відстань наближення α -частинки до ядра золота, враховуючи, що заряд ядра золота дорівнює 79 зарядам електрона, а енергія α -частинки - 5 МеВ. Підставивши ці дані в формулу (3.10), отримаємо, що d_{\min} дорівнює $5 \cdot 10^{-12}$ см.

На основі результатів багаточисленних експериментів встановлено, що радіус для середніх і важких ядер добре представляється формулою:

$$R = 1,23 A^{1/3} \Phi_M, \quad \text{де } A - \text{масове число.}$$

Для золота $A = 197$, $R_0 = 7 \cdot 10^{-13}$.

Таким чином, розмір ядра по своїй величині близький до значення d_{\min} .

Експериментально в досліді перевіряється не формула (3.8), а статистичний наслідок пружного розсіювання α -частинок. Для цього вживають, як уже вказувалось, ефективний переріз пружного розсіювання $\sigma(\theta)$, який характеризує ймовірність того, що α -частинка після акта пружного розсіювання відхилиться на кут θ . **Диференціальний переріз пружного розсіювання** α -частинок під кутом θ визначається згідно (2.21) їхньою кількістю dN , яка збирається детектором з тілесним кутом збору $d\Omega$, розташованим під кутом θ до первинного на-

⁶ [5].

прямку руху α -частинок, віднесених до одиничного потоку падаючих частинок, одного ядра, що розсіює, та одиничного тілесного кута

$$d\sigma / d\Omega = dN / I_1 n \quad (3.11)$$

Тут dN - кількість α -частинок, що збираються детектором, I_1 - інтенсивність первинного потоку α -частинок, n - концентрація центрів (атомних ядер), що розсіюють α -частинки. Між b і θ існує однозначний зв'язок (3.8), тобто на кут θ розсіюються лише ті α -частинки, котрі пролітають біля атомного ядра на прицільній відстані b . У цьому разі до тілесного кута $d\Omega$, утвореного між двома конусами з кутами розкриття θ і $\theta + d\theta$, після розсіювання потрапляють лише ті α -частинки, які пройдуть поблизу ядра, що розсіює, на прицільних відстанях, що лежать в інтервалі від b до $b + db$ (рис.3.5). Ці α -частинки пролітають біля ядра через кільце з радіусами b і $b + db$. Таким чином

$$dN = I_1 n 2\pi b db, \quad (3.12)$$

а переріз розсіювання

$$d\sigma / d\Omega = dN / I_1 n d\Omega = I_1 n 2\pi b db / I_1 n d\Omega = 2\pi b db / d\Omega. \quad (3.13)$$

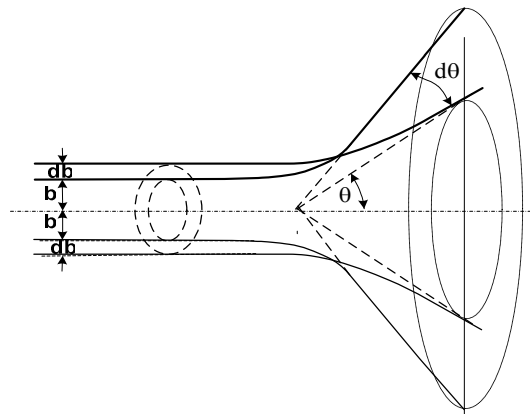


Рис.3.5. Розсіювання α -частинок при різних b .

Знайдемо bdb , користуючись формулою (3.8)

$$|2bdb| = (d_m/2)^2 2ctg(\theta/2) \sin^{-2}(\theta/2) d\theta/2 = (d_m^2/8) \sin^{-4}(\theta/2) \sin\theta d\theta \quad (3.14)$$

Підставивши (3.14) в (3.13) знаходимо

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d_m^2}{4} \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}. \quad (3.15)$$

Ця формула для диференціального перерізу пружного розсіювання заряджених частинок у кулонівському полі точкових зарядів називається **формулою Резерфорда**. Підставимо в (3.15) значення для d_m з (3.10), тоді

$$\frac{dy}{d\Pi} = \frac{e^4 Z^2}{4E_0^2} \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}. \quad (3.16)$$

Формула Резерфорда досить точно описує експериментальний розподіл пружно розсіяних α -частинок залежно від зміни Z , E_α і θ . Тому вважається, що **модель, котра була використана при її доведенні, адекватно відображає властивості розсіювання**.⁷ Пружне розсіювання α -частинок розглядалось і в квантовій механіці за допомогою рівняння Шредінгера з кулонівським потенціалом ($V(r) = -2e^2 Z/R$). Виявилось, що результати розгляду для кутів розсіювання $\theta > \pi/2$ збігаються із класичним розглядом. Основні розбіжності при малих кутах розсіювання були зв'язані з екрануванням ядра електронами ($Z > Z_{\text{эф}}$).

Таким чином, з дослідів Резерфорда можна зробити такі висновки :

- **По-перше, закон Кулона справедливий на відстанях $d \geq d_m = 10^{-12}$ см.** На менших відстанях починають грати роль ядерні сили.
- **По-друге, обробка експериментальних даних дозволяє визначити величину мінімального наближення α -частинки до ядра.** Воно виявилось таким, що дорівнює $d_m < 10^{-12}$ см. Це дає право стверджувати, що **позитивний заряд атома зосереджений у кульці розміром меншим, ніж 10^{-13} см, тобто це дає можливість оцінити розмір атомного ядра.**

Наступні досліді по пружному розсіюванню швидких електронів з енергіями 500 MeV показали, що ці оцінки розміру атомних ядер були вірогідними. Електрони великих енергій мають такі особливості: 1) - вони значно ближче доходять до атомного ядра, ніж α -частинки; 2) - їхні великі швидкості збільшують масу електронів, яка для $E=500$ MeV становить $10^3 m_0$

$$\left(m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2} = m_0 / \sqrt{1 - \beta^2} \cong m_0 (1 + 0,5\beta^2) \cong 10^3 m_0 \right), \quad \text{внаслідок}$$

чого зменшується ймовірність розсіювання та час взаємодії з електронами атомної оболонки, тому розсіюванням на атомних електронах

⁷ Формула Резерфорда не описує розсіювання при $\theta \rightarrow 0$. В цьому випадку необхідно її вдосконалити, враховуючи екранування атомного ядра електронами.

можна знехтувати, 3) - довжина хвилі де Бройля швидких електронів менша за розміри ядра, тому можна знехтувати їхніми хвильовими властивостями, 4) - вони значно слабше взаємодіють з нуклонами за допомогою ядерних сил, ніж за рахунок кулонівських сил і тому *дуже швидкі електрони дають можливість досить точно визначати розміри атомного ядра і розподіл електричного заряду в ядрі*. З'ясувалось, що $r_{\text{ядра}} = (1,2 \div 1,3) \times 10^{-13} \times A^{1/3}$ см, де A - масове число, а густина заряду в центрі ядра стала і швидко зменшується до нуля на його периферії (Хорштедт 1915 р).

- **По-третє**, застосування формули Резерфорда для обробки експериментальних даних з пружного розсіяння α -частинок атомними ядрами **дозволило визначити величину Z** . Виявилось, що Z збігається з атомним номером елемента в періодичній таблиці елементів Д.І. Менделєєва. Ці досліді і їхня обробка були виконані лауреатом Нобелівської премії, учнем Резерфорда Джеймсом Чедвіком (1935 рік). Оскільки атом нейтральний, то **атомний номер Z визначає також число електронів в атомі**.



ЧЕДВІК ДЖЕЙМС (1891-1974)

Англійський фізик.

Народився у м.Болінгтон в родині власника пральні.

Закінчив Манчестерський та Кембріджський університети. Був research student'ом у Резерфорда. Стажувався у Вищій технічній школі в Г.Гейгера. З 1923 працював у Кавендишській лабораторії. Викладав у Кембріджському та Ліверпульському університетах. У 1943 - 1945 очолював групу англійських вчених, які працювали в Лос-Аламоській лабораторії над створенням атомної бомби. Роботи Чедвіка присвячені проблемам ядерної фізики. У 1914 в одній з ранніх робіт показав неперервність спектра β -випромінювання. У 1920, досліджуючи розсіяння α -частинок на ядрах платини, срібла й міді, виміряв заряди цих ядер і підтвердив рівність їхньому порядковому номеру елемента в періодичній таблиці. У цих же дослідіх їм був перевірений закон Кулона. Досліді показали, що ще на відстанях $\sim 10^{-11}$ см строго виконується закон обернених квадратів. Разом із П.Блекеттом та Дж.Оккіаліні вивчав утворення електронно-позитронних пар з γ -квантів. У 1932, досліджуючи випромінювання, яке виникає при бомбардуванні берилієвої мішені α -частинками, Чедвік показав, що воно являє собою потік нейтральних частинок – нейтронів. Займався дослідженням ланцюгової ядерної реакції; одним з перших розрахував критичну масу для урану-235.

Був нагороджений медалями Д.Юза (1932), Коплі (1950), М.Фарадея (1950), Б.Франкліна (1951). У 1945 був зведений у дворянське звання. Лауреат Нобелівської премії 1935 з фізики «за відкриття нейтрона».

3.3. Планетарна модель атома, труднощі її пояснення на підставі класичних уявлень

Відкриття ядра дозволило Резерфорду побудувати *планетарну модель атома*, у якій навколо ядра рухаються по замкнених траєкторіях електрони. Проте ця модель виявилась суперечливою. З одного боку, згідно теореми Ірншоу,⁸ електростатична модель зарядів, що притягуються, є механічно нестійкою, а, з іншого боку, електрон, що обертається навколо атома має прискорення й тому буде неперервно випромінювати електромагнітні хвилі. Ці дві обставини роблять таку систему нестійкою (не стаціонарною) і тому кожен атом повинен був би мати короткий час життя, що не спостерігається експериментально. Тому ця модель потребувала суттєвого вдосконалення. Перший подальший крок у цьому напрямку був зроблений Нільсом Бором.

3.4. Загальні характеристики атомних спектрів

Збуджені атоми випромінюють електромагнітні хвилі, спектр яких складається із сукупності дискретних спектральних ліній різної довжини хвилі та інтенсивності й суцільного спектра за межами дискретного (лінійчатого) спектра.

Лінійчатий спектр вдається *збуджувати*: електричним розрядом в атмосфері розріджених газів, *нагріванням, освітленням сторонніми джерелами світла та іншими способами*. При цьому для збудження витрачається певна енергія.

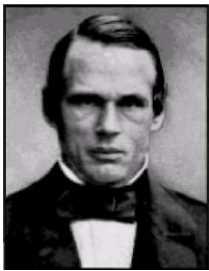
Електричні розряди в розріджених газах являють собою найбільш поширеними методами збудження атомних спектрів. Це явище крім інформативності має ще й естетичний вплив на дослідників своїми мінливими барвами. Спектральні закономірності досліджувались широким колом фізиків, серед яких є досить відомі такі, як **Ангстрем, Кірхгоф⁹, Бунзен¹⁰, Бальмер¹¹, Рітц, Пашен, Лайман, Ланде,**

⁸ Згідно теореми Ірншоу заряд в електричному полі не може утримуватись лише електричними силами. Тому, якщо ми вважаємо природу речовини лише електричною, тобто якщо тіла складаються із позитивних і негативних зарядів, між якими діють електричні сили, то ці сили повинні відрізнятись від електростатичних.

⁹ Густав Роберт Кірхгоф (1824-1887) - видатний німецький фізик, засновник спектрального аналізу, автор правила Кірхгофа.

¹⁰ Роберт Вільгельм Бунзен (1811-1899) - німецький хімік, іноземний членкор. Академії наук С. Петербурга.

Бак, Гунд і інші. Ці дослідники не тільки отримували насолоду від спостереження барв розрядів, але й від “задирання спідниці природи”, як влучно сказав Жан Роста¹², що дозволило систематизувати та розшифрувати складні спектральні закономірності, котрі згодом стали основою для побудови моделі атомів.



АНГСТРЕМ АНДЕРС ЙОНАС (1814-1874)

Шведський фізик.

У 1839 закінчив університет в Упсалі, з 1858 – професор, завідувач кафедрою фізики, у 1870-1871 – ректор Упсальського університету. Основні роботи присвячені спектральному аналізу. Вивчав спектри полум'я, електричної дуги, Сонця. У роботі, представленій Стокгольмській академії в 1853, сформулював один з основних принципів оптичної спектроскопії, показавши, що розпечений світлий газ випромінює світло такої ж довжини хвилі, яку має світло, що їм поглинається. У 1861 зайнявся ретельним дослідженням спектра сонячного світла, яке привело до висновку про наявність водню в атмосфері Сонця. У 1868 опублікував перший детальний атлас спектральних ліній сонячного світла, який протягом багатьох років залишався авторитетним джерелом даних. У 1867 першим дослідив спектр північного сяйва. Відомі роботи Ангстрема по теплопровідності, магнетизму. Ім'ям вченого названа позасистемна одиниця довжини, яка використовується при вимірі довжин світлових хвиль: 1 ангстрем = 10^{-8} см. Ангстрем був членом Лондонського королівського наукового товариства (з 1870), у 1872 нагороджений медаллю Румфорда.

Положення спектральних ліній характеризується довжиною хвилі λ , хвильовим числом ν^* або частотою $\nu = c/\lambda$. Розрізняють спектри *випромінювання та поглинання (вбирання)*. Типовим прикладом спектрів поглинання є темні лінії Фраунгофера в неперервному сонячному спектрі, які виникають через поглинання сонячного світла в земній атмосфері. Для атомних лінійчатих спектрів виконується *закон Кірхгофа*, згідно якого речовина поглинає електромагнітні хвилі таких частот (довжин хвиль), котрі вона може випромінювати. Спектри вбирання (поглинання) мають здебільшого резонансний характер.

Спектральні лінії вдається об'єднувати в окремі групи, у яких частоти (або λ , або ν^*) та інтенсивності мають певні закономірності зміни зі зміною λ , притаманні даній групі спектральних ліній. Такі сукупності ліній називаються **спектральними серіями**. Кожна серія

¹¹ Йоганн Якоб Бальмер (1825-1863) - швейцарський фізик. Народився у Лаузені Базельського кантону, вчився в Карлсруе, Берні і Базелі, доктор філософії (1869р), приват - доцент Базельського університету, а згодом викладач фізики в Женевській жіночій гімназії.

¹² Жан Роста (1894 – 1977) – французький вчений – біолог та письменник – мораліст.

починається з **головної найбільш довгохвильової лінії** $\nu_{\text{зол}}^* = c / \lambda_{\text{зол}}$. Головна лінія серії здебільшого найбільш інтенсивна лінія серії. Серія закінчується *границею серії* $\nu_{\text{гра}} = c / \lambda_{\text{гра}}$ із найкоротшою довжиною хвилі, до якої збігаються спектральні лінії серії. За межами границі кожної серії в напрямку збільшення ν^* розташована зона *суцільного спектра*.

Кожний атом має свій характерний набір спектральних ліній. Це свідчить, що *спектральні закономірності тісно зв'язані із закономірностями будови атомів*, і тому спектри використовуються на практиці для аналізу атомного складу речовини.

3.5. Спектральні терми

Емпірично було встановлено, що всі спектральні лінії атомних спектрів можна одержати за допомогою сукупності меншої кількості величин, які називаються **спектральними термами або просто термами**¹³ $T_{n_i} > 0$. Їхні значення зменшуються зі збільшенням числа n_j , тобто $T_{n_i} < T_{n_j}$, якщо $n_i > n_j$. Уведення термів спростило описання спектрів, бо з'ясувалося, що *терми групуються так, що при фіксованому числі n набір чисел $n, n+1, n+2, \dots$ дає всю спектральну серію, бо*

$$\begin{aligned} \nu_1^* &= 1/\lambda_1 = T_{n1} - T_{n2} \\ \nu_j^* &= 1/\lambda_j = T_{n1} - T_{nj}; \quad n_j, n_j + 1, n_j + 2, \dots \end{aligned} \quad (3.17)$$

де $T_{nj} = R/n_j^2$ - спектральний терм.

3.6. Комбінаційний принцип (Рідберга-Рітца)

У 1908 році фізики Рідберг¹⁴ і Рітц емпірично встановили, що різниця двох хвильових чисел однієї спектральної серії ν_{12}^* і ν_{13}^* дає хвильове число іншої серії того ж самого атома

$$\nu^* = \nu_{12}^* - \nu_{13}^*. \quad (3.18)$$

¹³ Терм (від англ. term – член математичного виразу, доданок) – термин, о з'явився в жаргоні спектроскопістів, які спочатку не надавали йому конкретного фізичного змісту, надалі визначає положення енергетичного рівня в обернених сантиметрах.

¹⁴ Йоган Роберт Рідберг (1854-1919) - шведський фізик.

Дійсно, якщо

$$\begin{aligned} \nu_{12}^* &= T_{n1} - T_{n2} \\ \nu_{13}^* &= T_{n1} - T_{n3} \end{aligned},$$

то

$$\nu^* = \nu_{12}^* - \nu_{13}^* = T_{n1} - T_{n2} - (T_{n1} - T_{n3}) = T_{n3} - T_{n2}. \quad (3.19)$$

Неодноразова перевірка такої процедури з використанням різних значень хвильових чисел показала, що вона завжди дає узгоджений з експериментом результат, і дала підставу сформулювати **комбінаційний принцип Рідберга-Рітца**. *Різниця хвильових чисел будь-якої спектральної серії атомних спектрів дорівнює хвильовому числу іншої серії цього ж самого атомного спектра, тобто спектральні лінії атомних спектрів можуть бути представлені комбінацією спектральних термів атома.* Проте слід зауважити, що не всі спектральні лінії атомних спектрів, отримані таким чином, спостерігаються експериментально. Для повного збігання з дослідом необхідно додатково накласти емпіричні **правила відбору на числа n_i і n_j** , які залежать від різновиду спектральних термів. Фізичний зміст та значення комбінаційного принципу Рідберга-Рітца згодом стануть зрозумілими при подальшому вивченні матеріалу.

3.7. Спектр атомів водню

Спектр найбільш простого одноелектронного атома водню вивчався багатьма авторами. Його спектральні серії отримали спеціальні назви. Установлено, що всі терми атома водню мають такий вигляд

$$T = \frac{R_H}{n^2}, \quad (3.20)$$

де R_H - стала Рідберга, а n - квантове число, що набуває ряд цілих чисел 1, 2, 3,.... Комбінація цих термів дає можливість отримати будь-яку спектральну лінію атомарного водню за формулою

$$\nu^* = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.21)$$

Ця формула має назву **узагальненої формули Бальмера**, де $n_2 = n_1 + 1$, $n_3 = n_1 + 2$, $n_4 = n_1 + 3$,..., а $R_H = 106\,678,78 \text{ см}^{-1}$ - **стала Рідберга** (1854-1919 рік). Число n_1 визначає серію, а число n_2 - лінію цієї серії. Наприклад, $n_1 = 1$ дає серію **Лаймана**, для якої узагальнена формула Бальмера має вигляд

$$\nu^* = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (3.22)$$

$$\nu_{\text{головн}}^* = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R_H, \quad \lambda_{\text{головн}} = 1/\nu_{\text{головн}}^* = 0,12157 \text{ мкм},$$

$$\nu_{\text{гран}}^* = R_H, \quad \lambda_{\text{гран}} = 0,09073 \text{ мкм},$$

тобто ця серія знаходиться в далекій ультрафіолетовій області спектра. За границею серії при $\nu^* > \nu_{\text{гран}}^*$ атом водню випромінює електромагнітні хвилі неперервного спектра. Спектр атома водню схематично зображений на рис.3.6.

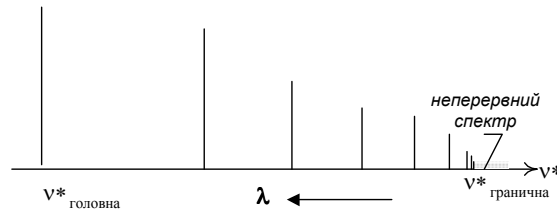


Рис.3.6. Спектр атома водню. Серія Лаймана.

Серія Бальмера $n_1=2$,

$$\nu_3^* = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{де } n = 3, 4, 5, 6, \dots \text{ і } \lambda_{\text{головн}} = 0,656 \text{ мкм (видима область спектра).}$$

Серія Пашена $n_1=3$, $\nu_{\text{п}}^* = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, де $n = 4, 5, 6, \dots$ і

$\lambda_{\text{головн}} = 1,8751 \text{ мкм (червона область).}$

Серія Брекета $n_1=4$, $\nu_{\text{зр}}^* = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, де $n=5, 6, 7, \dots$ і

$\lambda_{\text{головн}} = 4,05 \text{ мкм (інфрачервона область спектра).}$

Легко перевірити, що узагальнена формула Бальмера збігається з виразом для комбінаційного принципу Рідберга Рітца для спектральних ліній лінійчатого спектра атомарного водню. Подібні спектри мають також атоми лужних металів у видимій області спектра й короткохвильові характеристичні рентгенівські спектри всіх атомів.

3.8. Досліди Франка і Герца

Визначення потенціалів збудження

Дослідження випромінювання абсолютно чорного тіла та збуджених атомів показало, що вони випромінюють світло окремими квантами. Вивчення законів фотоефекту показало, що світло поглинається окремими квантами. Виникає питання, чи завжди атоми поглинають окремі кванти енергії, тобто чи існують у ньому дискретні рівні енергії, чи в атомі переважають неперервні рівні енергії. На це важливе питання повинен дати відповідь експеримент. Відповідні експерименти були виконані німецькими фізиками лауреатами Нобелівської премії 1925р із фізики **Джемсом Франком** (1887-1964) і **Густавом Герцем** (1887-1975).

Вони вимірювали енергетичні втрати електронів після проходження їх крізь розріджені гази.

Експериментальна система (рис.3.7), як і в інших дослідах із розсіювання частинок, складалась із трьох частин: 1 - електронної гармати, 2 - камери зіткнень і 3 - електронного спектрометра з детектором електронів. Вона наведена на схематичному рис.3.7. У камеру зіткнень можна напускати газ. Його тиск p вибирається таким, щоб довжина вільного пробігу була меншою за довжину камери зіткнень L^{15} .



ФРАНК ДЖЕЙМС (1882-1964)

Німецький фізик і біохімік.

Освіту одержав у Гейдельберзькому та Берлінському університетах. Працював у Берлінському університеті, очолював фізичний відділ в Інституті фізичної хімії кайзера Вільгельма (Берлін), професор і директор Фізичного інституту Геттінгенського університету. У 1933-1935 працював у Копенгагенському університеті, у 1935-1938 – професор фізики університету Джонса Хопкінса, з 1939 – професор Чикагського університету. Під час Другої світової війни брав участь у дослідженнях в рамках Манхеттенського проекту.

Роботи Франка відносяться до областей атомної фізики, молекулярної спектроскопії, фотосинтезу. Разом із Г.Герцем провів експерименти по збудженню атомів парів ртуті при зіткненні з електронами, знайшов, що світіння газу (люмінесценція) спостерігається лише в тому випадку, коли електрон володіє визначеною мінімальною енергією. Визначивши цю енергію, показав, що вона дорівнює добутку сталої Планка на частоту світла, яке випромінюється, що послужило ще одним доказом дискретності енергетичних рівнів атома і підтвердило теорію будови атома Бора. Досліджував

¹⁵ Ймовірність пройти шлях L без розсіювання визначається за формулою $\exp\{-L/\ell\} = \exp\{-LkT/\sigma p\}$, де $\ell = 1/\sigma n = kT/\sigma p$.

фотохімічні процеси, які протікають у молекулі хлорофілу. Підсумком останніх робіт стала фундаментальна праця Фотосинтез у рослинах (Photosynthesis in Plants, 1949). За наукові заслуги Франк був нагороджений медалями М.Планка і Б.Румфорда, премією Американської академії мистецтв і наук 1955. Лауреат Нобелівської премії 1925 р. з фізики (разом із Г.Герцом) «за відкриття законів зіткнення електронів з атомами».



ГУСТАВ ЛЮДВИГ ГЕРЦ (1887-1975)

Німецький фізик.

Закінчив Мюнхенський університет. Учень Арнольда Зоммерфельда. У 1911 р. захистив дисертацію з проблеми інфрачервоного поглинання двоокису вуглецю. У 1913 р. Герц працює асистентом фізичного інституту при Берлінському університеті в лабораторії Дж. Франка. Герц вивчав рентгенівські спектри поглинання, розробив метод дифузійного поділу ізотопів, виконав ряд досліджень з дифузії, електронної емісії, розрядів у газах, фізики плазми.

Лауреат Нобелівської премії 1925 р. з фізики (разом із Дж. Франком) «за відкриття законів зіткнення електронів з атомами».

Після Другої світової війни Герц був відправлений з групою німецьких вчених до Радянського Союзу, де працював за контрактом 10 років. У 1955 р. Герц повернувся до Лейпцигу, де став професором університету Карла Маркса.

Нагороджений медаллю Макса Планка, Ленінською премією Уряду СРСР.

Його дядько Рудольф Генріх Герц був одним з найвидатніших фізиків 19 ст.

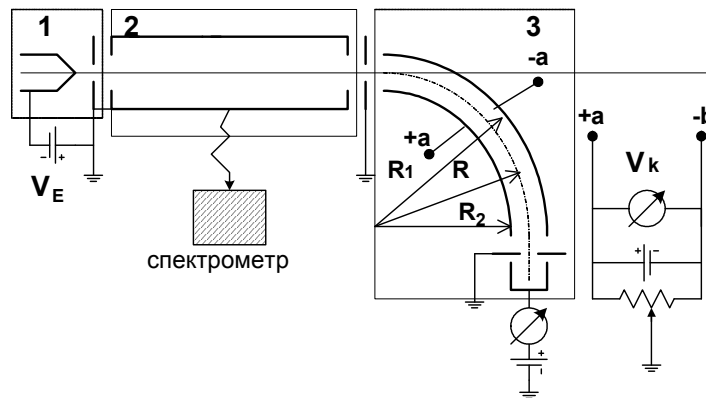


Рис.3.7. Схема дослідів Франка й Герца в сучасному варіанті.

Спектрометр на рис.3.7 має конструкцію запропоновану Юзом і Рожанським. Це циліндричний конденсатор, який пропускає електрони з певною енергією E залежно від напруги V_k на його обкладинках. Зв'язок між E та V_k можна знайти з умови рівності електростатичної та відцентрової сил.

$$\frac{mv^2}{r} = e \frac{dV}{dr}. \quad (3.23)$$

Після розділення змінних і інтегрування (3.23), отримаємо

$$mv^2 \ln R_2 / R_1 = e(V_2 - V_1) = eV_K \quad \text{або} \\ 2E \ln \frac{R_2}{R_1} = eV_K, \quad (3.24)$$

де використано співвідношення між швидкістю електронів та їхньою енергією $E = mv^2 / 2 = eV_E = eV_K$, де $\frac{1}{a} = 2 \ln \frac{R_2}{R_1}$.

Таким чином, кожному значенню V_K буде відповідати певна енергія електронів E , що пройшли крізь циліндричний конденсатор. Зауважимо також, що в циліндричному конденсаторі має місце *фокусування за напрямками*. Воно полягає в тому, що електрони, котрі влітають до циліндричного конденсатора під кутами α до оптичної осі, при куті розкриття конденсатора $\theta = \frac{\pi}{\sqrt{2}} = 127^\circ 17'$ знову збираються в точку.

Розглянемо результати досліду, які графічно наведені на схематичному рис.3.8. Видно, що *спектр енергетичних втрат електронів дискретний*. Збільшення тиску газу p , атоми якого не пружно розсіюють електрони, призводить до появи кратних втрат

$$V_3 = 2V_1, V_4 = 2V_2 \dots$$

Одночасно з появою дискретних втрат енергії електронами з'являються відповідні спектральні лінії в спектрі випромінювання збуджених атомів газу. Енергії квантів $h\nu$, що випромінюють збуджені електронами атоми, дорівнює енергії, яку електрони втрачають, передаючи її атомам, $h\nu_1 = V_0 - V_1$, $h\nu_2 = V_0 - V_2 \dots$ Значення енергій, що передаються атомам $V_{a1} = h\nu_1 = V_0 - V_1$, $V_{a2} = h\nu_2 = V_0 - V_2$, $V_{a3} = h\nu_3 = V_0 - V_3 \dots$ тощо називаються *потенціалами збудження атомів*.

Досліди Франка й Герца дозволяють дійти до таких **висновків**:

- (1) **спектри енергетичних втрат електронів дискретні, тобто електронні стани ізольованих атомів мають певний, притаманний цьому типу атома, дискретний набір рівнів енергії, який характеризується відповідною послідовністю дискретних потенціалів збудження $V_{a1}, V_{a2}, V_{a3}, \dots$;**
- (2) **збуджені атоми випромінюють кванти $h\nu = eV_a$;**
- (3) **характерний набір потенціалів збудження для кожного типу атома дозволяє розрізняти атоми і є базою для**

**практичного застосування в електронній спектроскопії
характеристичних втрат енергії електронів (ЕСХВЕЕ).**

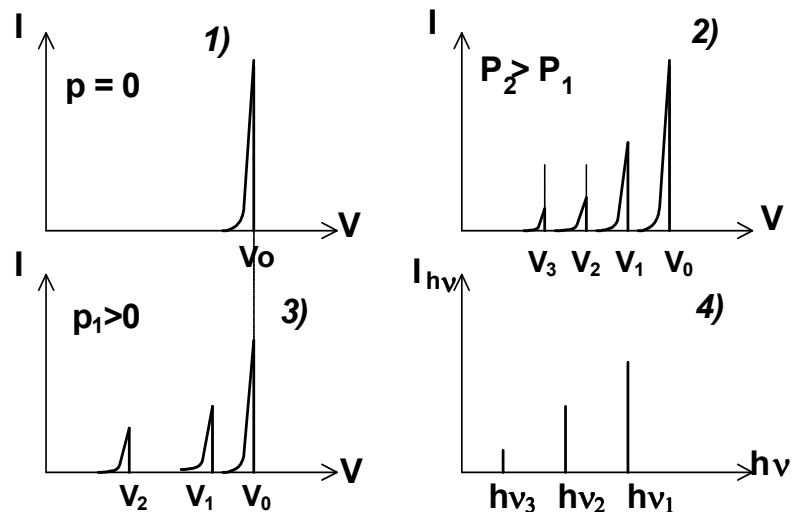


Рис.3.8. Спектри характеристичних втрат енергії електронів

3.9. Визначення потенціалів іонізації атомів

Потенціалом іонізації називається такий потенціал V_i , при якому енергія електронів eV_i достатня для того, щоб він покинув нейтральний атом, і з атома утворився іон. Його можна визначати за допомогою приладів аналогічних описаному в попередньому параграфі для кожного типу атома із набору характеристичних втрат. Проте здійснювати це не зовсім просто. Тому для вимірювання потенціалів іонізації використовують властивість повільних мало рухливих іонів компенсувати просторовий електронний заряд, який утворюється біля катода, що емітує електрони. Схема одного з таких приладів зображена на рис.3.9.

Джерелом електронів була електронна гармата (1), яка формувала електронний промінь з енергією електронів eV . Камера зіткнень (2) могла наповнюватись досліджуванним газом із тиском p . У камері зіткнень розташовувався масивний катод (3), котрий використовується для детектування появи іонів. Напруга на ньому V_3 вибиралась значно меншою за напругу насичення термоелектронного струму, що може відбиратись від цього катода. При цій напрузі V_3 струм I в колі масивного катода 3 був менший за струм насичення. Після напуску

газу в камеру зіткнень і включенні електронної гармати 1, коли вона утворює потік електронів у камері зіткнень із кінетичною енергією eV більшою за потенціал іонізації газу eV_i , то в камері зіткнень 2 з'являються іони.

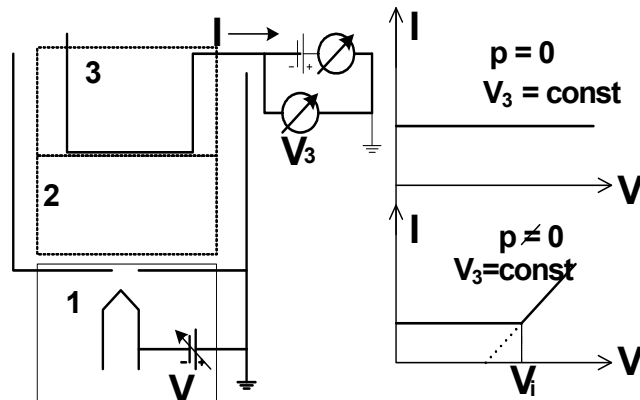


Рис.3.9. Схема для вимірювання потенціалів іонізації атомів.

Ці іони компенсують просторовий заряд масивного катода 3, і струм I в його колі різко збільшиться. Таким чином, збільшення струму в колі масивного катода K_3 є ознакою появи в камері зіткнень 2 іонів газу, що досліджуються. Це свідчить про те, що в камері зіткнень 2 з'явилися електрони з енергією більшою або рівною енергії іонізації атомів газу в камері ($eV_e \geq eV_i$).

Цими вимірюваннями було встановлено, що кожний різновид атомів має свій власний набір потенціалів іонізації. Наприклад, $eV_{eH} = 13,96 \text{ eB}$; $eV_{iCs} = 3,9 \text{ eB}$; $eV_{iHg} = 11,4 \text{ eB}$ і т.і. У багатоелектронного атома крім першого потенціалу іонізації може бути й другий, третій і т.д. потенціали іонізації, коли від нього відриваються два, три й т.д. електронів. Ці потенціали кратної іонізації значно більші за перший потенціал іонізації, коли з атома виривається один електрон.

3.10. Висновки

Викладені в попередніх розділах експериментальні факти дозволяють дійти до таких висновків:

1. До складу атомів входять позитивні й негативні заряди;
2. Найменший негативний заряд має електрон
 $e = 4,8 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$, $m_0 = 9 \times 10^{-28} \text{ г}$;

3. Його розмір сумірний з класичним радіусом $r_e = e^2/m_0c^2 = 0,3 \times 10^{-13}$ см, який значно менший газокінетичного розміру атома;
3. Між електронами і ядром діють кулонівські сили $F = e^2Z/r^2$;
4. Заряд ядра майже точковий порівняно з розмірами атома, бо $r_{\text{ядра}} < d_m < r_{\text{атома}}$, де $d_m < 10^{-12}$ см - відстань найменшого зближення частинок при пружному розсіянні в дослідах Резерфорда;
5. Заряд майже точкового ядра дорівнює $+eZ$;
6. Маса атома зосереджена у його ядрі;
7. Енергетичний спектр електронів, що входять до складу атомів, дискретний;
8. Збуджені атоми випромінюють кванти світла $h\nu = E_1 - E_2$;
9. Частоти спектральних ліній атомних спектрів збігаються при наближенні до границі серії;
10. Спектральні лінії атомних спектрів підлягають комбінаційному принципу Рідберга - Рітца, згідно якого $\nu^*_{12} = \nu^*_{11} - \nu^*_{21}$.

Ці факти суперечливі з позицій класичної фізики й потребують пояснення та узагальнення на основі уявлень про будову атомів. Уперше плідні ідеї для такого пояснення висловив Нільс Бор, що прискорило становлення уявлень про будову атомів.

3.11. Контрольні запитання та вправи

1. α -частинка з енергією 5 MeV і прицільною відстанню $b = 2,6 \cdot 10^{-13}$ м налітає на ядро урану з $Z = 235$. На якій кут вона пружно розсіється?
2. Яка частина α -частинок з енергією 7,7 MeV, що падають на золоту фольгу з масовою товщиною $D = 6 \cdot 10^{-7}$ г.см⁻², пружно розсіється під кутом $\theta > 90^\circ$?
3. Чи суттєво впливає релятивістська зміна маси α -частинки на ефективний переріз пружного розсіяння, що дається формулою Резерфорда?
4. Чому з дослідів Дж. Дж. Томсона з розсіювання електронів з енергіями $E < 5 \cdot 10^5$ eV не вдається оцінити розміри атомного ядра?

5. Чому при великих енергіях електронів ($E > 10^8 \text{ eV}$) їхнє пружне розсіювання на атомних ядрах дає змогу оцінити розподіл позитивних зарядів у ядрі? Чому в цих дослідах не доцільно використовувати нейтрони?
 6. Пучок протонів падає на золоту фольгу товщиною 1 мкм . Визначити: 1) кут пружного розсіювання θ , який відповідає мінімальному зближенню протона й атомного ядра золота при даній енергії протона, 2) енергію протонів необхідну для їхнього наближення до ядра атома золота на відстань 10^{-12} см , 3) прицільну відстань за формулою Резерфорда при енергії протона, котра була отримана при розв'язку попереднього пункту цієї задачі, при якій протони після пружного розсіювання відхиляються на кут $\theta = 1^\circ$. Проаналізуйте, чи розумна ця оцінка?
 7. Чи залежить пружне розсіювання від знаку зарядів, що розсіюються?
 8. Електрони з енергією $E = 200 \text{ кеВ}$ при їхньому пружному розсіюванні на атомних електронах можуть передавати їм частину свого імпульсу, і тому утворюються розсіяні електрони з досить значними енергіями ε , котрі називаються δ -електронами. Обчисліть кількість електронів віддачі (δ -електронів) N з енергіями $\varepsilon \geq 1 \text{ кеВ}$, котрі утворюються при взаємодії з молекулами азоту в камері Вільсона на 1 см треку первинних електронів. Енергією іонізації азоту можна знехтувати.
- Вказівка.* Потрібно скористатись формулою Резерфорда, замінивши енергію на передану енергію. $p_1 - p = 2p \sin(\theta/2)$, $\varepsilon = E \sin^2(\theta/2)$. Передана енергія $E - \varepsilon = E \cos^2 \theta$. Далі потрібно перейти від лабораторної системи координат до системи координат відносно центру мас. $\sigma = (\pi e^2 / \varepsilon^2) d\varepsilon / E$. Інтегрування цього виразу дасть $\sigma(\varepsilon > \varepsilon_{\min}) = \pi e^2 / \varepsilon_{\min} E$. $N = \rho \sigma(\varepsilon > 1 \text{ кеВ}) = 0,12 \text{ см}^{-1}$.
9. Довжина резонансної спектральної лінії в спектрі атомного водню $\lambda_p = 121,5 \text{ нм}$, а довжина хвилі границі серії Бальмера $\lambda_{\text{гран.}} = 365 \text{ нм}$. Знайти іонізаційний потенціал атомів водню.
 10. Знаючи іонізаційний потенціал атома водню, знайдіть довжини хвиль і хвильові числа для головної й граничної ліній серії Бреккета.

Тестові завдання

1. ЯК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО МОЖНА ПЕРЕВІРИТИ ФОРМУЛУ РЕЗЕРФОРДА?

- 1) виміряти енергію розсіяних α -частинок;
- 2) виміряти кути розсіяння α -частинок;
- 3) дослідити сталість величини $N \cdot \sin^4 \varphi = \text{const}$, де N - число розсіяних α -частинок, φ - кут розсіяння;
- 4) визначити диференційний переріз пружного розсіяння α -частинок.

2. ЧИМ ОБУМОВЛЕНИЙ ВИБІР ВЕЛИЧИН ЕНЕРГІЇ α -ЧАСТИНОК В ДОСЛІДІ РЕЗЕРФОРДА?

- 1) довжиною хвилі де-Бройля;
- 2) релятивістською масою розсіяної частинки;
- 3) типом розсіяння;
- 4) залежністю диференційного поперечника розсіяння від енергії α -частинок.

3. ЧИ МОЖЛИВО ДОСЛІДЖУВАТИ РОЗМІР ЯДРА, ВИКОРИСТОВУЮЧИ а) ЕЛЕКТРОНИ, б) НЕЙТРОНИ ?

- 1) не можливо;
- 2) так, при малих енергіях;
- 3) так, при великих енергіях.

4. ЧОМУ ДОРІВНЮЄ ПОТЕНЦІАЛ ІОНІЗАЦІЇ АТОМУ ВОДНЮ ІЗ ЗБУДЖЕНОГО ПЕРШОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО РІВНЯ?

- 1) 13,6 еВ;
- 2) 6,8 еВ;
- 3) 3,4 еВ.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. - М.: Высш. Шк. ,1989. -489с. (глава 2, §6 і 7).
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Часть 1. М.: Наука, - 1986. -416с. (глава 1 §8, глава 3 §17 і 18).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. Киев, "Вища шк." . - 1984. -271с. (§2.1.....3.1)
4. Гайда З.П. Атомна фізика. Львів.: - 1965. - 356с. (§1....12,17 і 18)
5. Харченко Н. П., Прокопенко О. В., Карлаш Г. Ю. Атомна фізика в задачах. Академдрук, - 2007. - 336с. (глава ...)

Глава 4. АТОМ ВОДНЮ В МОДЕЛІ БОРА

«Відкриття цілочисельних законів для лінійчастих спектрів – це один з тих коренів, із яких виростає квантова механіка».

Макс Борн

4.1. Постулати Бора. 4.2. Рівні енергії та стаціонарні орбіти. 4.3. Позитроній та мезоатом. 4.4. Еліптичні орбіти. Головне та орбітальне квантові числа. 4.5. Теорія Бора, як проміжний етап у розвитку уявлень про будову атома. 4.6. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

4.1. Постулати Бора

Великий датський фізик лауреат Нобелівської премії **Нільс Хендрик Давид Бор** в 1913 році сформулював два постулати, які доповнили планетарну модель атома Резерфорда. При цьому була усунута основна перешкода при поясненні будови і властивостей атомів, яка полягала в тому, що модель Резерфорда не могла пояснити стаціонарність атомів.



БОР НІЛЬС ХЕНРІК ДАВІД (1885-1962)

Датський фізик.

Фізичну освіту одержав у Копенгагенському університеті, який закінчив у 1908. Тут же виконав свою першу наукову працю – експериментальне і теоретичне дослідження поверхневого натягу води (1907-1910), за яку отримав золоту медаль Датського наукового товариства. У 1911 одержав ступінь доктора філософії, написавши роботу з електронної теорії металів. Після захисту дисертації провів кілька місяців у Кембриджі в Кавендишській лабораторії у Дж.Дж.Томсона. В Манчестері працював під керівництвом Е.Резерфорда та читав курс математичної фізики. У 1916 став професором Копенгагенського університету, а з 1920 і до кінця життя керував створеним їм Інститутом теоретичної фізики. У 1913 створив теорію будови воднеподібного атома, засновану на двох постулатах, що прямо суперечили законам класичної фізики. Але теорія Бора дозволила пояснити цілий ряд експериментальних фактів, зокрема природу лінійчатих спектрів атомів і закономірності переходу від одного елемента до іншого в періодичній таблиці Менделєєва. У 1923 Бор прийшов до ідеї оболонкової структури атома, заснованої на класифікації електронних орбіт по головному й азимутальному квантових числах. У 1918 він сформулював так званий принцип відповідності, що показує, при яких умовах квантові обмеження суттєві, а коли з достатнім ступенем точності виконуються закони класичної фізики. У 1927 сформулював важливий для

розуміння квантової механіки принцип доповнюваності, що породив відомі дискусії з А.Ейнштейном про детермінізм.

У 1939 Бор разом із Дж.Уілером створив теорію поділу ядер, в якому вивільняється величезна кількість енергії, показав спонтанний поділ урану. У 1940-1950-х роках вчений займався питаннями взаємодії елементарних частинок

У 1917 Бор був обраний членом Датського королівського наукового товариства, у 1939 – його президентом. Вчений створив цілу школу фізиків. У його інституті теоретичної фізики в різний час працювали Ф.Блох, В.Вайскопф, Х.Краммерс, Л.Д.Ландау, Дж.Уілер та ін. Бор був членом багатьох іноземних наукових товариств і академій, у тому числі АН СРСР (з 1929). Серед нагород вченого - вищий орден Данії – Орден Слона, медаль Гельмгольца. У 1957 йому була присуджена премія «За мирний атом». Лауреат Нобелівської премії 1922 р. з фізики «за заслуги в дослідженні структури атомів і випромінювання, продукovanого ними».

Нільс Бор вважав, що стаціонарність є фундаментальною властивістю атомів, і сформулював такі два основних постулати, які є узагальненням експериментальних фактів з використанням уявлень Планка про випромінювання світлових квантів і Ейнштейна про поглинання квантів світла.

Перший постулат. Атомні системи можуть досить довго перебувати в певних стаціонарних станах, в яких вони не випромінюють і не вбирають енергію. В цих станах атоми мають дискретний ряд значень енергій E_1, E_2, E_3, \dots . Всяка зміна енергії відбувається стрибком при переході із одного стаціонарного стану E_n до іншого E_j .

Другий постулат. При переході із одного стаціонарного стану з енергією E_k до іншого стаціонарного стану з енергією E_j атоми випромінюють або вбирають квант енергії електромагнітного випромінювання

$$h\nu = \hbar\omega = E_j - E_k. \quad (4.1)$$

h - стала Планка. Ця формула називається **правилом частот Бора**.

4.2. Рівні енергії та стаціонарні орбіти

Стаціонарні стани руху електрона в кулонівському полі атомного ядра збігаються з рухом електронів по замкнутих орбітах. Вздовж цих орбіт виконується умова

$$\oint L_\varphi d\varphi = nh, \quad (4.2)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ квантове число, h - стала Планка, L_φ - кутовий момент кількості руху. Умова квантування еквівалентна встановленню стоячої хвилі де Бройля на замкненій електронній орбіті. Дійсно, за-

пишемо умову (4.2) для кругової орбіти в полі центральних сил, де $L_\phi = \text{Const}$.

$$\oint L_\phi d\phi = L_\phi \oint d\phi = 2\pi L_\phi = 2\pi m_0 v r = 2\pi r p$$

$$\text{або} \quad 2\pi r = n \frac{h}{p} = n\lambda. \quad (4.3)$$

Таким чином, на стаціонарній електронній орбіті укладається ціле число довжин хвиль де Бройля.

Знайдемо радіус стаціонарних орбіт за таких умов:

1. між електроном і позитивно зарядженим ядром діють електростатичні сили Кулона (доведено дослідями Резерфорда);
2. вважаємо, що електрон і ядро майже точкові заряди;
3. маса електрона значно менша за масу ядра, тому можна наближено вважати, що електрон рухається навколо нерухомого ядра, а ефективна маса системи електрон - ядро наближено дорівнює масі електрона

$$\left(m' = \frac{m_0 M}{m_0 + M} = m_0 \frac{1}{1 + m_0/M} @ m_0 \text{ при } m_0 \ll M \right);$$

4. розглядається нерелятивістський випадок, коли нехтується залежністю маси частинок від їхньої швидкості;
5. використовується умова квантування (4.3);
6. враховуємо, що доцентровою силою є електростатична сила Кулона

$$\frac{m_0 v^2}{r} = \frac{e^2 Z}{r^2}. \quad (4.4)$$

Виключивши швидкість електронів v із (4.3) і (4.4), отримаємо

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{e^2 m_0 Z} = n^2 a_0 \frac{1}{Z}, \quad (4.5)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ - квантове число. Найменший радіус електронної орбіти атома водню має місце при $n = 1$ та $Z = 1$. Він називається **радіусом першої борівської орбіти a_0** і дорівнює:

$$a_0 = r_1 = \frac{h^2}{e^2 m_0} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (4.6)$$

(в системі СІ $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{h^2}{e^2 m_0} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$).

Радіус першої борівської орбіти a_0 залежить лише від фундаментальних сталих і використовується, як одиниця довжини в атомній та ядерній фізиці.

Знайдемо тепер **енергії** стаціонарних рівнів воднеподібних атомів з одним електроном і зарядом ядра $+eZ$

$$\text{Повна енергія } E = T + V = \frac{m_0 v^2}{2} + C - \frac{e^2 Z}{r}. \quad (4.7)$$

Для цього визначимо v^2 із формули (4.4) і підставимо його в (4.7)

$$E = T + V = \frac{e^2 Z}{2r} + C - \frac{e^2 Z}{r} = -\frac{e^2 Z}{2r} + C. \quad (4.8)$$

Потенціальна енергія визначається з точністю до довільної сталої C . Якщо вважати, що при $r \rightarrow \infty$ потенціальна енергія дорівнює нулеві, то $C = 0$, й повна енергія електрона на стаціонарній орбіті буде від'ємною

$$E = -\frac{e^2 Z}{2r} \quad (4.9)$$

Після підстановки у (4.9) виразу (4.5) для радіуса стаціонарної орбіти r_n , остаточно отримаємо:

$$E_n = -Z^2 \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) \frac{1}{n^2} = -Z^2 R_H \frac{1}{n^2}, \quad (4.10)$$

де **$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$** - **квантове число**, яке в теорії Бора визначає радіус стаціонарної орбіти та енергію електрона на стаціонарній орбіті, R_H – стала, яка залежить від лише фундаментальних констант. Вона називається сталою Рідберга і дорівнює:

$$R_H = \frac{e^2}{2a_0}.$$

Найбільшу за абсолютною величиною енергію електрон має на стаціонарній орбіті з найменшим квантовим числом $n = 1$. Ця енергія є енергією зв'язку електрона в атомі. Вона дорівнює енергії іонізації атома $eV_i = |E_1| = \frac{e^2}{2a_0} Z$, де потенціал V_i називається потенціалом іонізації. Для атома водню, у якого $Z=1$, потенціал іонізації дорівнює $V_{iH} = \frac{e^2}{2a_0 e} = \frac{e^3 m_0}{2\hbar^2} = 13,6$ В і збігається з його експериментальним значенням.

Використавши правило частот Бора (4.1), запишемо формулу для хвильових чисел спектра водневих атомів

$$\nu^* = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{ch} (E_{n_1} - E_{n_2}) = \frac{1}{ch} Z^2 \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (4.11)$$

Запишемо сталу Рідберга як хвильове число

$$R_{H\infty} = \frac{e^2}{2a_0ch} = \frac{m_0e^4}{4\pi c\hbar^3} \quad (4.12)$$

Індекс ∞ в формулі (4.12) показує, що використана умова $M \gg m_0$ і можна знехтувати рухом атомного ядра

$$R_{H\infty} = 109737,31 \text{ см}^{-1} \quad (4.13)$$

Формула (4.11) збігається з емпіричною узагальненою формулою Бальмера (3.21), яка добре описує експериментальні особливості атомних спектрів водню і воднеподібних атомів.

При збудженні електрона воднеподібних атомів до $n > 100$ виникають високозбуджені атоми, які в літературі називають рідбергівськими атомами [5, 6]. Ці атоми інтенсивно вивчаються в науково-дослідних лабораторіях. Справа в тому, що рідбергівські атоми мають ряд цікавих особливостей. Радіус їхньої орбіти при великих значеннях головного квантового числа може досягати долей міліметра, час життя цих атомів – секунди, а то й години. Частоти переходів між сусідніми рідбергівськими рівнями знаходяться в радіодіапазоні і співпадають з частотами обертання електрона на орбіті. Для таких атомів виконується закон Кеплера $T^2 \sim r^3$. Вони мають низький потенціал іонізації. На властивостях рідбергівських атомів засновані сучасні високочутливі прилади, наприклад, детектор інфрачервоного випромінювання, одноатомні лазери.

Модель атомів Бора **пояснила** такі властивості водневих атомів.

- (1) **Закономірності спектральних серій, які описує узагальнена формула Бальмера (3.21), бо вона збігається з формулою (4.11) для хвильових чисел спектральних ліній атомного спектра водню в моделі Бора.**
- (2) Квадратичну залежність хвильових чисел спектральних ліній від заряду ядра для ізоелектронного ряду водню (H, He⁺, Li⁺⁺, Be⁺⁺⁺, B⁺⁺⁺⁺, ...), тому що, згідно формули (4.11), при збільшенні Z **хвильові числа ν^* квадратично збільшуються, або $R_{ef} = R_H Z^2$** , де Z – заряд ядра воднеподібного іона. Ця властивість дозволила, зокрема, пояснити, чому деякі спектри, що випромінюють зірки, описуються формулою Бальмера з напівцілими квантовими числами. Дійсно, спектральна серія випромінювання від зірки ξ -Puppis, що спочатку приписувалась випромінюванню атомами водню серії Бальмера з напівцілими квантовими числами n , зводиться до серії Пікерінга спектра іонізованого атома гелію.

$$\nu_{\text{Пікерінг}}^* = R_H \left(1/2^2 - 1/(k)^2 \right), \spadesuit \quad \text{де } k = 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5\dots,$$

$$\nu^* = R_H 2^2 \left(1/4^2 - 1/(2k)^2 \right) \quad \text{де } 2k = n = 5, 6, 7\dots$$

- (3) **Врахування маси ядра M** і перехід від маси електрона m_0 до приведеної маси $m' = \frac{m_0 M}{m_0 + M}$ дозволило отримати значення сталої Рідберга, п'ять знаків якої збігалися з експериментальним значенням сталої Рідберга, а саме:

$$R_{H \text{ розрахунок}} = R_{H\infty} \left\{ 1 / \left(1 + m_0 / M \right) \right\} = 109680 \text{ см}^{-1},$$

а експериментальне $R_{H\text{експ}} = 109677,5 \text{ см}^{-1}$.

- (4) Використання приведеної маси дозволило також пояснити **ізотопічний зсув спектральних ліній** і використати його для визначення маси атомного ядра. Чим більша приведена маса, тим менша довжина хвилі, що випромінюється. Ця залежність дозволяє оцінювати маси ядер за допомогою спектроскопічних досліджень, наприклад дейтерію і тритію.
- (5) Теорія Бора **передбачила існування нових екзотичних атомних структур, таких, як позитроній, мезоатом, рідбергівський атом і їхні спектральні властивості.**

4.3. Позитроній та мезоатом

Користуючись моделлю Бора, можна розглядати атомні структури, до складу яких будуть входити електрон і позитрон або протон і мезон. Ці атомні системи називаються *позитронієм та мезоатомом*. Вони є аналогами атома водню. *Позитрон* - це частинка з масою, що дорівнює масі електрона, і позитивним зарядом, який дорівнює заряду електрона ($e = +4,8 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$ і $m = m_0$). *Мезон* - це елементарна частинка, яка має заряд рівний заряду електрона і відрізняється від нього масою. Його маса в 207 разів більша за масу електрона ($e = -e_0$ і $m = 207 m_0$).

Згідно моделі Бора спектри цих незвичайних атомів повинні описуватись узагальненою формулою Бальмера, в якій потрібно врахувати заряд та приведену масу.

Для позитронію $Z = 1$, $m_0 = M$. Приведена маса для позитронію дорівнює $m' = \frac{m_0 m_0}{m_0 + m_0} = \frac{m_0}{2}$. Підставимо цей вираз для приведеної маси в формулу (4.13) для сталої Рідберга, тоді

$$R_{\text{позитроній}} = R_H / 2. \quad (4.14)$$

Це означає, що всі спектральні лінії позитронію будуть зсунуті в бік більших довжин хвиль (в червону область спектра). Його енергія (потенціал) іонізації повинна бути вдвічі меншою за енергію (потенціал) іонізації атома водню

$$eV_{i \text{ позитрон}} = R_{\text{позитрон}} hc = hc R_H / 2 = eV_{iH} = 6.8 \text{ eV}.$$

Позитроній дійсно був знайдений експериментально. Він утворюється при зіткненні повільних позитронів з атомами речовини. Позитрони захоплюють електрони атомів речовини і утворюють атоми позитронію з коротким часом життя. Після короткого часу життя позитрон зникає, тому що $-e$ та $+e$ анігілюють¹, утворюючи 2 або 3 γ -кванти. Час існування атомів позитронію досить малий $\sim 10^{-10}$ секунди, проте вони були експериментально досліджені, і їхні властивості виявились такими, як передбачає модель Бора. Екзотичною структурою, подібною до позитрона, є мюоній-система, що складається з електрона та μ^+ мезона, маса якого дорівнює $207 m_e$. Його параметри розраховуються аналогічно як для позитронію.

Для **мезоатома² водню** $Z=1$, а ефективна маса значно більша за ефективну масу атома водню

$$m'_{\text{мезоатом}} = \frac{m_p m_\mu}{m_p + m_\mu} = \frac{207 m_0}{1 + 207 m_0 / m_p} = \frac{207 m_0}{1 + 207 / 1836} = 186,5 m_0.$$

Це означає, що в формулі (4.13) для мезоатома стала Рідберга повинна бути замінена приблизно в ~ 200 разів більшою величиною по відношенню до атома водню, $R_\mu = R_H \frac{m_\mu m_p}{m_\mu + m_p} = 186 \cdot R_H$. Спектральні

¹ Анігіляція (від лат. annihilatio - знищення, зникнення) - взаємоперетворення елементарних частинок, наприклад, перетворення електрона і відповідної йому античастинки позитрона на γ -кванти при їхньому зіткненні.

² В літературі мезоатомом називають атом, в якому електрон заміщений частинкою іншого типу з зарядом рівним заряду електрона. Такою частинкою може бути: μ^- , π^- , K^- мезони, маси яких відповідно рівні: 207, 273, 966 масам електрона.

лінії мезоатома водню повинні зсунутись по відношенню до спектральних ліній атома водню в короткохвильовий бік. Енергія (потенціал) іонізації мезоатома також суттєво зростає і дорівнює

$eV_{i\mu} = h\nu^* cR_H \times 207/1.11 = 13.6 \times 186.5 = 2.5 \text{ кеВ}$, що дійсно спостерігається експериментально.

Доцільно також звернути увагу на те, що радіус першої стаціонарної орбіти мезоатома водню буде в ~ 186 разів меншим за радіус першої борівської орбіти водню

$$* \left(r_{1\mu} = \frac{\hbar^2}{e^2 m'} = \frac{a_0}{186} = 0,02 \text{ нм} = 2 \times 10^{-11} \text{ см} \right). \quad \text{А якщо утворити}$$

мезоатом з атомним номером $Z > 10$, тобто замінити в ньому один із електронів мезоном, то мезон повинен рухатись всередині атомного

ядра, тому що $r_{\mu} = \frac{a_0}{186,5Z} = \frac{2 \times 10^{-11}}{Z} < r_{\text{ядра}}$. Дослідження таких мезо-

атомів дає змогу отримувати відомості про будову атомного ядра. Крім того, наявність мезона в атомному ядрі збільшує час його взаємодії з ядром і тим самим може змінювати умови виникнення ядерних реакцій.

4.4. Еліптичні орбіти. Головне та орбітальне квантові числа.

Крім кругових траєкторій мають право на існування й еліптичні траєкторії. В нормальних координатах цей різновид руху зводиться до двох гармонічних коливань, для яких повинні мати місце дві умови квантування, сформульовані Зоммерфельдом³:

$$\oint L_r dr = n_r h$$

$$\oint L_{\phi} d\phi = n_{\phi} h \quad (4.15)^4$$

³ Арнольд Зоммерфельд (1868-1951) - німецький фізик-теоретик, засновник мюнхенської школи теоретичної фізики. Наукові праці стосуються квантової теорії будови атома, спектроскопії, квантової теорії металів, математичної фізики. Його учнями були відомі фізики: Гейзенберг, Паулі, Рабі, Дебай, Бете.

⁴ Рух по замкненому колу в полі центральних сил еквівалентний в нормальних координатах гармонічному коливанню. Гармонічне коливання в фазовому просторі описується еліпсом $\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/\kappa} = 1$, де κ - коефіцієнт квазі-

де узагальнені радіальний та кутовий імпульси мають вигляд:

$$\begin{aligned} L_r &= m_0 \dot{r} \\ L_\varphi &= m_0 r^2 \dot{\varphi} \end{aligned} \quad (4.15^*)$$

n_r і n_φ - радіальне та кутове квантові числа, які визначають величини радіального та кутового узагальнених імпульсів.

Стаціонарні орбіти електрона в моделі атома Бора-Зоммерфельда - це двовимірні криві, що визначаються цими двома квантовими числами n_r і n_φ . Вони характеризуються малою b і великою a півосями, для яких Зоммерфельд отримав співвідношення:

$$b_{n,n_\varphi} = \frac{n_\varphi}{n_r + n_\varphi} a_n = \frac{n_\varphi}{n} a_n = n n_\varphi a_0 \frac{1}{Z} \quad (4.16)$$

$$a_n = a_0 \frac{n^2}{Z} \quad (4.17)$$

де $n = n_r + n_\varphi = 1, 2, 3, 4, \dots$ - головне квантове число, а $n_\varphi = 1, 2, 3, \dots, n$ - орбітальне квантове число ($1 \leq n_\varphi \leq n$). Значення $n_\varphi = 0$ потрібно виключити, тому що при цьому траєкторія вироджується в пряму лінію, яка проходить через центр ядра. Радіус першої борівської орбіти, як і

раніше, дорівнює $a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m_0}$.

Енергії стаціонарних станів атомів з одним електроном (воднеподібних) і зарядом ядра $+Ze$ визначаються головним квантовим числом $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$

$$E_n = -Z \frac{e^2}{2a_n} = -Z^2 \frac{e^2}{2a_0 n^2} \quad (4.18)$$

Новою рисою еліптичних орбіт є **n - кратне виродження стаціонарних станів**. Воно полягає в тому, що при заданому значенні

пружної сили, а \mathbf{p} і \mathbf{q} узагальнені координати. Площа еліпса дорівнює $\oint \mathbf{p} d\mathbf{q} = \pi \sqrt{2mE} \sqrt{2E/k} = E/v = nh$, тобто ми отримали умову квантування для гармонічного осцилятора. Для руху по колу узагальнені координата і імпульс будуть $\mathbf{p}_\varphi = m_0 v \mathbf{r}$ і $\mathbf{q} = \mathbf{r}$, що змінить вигляд умови квантування $\oint p_\varphi d\varphi = nh = p_\varphi \oint d\varphi = 2\pi p_\varphi$, або $p_\varphi = nh$.

числа n , тобто при $E = \text{Const}$, існує n станів руху (n орбіт), які відрізняються одна від другої значенням орбітального квантового n_ϕ або величиною малої півосі еліптичної орбіти. Розглянемо декілька станів


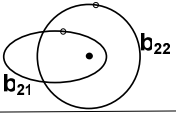
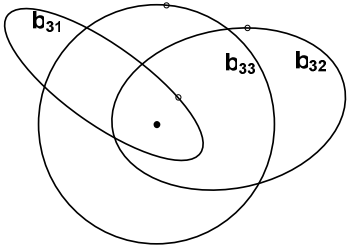
	n	n_ϕ	$a_n = a_0 n^2$	b_{n,n_ϕ}	$E_n = -\frac{E_1}{n^2}$	L_ϕ	
1	1	1	a_0	a_0	$E_1 = -\frac{e^2}{2a_0}$	\hbar	
2	2	1	$4a_0$	$\frac{a_2}{2}$	$\frac{E_1}{4}$	\hbar	
		2		a_2		$2\hbar$	
3	3	1	$9a_0$	$\frac{a_3}{3}$	$\frac{E_1}{9}$	\hbar	
		2		$\frac{2a_3}{3}$		$2\hbar$	
		3		a_3		$3\hbar$	

Рис.4.1. Схема утворення трьох станів атома Бора-Зоммерфельда з головними квантовими числами $n = 1, 2, 3$.

з головними квантовими числами $n = 1, 2$ і 3 . Орбіти цих станів руху наведені на схематичному рис.4.1, з якого видно, що стан з головним квантовим числом $n = 1$ не вироджений. Це одна кругова орбіта. Стан з квантовим числом $n = 2$ двократно вироджений. Однакову енергію мають два стани - стан руху по колу з радіусом $r_2 = 4a_0$ і по еліпсу з півосями $a_2 = 4a_0$ і $b_{21} = (1/2)a_2$. Стан з квантовим числом $n = 3$ тричі вироджений.

Виродження можна зняти за допомогою зовнішніх полів, наприклад, магнітного поля, яке буде діяти на магнітні моменти, що створюються електронними струмами під час руху електронів по замкненим орбітам. Кожний замкнений контур зі струмом (або замкнена орбіта) має магнітний момент

$$\mu = \frac{1}{c} \oint i ds = -\frac{1}{c} \oint \frac{e}{\tau} ds = -\frac{e}{c\tau} \oint ds = -\frac{e}{c\tau} \oint \frac{r^2}{2} d\phi \quad (4.19)$$

Запишемо вираз для L_ϕ

$$L_{\varphi} = m_0 r^2 \frac{d\varphi}{dt}, \quad (4.20)$$

знайдемо з нього $d\varphi = \frac{L_{\varphi}}{m_0 r^2} dt$ і підставимо до формули (4.19) для

$$\mu = -\frac{e}{2m_0 c} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} L_{\varphi} dt = -\frac{e}{2m_0 c} L_{\varphi}. \quad (4.21)$$

Вираз дає надзвичайно важливе співвідношення між магнітним і механічним моментами (гіромагнітне співвідношення)

$$\frac{\mu_{\varphi}}{L_{\varphi}} = -\frac{e}{2m_0 c}. \quad (4.21^*)$$

Знак мінус вказує на те, що магнітний момент електрона направлений протилежно напрямку його орбітального моменту.

Наявність магнітного поля призведе до появи третьої координати (рис.4.2), тобто до *третьої умови квантування*

$$\oint L_{\psi} d\psi = n_{\psi} h \quad (4.22)$$

із якої можна записати, що

$$\begin{aligned} \oint L_{\varphi} \cos\alpha \cdot d\psi &= L_{\varphi} \cos\alpha \oint d\psi = 2\pi L_{\varphi} \cos\alpha = n_{\psi} h \\ L_{\varphi} \cos\alpha &= n_{\varphi} \hbar \cdot \cos\alpha = n_{\psi} \hbar \end{aligned} \quad (4.23)$$

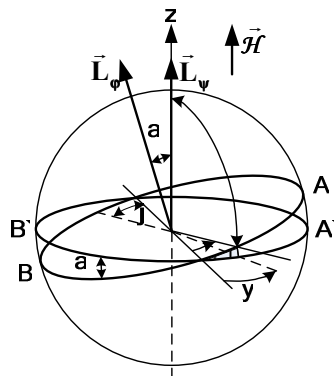


Рис.4.2. Схема появи третьої координати у магнітному полі H.

Оскільки $|\cos\alpha| \leq \pm 1$, тому $n_{\psi} = n_{\varphi}, n_{\varphi}-1, n_{\varphi}-2, \dots, -n_{\varphi}$, тобто n_{ψ} пробігає $2n_{\varphi}+1$ значень. Його позначають через $m = n_{\varphi}$ і називають *магнітним квантовим числом*.

Енергія системи у магнітному полі буде дорівнювати:

$$\Delta E = -(\mu H) = -\mu H \cdot \cos\alpha \quad (4.24)$$

Підставимо в цю формулу вираз для μ із (4.21)

$$\Delta E = \frac{e}{2m_0c} L_\phi \mathcal{H} \cos \alpha = \frac{e}{2m_0c} n_\phi \hbar \mathcal{H} \frac{n_\psi}{n_\phi} = m\mu_0 \mathcal{H}. \quad (4.25)^5$$

Таким чином, кожному значенню кута α або квантового числа n_ψ відповідає певне значення енергії в магнітному полі ΔE , і тому повна енергія електронів в даному стаціонарному стані $E_n = E_n^0 - \Delta E$ **тепер залежить від двох квантових чисел: головного - n і магнітного - $n_\psi = m$. Число m називають магнітним**, бо воно визначає проекцію магнітного моменту на напрямок, що збігається з напрямком напруженості магнітного поля $\frac{e}{2m_0c} L_\phi \cos \alpha = m\mu_0$, і визначає

енергію електрона в атомі, яку він набуває в магнітному полі (формула (4.25). В формулі (4.25) вираз $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c}$ - **називається магнетон**

Бора. Чисельно він дорівнює $0.9274 \cdot 10^{-20}$ ерг/Гс. **Магнітне квантове число $m = n_\psi$ набуває такі значення $m = n_\phi, n_\phi-1, n_\phi-2, \dots, -n_\phi$, тобто має $2n_\phi+1$ значень**. Завдяки цьому атом набуває в магнітному полі стільки ж додаткових значень ΔE , тобто знімається виродження. Енергія не вироджених станів стає тепер рівною:

$$E_n = E_n^0 + m\mu_0 H = Z^2 \frac{e^2}{2a n^2} + m\mu_0 H \quad (4.26)$$

Ця залежність енергії електрона атома водню пояснює нормальний ефект Зеемана (глава 16). Проте існують властивості, які модель Бора-Зоммерфельда не може пояснити, зокрема, властивості складних атомів (глави 9, 10, 11), результати дослідів із розщеплення нейтральних атомів у неоднорідному магнітному полі, що були виконані Штерном і Герлахом (глава 15) тощо. В цілому модель Бора-Зоммерфельда виявилась непослідовною і згодом була замінена квантомеханічним описом атомів на основі рівнянь Шредінгера і Дірака.

4.5. Теорія Бора, як проміжний етап у розвитку уявлень про будову атома

Безперечно теорія Бора була важливим етапом у розвитку уявлень про будову атома. Вона показала, що класичну фізику необхідно

⁵ $n_\psi = m$ - магнітне квантове число.

доповнити квантовими постулатами. Вона дала поштовх до подальшого розвитку експериментальних досліджень атомної та молекулярної фізики та полегшила планування експериментів, направлених на більш детальне вивчення будови атомів.

Теорія Бора змогла:

- **кількісно визначити енергії стаціонарних станів атома водню** $\left(E_n = -e^2 / 2a_0 n^2 \right)$ **та хвильові числа його серій**

$$\nu^* = R_H \left(\left(1/n_1^2 \right) - \left(1/n_2^2 \right) \right);$$

- **встановити і дослідити ізотопічний зсув спектральних ліній** $\left(\Delta \nu^* = R_\infty (m_0/M) (1 + m_0/M)^{-1} \right)$;
- **передбачити спектральні властивості позитронію та мезоатому;**
- **передбачити зсув спектральних ліній при зростанні атомного номера ядра Z у воднеподібних (одноелектронних) атомів** $(\nu^* \sim Z^2)$;
- **пояснити нормальний ефект Зеемана, що полягає в розщепленні синглетної спектральної лінії в магнітному полі на три лінії (триплет Лоренца), тощо.**

Проте, теорія Бора мала певні недоліки:

- **непослідовна, бо поряд з класичним розглядом руху електрона використовувала два квантових постулати;**
- **не пояснювала правила відбору;**
- **не могла пояснити будову та властивості багатоелектронних атомів;**
- **не пояснювала інтенсивності спектральних ліній;**
- **не могла пояснити тонку структуру спектральних ліній;**
- **не могла пояснити результати дослідів Штерна і Герлаха з розщеплення пучка нейтральних атомів у неоднорідному магнітному полі і інших магнітних властивостей атомів. Зокрема вона не могла пояснити, чому не збуджений атом водню має магнітний момент.**

Проте, попри всіх труднощів, теорія Бора-Зоммерфельда була суттєвим кроком уперед у пізнання будови атома. Її успіх у визначенні сталої Рідберга ($R = e^2/(2a_0 h)$), встановлення, що стала Планка h є універ-

сальною фундаментальною сталою для всіх видів матерії, а не тільки для характеристики корпускулярно-хвильового дуалізму електромагнітних хвиль(у подальшому розвитку фізики виявилось, що h використовується всією квантовою фізикою).

4.6. Контрольні запитання та вправи

1. Які факти наштовхнули Бора до формулювання двох постулатів його моделі?
2. Назвіть умови, що повинні виконуватись для електронів на стаціонарних орбітах.
3. Визначте швидкість віддачі, яку отримує атом водню після випромінювання фотона в результаті переходу із стану з $n = 4$ до стану з $n = 1$.
4. Яку довжину хвилі має фотон, що випромінюється позитронієм при переході його із стану з $n = 3$ до стану з $n = 2$.
5. Знайдіть наскільки зміняться довжини хвиль головної і граничної ліній серії Бальмера при заміні водню на тритій.
6. Скільки обертів зробить електрон в стані з $n = 2$ в атомі водню до переходу до стану з $n = 1$? Середній час життя збудженого стану 10^{-8} с.
7. Знайдіть потенціал іонізації мезоатома, якщо $Z = 79$.
8. Знайдіть величину розщеплення головної лінії серії Лаймана в магнітному полі 10000 ерстед.
9. Знайдіть спектральні закономірності іона натрію, якщо у нього залишився один електрон.
10. Яке значення мала модель Бора для подальшого розвитку уявлень про будову атомів?

Тестові завдання

1. ЯКИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ ПРИЛАД МОЖЛИВО ВИКОРИСТАТИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРА ВОДНЕВО-ДЕЙТЕРІЄВОЇ ЛАМПИ В ВИДИМОМУ ДІАПАЗОНІ?

- 1) інтерферометр Фабрі-Перо;
- 2) призмений спектрограф (н-д ИСП-51);
- 3) дифракційний спектрограф (н-д ДФС-24).

2. ЧОМУ ДОРІВНЮЄ ВІДНОШЕННЯ ЛІНІЙНОЇ ШВИДКОСТІ ЕЛЕКТРОНА НА ПЕРШІЙ БОРІВСЬКІЙ ОРБИТІ АТОМА ВОДНЮ ДО ШВИДКОСТІ СВІТЛА?

- 1) Z ;
- 2) $7.3 \cdot 10^{-3}$;
- 3) $8.2 \cdot 10^{-2}$.

3. ЯКА КРАТНІСТЬ ВИРОДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО РІВНЯ $n = 3$ В ТЕОРІЇ БОРА-ЗОММЕРФЕЛЬДА?

- 1) 3;
- 2) 6;
- 3) 9.

4. ДЛЯ ЯКОГО ВОДНЕВОПОДІБНОГО ІОНУ СЕРІЯ ПАШЕНА БУДЕ ЗНАХОДИТИСЯ В ВИДИМОМУ ДІАПАЗОНІ?

- 1) He^+ ;
- 2) Li^+ ;
- 3) B^{++} ;
- 4) такого іону немає.

5. В ЯКОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ ДІАПАЗОНІ ЗНАХОДЯТЬСЯ СПЕКТРАЛЬНІ ЛІНІЇ СЕРІЇ БАЛЬМЕРА МЕЗОАТОМА ВОДНЮ?

- 1) ультрафіолетовий;
- 2) рентгенівський;
- 3) гамма.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. - М.: Высш. Шк.-.1989. -489с. (§14).
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Часть 1- М.: Наука. - 1986. -416с. (глава 2 §9-16).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. Киев.: «Вища шк.» . - 1984. -271с. (глава 4).
4. Гайда З.П. Атомна фізика.- Львів.: 1965. – 356с. (розділи III і V).
5. Харченко Н. П., Прокопенко О. В., Карлаш Г. Ю. Атомна фізика в задачах. Академдрук, - 2007. – 336с. (глава 5).

Глава 5. ХВИЛЬОВА ПРИРОДА МАТЕРІЇ

*«Від законів природи не сховаєшся».
Менар - стародавній грецький поет*

5.1. Передумови пізнання хвильової природи матерії. 5.1.1. Квантова природа випромінювання світла. 5.1.2. Квантова природа поглинання світла. 5.1.3. Короткохвильова границя неперервного спектра рентгенівських променів. 5.1.4. Ефект Комптона. 5.1.5. Некогерентне розсіювання квантів на електронах. 5.1.6. Оптико-механічна аналогія. 5.2. Гіпотеза та формула де Бройля. 5.3. Експериментальне обґрунтування хвильової природи матерії. 5.3.1. Досліди Рамзауера. 5.3.2. Досліди Девісона та Джермера по відбиттю електронів від граней монокристалів. 5.3.3. Досліди Томсона по проходженню електронів крізь тонкі плівки речовини. 5.4. Дифракція та інтерференція інших частинок та атомів. 5.5. Дифракція поодиноких електронів. 5.6. Визначення довжини хвилі матеріальних частинок із дослідів по дифракції електронів на кристалах. 5.7. Електроннографія та нейтронографія. 5.8. Висновки. 5.9. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

5.1. Передумови пізнання хвильової природи матерії

До 20 років ХХ століття фізика накопичила значну кількість фактів для того, щоб стверджувати, що електромагнітні хвилі виявляють не тільки хвильові, але й корпускулярні властивості. Перерахуємо ці основні факти.

5.1.1. Квантова природа випромінювання світла

Німецький учений, лауреат Нобелівської премії **Макс Планк**, вивчаючи особливості випромінювання світла речовиною, встановив, що абсолютно чорне тіло *випромінює світлові хвилі квантами з енергією $h\nu$* .



ПЛАНК МАКС (1858-1947)

Німецький фізик-теоретик, основоположник квантової теорії.

Вчився в Мюнхенському та Берлінському університетах, в останньому прослухав курс лекцій фізиків Гельмгольца, Кірхгофа та математика Вейерштрасса. У 1879 став доктором філософії, представивши до захисту дисертацію "Про другий закон механічної теплоти." У своїй дисертаційній роботі розглянув питання про необоротність процесу теплопровідності і дав перше загальне фо-

рмулювання закону зростання ентропії. Через рік після захисту одержав право на викладання теоретичної фізики і п'ять років читав цей курс у Мюнхенському університеті. У 1885 став професором теоретичної фізики Кільського університету..

У 1896 Планк почав свої класичні дослідження в області теплового випромінювання. У процесі теоретичного обґрунтування експериментальних результатів Планк прийшов до приголомшуючого висновку: при випромінюванні енергія випускається чи поглинається не неперервно і не в будь-яких кількостях, а лише неподільними порціями -«квантами». При цьому енергія кванта пропорційна частоті коливання та новій фундаментальній сталій, яка має розмірність дії. Зараз цю фундаментальну константу називають сталою Планка. День 14 грудня 1900, коли Планк зробив доповідь у Німецькому фізичному товаристві про теоретичний висновок закону випромінювання, став датою народження квантової теорії і нової ери в природознавстві. Втім, теорія, запропонована Планком, як обґрунтування виведеної їм формули, не залучала уваги вчених аж до 1905, коли революційну ідею квантів використав А.Ейнштейн, поширивши її на сам процес випромінювання і пророчивши існування фотона. Сам же вчений наприкінці життя визнав, що багато років підряд намагався «як-небудь вмонтувати квант дії в систему класичної фізики», однак це йому не вдалося.

Велике значення мали роботи Планка по теорії відносності. У 1906 він вивів рівняння релятивістської динаміки, одержавши вираз для енергії й імпульсу електрона. Лауреат Нобелівської премії 1918р. з фізики «як знак вагомості його заслуг у розвитку фізики завдяки відкриттю квантів енергії».

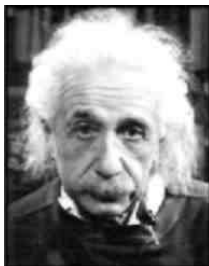
5.1.2. Квантова природа поглинання світла

Нобелівський лауреат 1922 року **Альберт Ейнштейн** в 1905 році, аналізуючи закони зовнішнього фотоефекту, встановив, що енергія фотоелектронів прямо пропорційна частоті діючого світла, тобто *світло (електромагнітна хвиля) поглинається квантами $h\nu$*

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - A, \quad (5.1)$$

де A – робота виходу метала.

Ейнштейн припустив, що *світло при розповсюдженні в просторі подібно сукупності якихось частинок, енергія яких визначається формулою Планка $h\nu$* . Згодом ці частинки отримали назву **квантів світла або фотонів (слово фотон було введено в 1929 р. фізиком Люїсом)**



ЕЙНШТЕЙН АЛЬБЕРТ (1879-1955)

Фізик-теоретик. Один з основоположників сучасної фізики.

Відомий насамперед як автор теорії відносності. Ейнштейн вніс також значний внесок у створення квантової механіки, розвиток статистичної фізики й космології.

Починаючи з 1905р у журналі "Аннали фізики" виходять роботи Ейнштейна, що принесли йому світову славу. З цього історичного моменту простір і час назавжди перестали бути тим, чим

були колись (спеціальна теорія відносності), квант й атом набули реальності (фото-ефект і броунівський рух), маса стала однією з форм енергії ($E = mc^2$).

В 1907 Ейнштейн поширив ідеї квантової теорії на фізичні процеси, не пов'язані з випромінюванням. Розглянувши теплові коливання атомів у твердому тілі й використовуючи ідеї квантової теорії, він пояснив зменшення теплоємності твердих тіл при зниженні температури, розробивши першу квантову теорію теплоємності. Ця робота допомогла В.Перисту сформулювати третій початок термодинаміки.

В 1916-1917 вийшли роботи Ейнштейна, присвячені квантовій теорії випромінювання, в яких він розглянув імовірності переходів між стаціонарними станами атома (теорія Н.Бора) і висунув ідею індукованого випромінювання. Ця концепція стала теоретичною основою сучасної лазерної техніки.

На Сольвейських конгресах 1927 й 1930 розгорілися гарячі, повні драматизму дискусії між Ейнштейном і Бором із приводу інтерпретації квантової механіки. Ейнштейн не зміг переконати ні Бора, ні більш молодих фізиків – Гейзенберга й Паулі в хибності, на його думку, їх теорій. З тих пір він стежив за роботами "копенгагенської школи" з почуттям глибокої недовіри. Статистичні методи квантової механіки здавалися йому "нестерпними" з теоретико-пізнавальної й "незадовільними" з естетичної точок зору. Починаючи із другої половини 1920-х років Ейнштейн приділяв багато часу й сил розробці єдиної теорії поля. Така теорія повинна була об'єднати електромагнітне й гравітаційне поля на загальній математичній основі.

На врочистому засіданні сесії ООН у Нью-Йорку в 1947 р. він заявив про відповідальність учених за долю миру, а в 1948 виступив зі зверненням, у якому призивав до заборони зброї масового ураження. Мирне співіснування, заборона ядерної зброї, боротьба проти пропаганди війни – ці питання займали Ейнштейна в останні роки його життя не менше, ніж фізика. Помер Ейнштейн у Принстоні (США) 18 квітня 1955. Його порох був розвіяний друзями в місці, що назавжди залишиться невідомим. Лауреат Нобелівської премії 1921р. з фізики «за заслуги перед теоретичною фізикою і особливо за відкриття закону фотоелектричного ефекту».

5.1.3. Короткохвильова границя неперервного спектра рентгенівських променів

Було також встановлено, що неперервний спектр рентгенівських променів - це електромагнітні хвилі з малою довжиною хвилі λ , має короткохвильову границю λ_{\min} (граничну частоту $\nu_{\max} = c/\lambda_{\min}$). На рис.5.1 схематично зображено загальний вигляд неперервного спектра рентгенівських променів при трьох напругах на антикатоді.

При потенціалах більших за критичні потенціали на тлі неперервного спектра рентгенівських променів з'являються лінії характеристичного спектра (лінії K_{α} і K_{β} на рис.5.1), природа яких буде розглядатися у 14-й главі.

Короткохвильова границя неперервного спектра (λ_{\min}) не залежить від матеріалу антикатода й лінійно залежить від напруги V , що прискорює електрони.

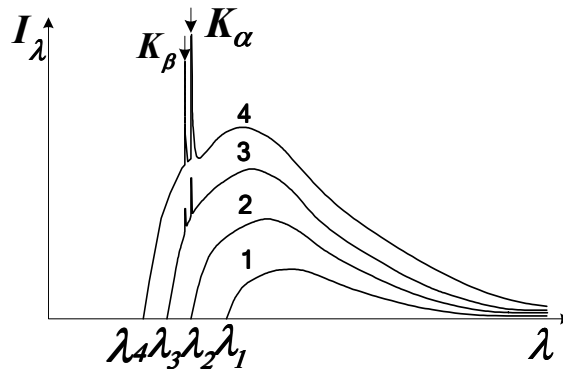


Рис.5.1. Суцільний спектр рентгенівських променів при різних напругах а антикатоді : $V_1 < V_2 < V_3 < V_4$.

Приклад такої залежності $\nu_{\max} = f(eV)$ у широкому інтервалі значень напруги, що прискорює електрони, наведений на *рис.5.2*. Прискорені електрони, що гальмуються на антикатоді, випромінюють електромагнітні хвилі з неперервним спектром.

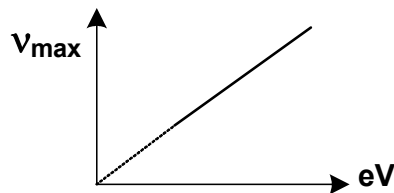


Рис.5.2. Залежність граничної частоти суцільного спектра рентгенівських променів від енергії електронів eV.

Максимальна енергія кванта рентгенівських променів не може бути більшою за кінетичну енергію електронів eV, які їх генерують при гальмуванні,

$$h\nu_{\max} = hc / \lambda_{\min} = eV . \quad (5.2)$$

Співвідношення (5.2) - це окремий випадок закону збереження енергії. З (5.2) легко отримати довжину хвилі короткохвильової границі неперервного рентгенівського спектра:

$$\lambda_{ep} = \frac{hc}{eV} = \frac{1,2345 [нм \times кеВ]}{V} \quad (5.3)$$

Лінійна залежність граничної частоти суцільного спектра рентгенівських променів від напруги V , що прискорює електрони, підтверджує квантовий характер випромінювання $h\nu$. Вона також використовується для **експериментального визначення сталої Планка h** . Сталій нахил цієї експериментальної кривої свідчить про не залежність e/h від V , тобто від швидкості електронів.

$$h = 2\pi\hbar = 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 6.62618 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{с}.$$

5.1.4. Ефект Комптона

Фотон - квант електромагнітної енергії з енергією $h\nu$ згідно теорії відносності має певну масу mc^2 і **імпульс p** , бо між енергією E і імпульсом існує зв'язок (2.14),

$$E^2 = c^2 p^2 + (m_0 c^2)^2,$$

де c - швидкість світла, m_0 - маса спокою частинки, яка для фотона дорівнює нулеві ($m_{0f}=0$). Тоді

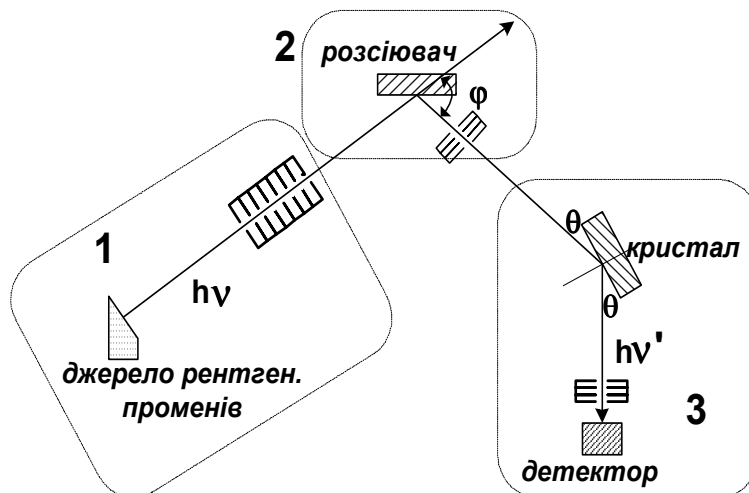


Рис.5.3. Схема апаратури для спостереження ефекту Комптона: 1 - джерело рентгенівських променів, 2 - розсіювач і діафрагми, що відділяють розсіяні промені під кутом ϕ , 3 - система для спектрального аналізу й детектування розсіяних рентгенівських променів.

$$\begin{aligned} (h\nu)^2 &= E^2 = c^2 p^2 \\ h\nu &= cp \end{aligned} \tag{5.4}$$

Наявність імпульсу фотона була експериментально показана американським вченим лауреатом Нобелівської премії **Артуром Холі Комптоном** у 1922 році.

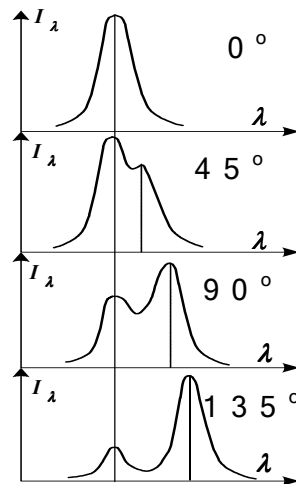


Рис.5.4. Спектральний розподіл розсіяних рентгенівських променів при різних кутах розсіяння ϕ .



КОМПТОН АРТУР ХОЛЛІ (1892-1962)

Американський фізик.

Закінчив Принстонський університет (1914). Працював викладачем фізики в університеті штату Мінесота, інженером-дослідником у фірмі «Westinghouse Lamp Co» у Пітсбурзі. У 1919 одержав державну стипендію, що дало йому можливість протягом року займатися науково-дослідною роботою в Кавендишській лабораторії в Кембриджі. З 1920 Комптон – професор фізики університету Джорджа Вашингтона в Сент-Луїсі, у 1923-1945 – Чикагського університету. У 1945-1953 – ректор університету Джорджа Вашингтона.

Роботи Комптона присвячені атомній фізиці, фізиці космічних променів. У 1920 у Кавендишській лабораторії Комптон почав дослідження розсіювання та поглинання рентгенівських променів і в 1923 відкрив ефект збільшення їхньої довжини хвилі при розсіюванні на слабкозв'язаних електронах (ефект Комптона). Дав пояснення ефекту (незалежно від П.Дебая), ґрунтуючись на представленні про електромагнітне випромінювання як потоку фотонів. З 1946 по 1948 був членом Комісії з вищої освіти при президенті США. Серед численних нагород Комптона – медалі Б.Румфорда (1927), Д.Юза (1940), Б.Франкліна (1940). Лауреат Нобелівської премії 1927 р. з фізики «за відкриття ефекту, названого його ім'ям».

У його дослідах вивчалось розсіювання жорстких (з дуже великими енергіями квантів) рентгенівських променів тілами, що складались з атомів легких елементів графіт, парафін тощо. Прилад для досліджень традиційно, як і в інших дослідах із розсіювання частинок, складався із трьох частин: джерела рентгенівських променів, що розсіюються, камери розсіювання та системи для збору, аналізу й детектування розсіяних променів. Він наведений на схематичному рис.5.3.

Джерелом рентгенівських променів у дослідах Комптона був молібденовий антикатод¹ рентгенівської трубки. Вузький рентгенівський промінь формувався діафрагмами. Його монохроматизація здійснювалась спеціальними фільтрами. Промінь з енергією квантів $h\nu$ крізь діафрагми надходив на поверхню речовини-розсіювача. Пі-

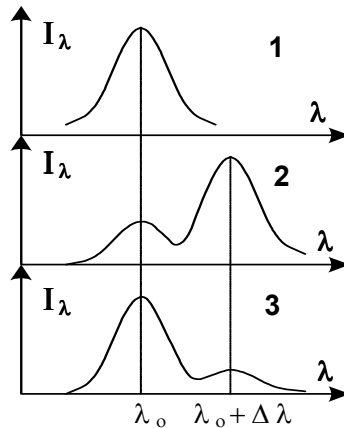


Рис.5.5. Лінія не розсіяних рентгенівських променів (1) та ефект Комптона для 2-х речовин, що розсіюють: 2 – Si і 3 – Cu; $\varphi = 135^\circ$.

сля розсіювання під кутом φ рентгенівські промені надходили до системи збору, аналізу й детектування. Спектральний розподіл розсіяних рентгенівських променів вимірювався за допомогою їхньої дифракція на грані кристалової ґратки. Зв'язок між довжиною хвилі рентгенівських променів λ або частотою ν і кутом ковзання до поверхні грані кристала θ встановлювався за допомогою формули Вульфа - Брега

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda, \quad (5.5)$$

¹ Антикатод - анод рентгенівської трубки, на який подається, напруга, що прискорює електрони. Вони входять в його речовину, гальмуються і випромінюють гальмівний неперервний спектр рентгенівських променів.

де d -відстань між сітковими площинами в кристалі, яка залежить від типу кристала та його грані, λ - довжина хвилі, θ - кут ковзання до площини грані кристалу (§5.3.2). Вивчався спектральний розподіл інтенсивності розсіяних рентгенівських променів в залежності від довжин хвиль падаючих променів, матеріалу, що розсіює, і кута розсіювання φ .

В результаті проведених дослідів Комптон відкрив нове фізичне явище - розсіювання рентгенівських променів зі збільшенням їхньої довжини хвилі. Розсіяні рентгенівські промені мають більші довжини хвиль ($\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda > \lambda_0$), ніж ті, що падають (λ_0). Це явище було назване **ефектом Комптона**. У дослідях були **встановлені** такі **факти**:

- крім розсіяних рентгенівських променів із незмінною довжиною хвилі падаючих променів λ_0 , спостерігалися комптонівські розсіяні промені з більшою довжиною хвилі $\lambda_0 + \Delta\lambda$;
- збільшення довжини хвилі комптонівських розсіяних рентгенівських променів $\Delta\lambda$ зростало зі збільшенням кута розсіювання φ за законом $\Delta\lambda = A \cdot \sin^2(\varphi/2)$ (рис.5.4);
- $\Delta\lambda$ не залежало від λ_0 - довжини хвилі рентгенівських променів, що розсіюються;
- $\Delta\lambda$ не залежало від атомного номера речовини Z , що розсіює рентгенівські промені;
- збільшення атомного номера речовини Z , що розсіює рентгенівські промені, зменшувало, як це видно на рис.5.5, відношення інтенсивності комптонівського розсіювання рентгенівських променів до розсіювання без зміни довжини хвилі;
- одночасно з комптонівським розсіюванням рентгенівських променів виникають **електрони віддачі** з імпульсом $m_0\vec{v}$, які чітко спостерігаються за допомогою камери Вільсона.

Приклад кутового розподілу імпульсів електронів віддачі наведено на рис.5.6 для енергій квантів, що розсіюються, $h\nu = 256$ еВ. Вони розсіюються переважно вперед у напрямку розповсюдження рентгенівських променів. Їхній просторовий розподіл відрізняється від розподілу фотоелектронів, що видно при порівнянні рис.5.6.а і рис.5.6.б.

Класична фізика не змогла пояснити ефект Комптона, бо з точки зору класичної електродинаміки не може відбуватися розсіювання

електромагнітних хвиль зі зміною частоти. Але, якщо допустити, що рентгенівські промені це потік квантів електромагнітних хвиль з енергією $h\nu$ і імпульсом $\frac{h\nu}{c}$, то використання законів збереження та перетворення енергії й збереження імпульсу дозволяє кількісно отримати величину зменшення довжини хвилі $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ розсіяних рентгенівських променів.

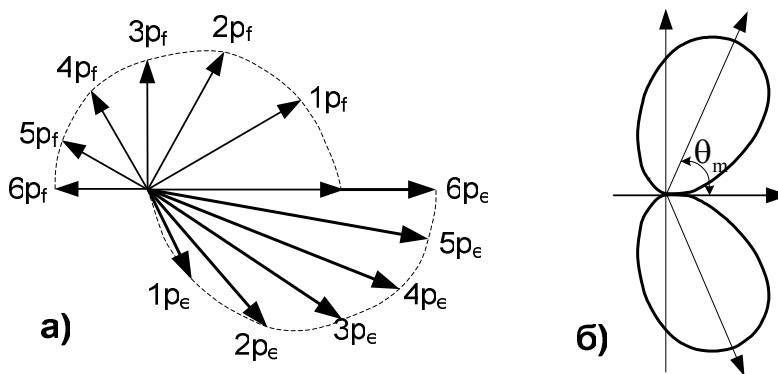


Рис.5.6. Схема просторового розподілу імпульсів розсіяних γ -квантів і електронів віддачі в ефекті Комптона (а) і фотоелектронів (б) ($h\nu = 256$ еВ).

Позначимо через $E_f, E'_f, \vec{p}_f, \vec{p}'_f$ енергії і імпульси фотона до й після пружного розсіяння відповідно, а через $E_e, E'_e, \vec{p}_e, \vec{p}'_e$ - відповідні величини для електрона (рис.5.7). Розглянемо випадок, коли вільний електрон до акту розсіяння знаходився в стані спокою, тобто коли його імпульс дорівнював нулеві $\vec{p}_e = 0$, тоді енергія електрона до взаємодії з рентгенівським квантом дорівнює $E_e = m_0c^2$. Запишемо закони збереження енергії й імпульсу для цього випадку

$$E_f + E_e = E'_f + E'_e \quad (5.6)$$

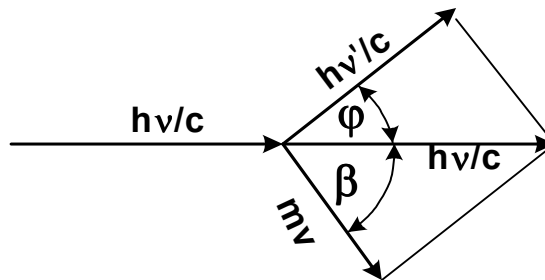


Рис.5.7. Схема складання імпульсів в ефекті Комптона.

$$\vec{p}_f = \vec{p}'_f + \vec{p}'_e \quad (5.7)$$

Комбінуючи формули (5.6) і (5.7), знаходимо

$$E_e'^2 - \vec{p}_e'^2 = \frac{(E_f - E'_f + E_e)^2}{c^2} - (\vec{p}_f - \vec{p}'_f)^2. \quad (5.8)$$

Скориставшись тим, що

$$\begin{aligned} \frac{E_e'^2}{c^2} - \vec{p}_e'^2 &= m_0^2 c^2 = Inv; \\ \frac{E_f^2}{c^2} &= \vec{p}_f^2; \quad \frac{E_f'^2}{c^2} = \vec{p}_f'^2 \quad \text{при } m_{f,0} = 0. \end{aligned} \quad (5.9)$$

зробимо деякі перетворення в (5.8).

Розкриємо дужки в (5.8) і підставимо (5.9) в (5.8)

$$m_0^2 c^2 = \vec{p}_f^2 + \vec{p}_f'^2 + m_0^2 c^2 - 2 \frac{E_f E'_f}{c^2} - 2 \frac{E_f E_e}{c^2} - 2 \frac{E_e E'_f}{c^2} - \vec{p}_f^2 - \vec{p}_f'^2 + 2 \vec{p}_f \vec{p}_f';$$

$$\frac{E_f E'_f}{c^2} + \frac{E'_f m_0 c^2}{c^2} - \frac{E_f m_0 c^2}{c^2} = \vec{p}_f \vec{p}_f';$$

$$\frac{h\nu h\nu'}{c^2} + h\nu' m_0 - h\nu m_0 = \vec{p}_f \vec{p}_f';$$

$$\nu - \nu' = 2\nu\nu' \frac{h}{c^2 m_0} \sin^2 \frac{\varphi}{2}; \quad \frac{c}{\lambda} - \frac{c}{\lambda'} = 2 \frac{c^2}{\lambda\lambda'} \frac{h}{c^2 m_0} \sin^2 \frac{\varphi}{2};$$

Після розв'язку системи (5.8) і (5.9) остаточно отримаємо:

$$\Delta\lambda = 2\Lambda \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad \text{де} \quad \Lambda = \frac{h}{m_0 c}. \quad (5.10)$$

Тут Λ - універсальна стала, яка називається комптонівською довжиною електрона. Вона чисельно дорівнює

$$\Lambda = \frac{h}{m_0 c} = 0,024 \text{ \AA}.$$

Комптонівську довжину можна також отримати, якщо прирівняти енергію електрона в спокої до енергії кванта, що розсіюється ($m_0 c^2 = h\nu = hc/\lambda$, $\lambda = h/m_0 c$). Вона є параметром, характерним для релятивіських процесів. Наприклад, коли електромагнітне поле, довжина

хвилі якого $\lambda < \Lambda$, то енергія його квантів стає більшою за енергію спокою електрона ($E = hc/\lambda > hc/\Lambda = hcm_0c/h = m_0c^2$), внаслідок чого стає можливим народження електронно-позитронних пар.

Таким чином, за допомогою використання законів збереження енергії та імпульсу **вдається пояснити:**

1. **збільшення довжини хвилі рентгенівських променів $\Delta\lambda$ при їхньому комптонівському розсіянні нерухомими електронами ;**
2. **незалежність $\Delta\lambda$ від Z - атомного номера речовини, що розсіює, та довжини хвилі рентгенівських променів λ_0 , що розсіюються;**
3. **залежність $\Delta\lambda$ від кута розсіювання φ ($\Delta\lambda = 2\Lambda \cdot \sin^2(\varphi/2)$);**
4. **появу електронів віддачі, їхню енергію й імпульс**
 $(\vec{p}'_e = \vec{p}'_f (\sin \varphi' / \sin \beta), \text{ або } \vec{p}' = \vec{p}_e (1 + \Delta\lambda / \lambda)^{-1} p;$

5. **збільшення інтенсивності пружно розсіяння рентгенівських променів при λ_0 і зменшення інтенсивності для комптонівської компоненти розсіяння при $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$ для атомів із великими Z .** Якісно ці особливості пояснюються так. Внутрішні електрони сильно зв'язані й тому рентгенівський квант передає імпульс усьому атому, а не окремому електрону. Маса атома значно більша за масу електрона, тому зсув $\Delta\lambda$ у цьому разі дуже малий. Атом з усіма своїми електронами отримує імпульс від кванта, а його енергія при цьому залишається майже незмінною. Коливання електричного вектора рентгенівських променів наводить узгоджені коливання його електронів, внаслідок чого виникає когерентне розсіяння рентгенівських променів. Однак вільні електрони розсіюють рентгенівські промені не когерентно, наприклад, у атомів із малими атомними номерами електрони майже „вільні”, бо мають малі енергії зв'язку. При зростанні Z кількість сильно зв'язаних елект-

² Як видно з рис.5.6, $p'_e \cos \beta + p'_f \cos \varphi = p_f$. Тому $p'_e = p'_f \sin \varphi / \sin \beta$, де $\tan \beta = \sin \varphi / [\lambda' / \lambda - \cos \varphi] = \tan(\varphi/2) / [1 + h\nu / m_0c^2]$. Зростання енергії квантів призводить до зменшення кута β , тобто до „загострення” у напрямку хвильового вектора просторового розподілу електронів віддачі.

ронів збільшується. Тому відношення інтенсивності комптонівського розсіювання, що відбувається на майже вільних електронах, до інтенсивності розсіювання без зміни довжини хвилі, що відбувається на атомі, зростає при збільшенні атомного номера;

6. передбачити появу **зворотного ефекту Комптона**, який виникає внаслідок передачі енергії від електрона, що має значну кінетичну енергію, кванту, що розсіюється, енергія якого після акту розсіювання збільшується;
7. зрозуміти якісно, чому ефект Комптона спостерігається при значних енергіях рентгенівських квантів, тому що, по-перше, при збільшенні $h\nu$ зменшується довжина хвилі рентгенівських променів і

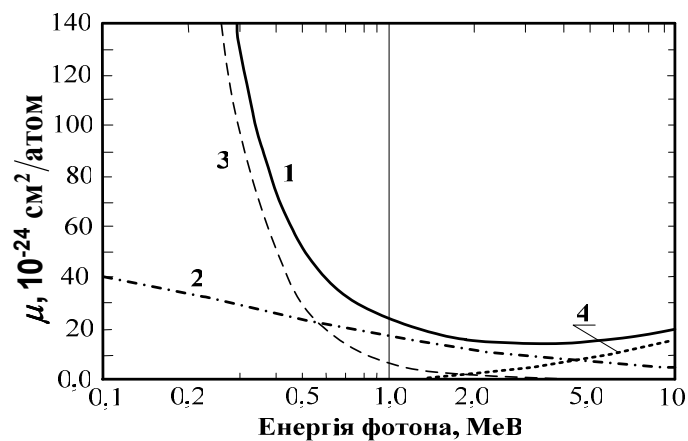


Рис.5.8. Залежність ефективного перерізу взаємодії γ-квантів у Рb від $h\nu$: 1- сумарний переріз, 2 - ефект Комптона, 3 – фотоэффект, 4 – народження пар.

стає легше вимірювати малі зсуви $\Delta\lambda$, коли вони наближаються до λ_0 , по-друге, при енергіях квантів значно більших, ніж енергія зв'язку електронів в атомі, можна знехтувати зв'язком і наближено вважати вільним електрон, що розсіює, по-третє, ефект Комптона спостерігається тоді, коли довжина хвилі стає значно меншою розміру атома, тобто, коли виконується умова $r/\lambda > 1$.

Цю умову можна записати інакше:

$r/\lambda = rp/h = rh\nu/ch > 1$, або $h\nu > ch/r \sim 10^4 \text{ eV}$. Дійсно, лише при $h\nu > 10 \text{ кеВ}$ вдається чітко спостерігати ефект Комптона.

За інтенсивністю ефект Комптона - явище другого порядку величини. Він чітко спостерігається в обмеженому діапазоні енергій квантів $10^4 < h\nu < 2 \times 10^6 \text{ eV}$, де його ефективний поперечний переріз стає

сумірним із перерізами фотоефекту а також народження пар частинок електрона й позитрона. При менших енергіях переважає фотоефект, а при більших - народження пар частинок електрона та позитрона (рис.5.8).

Таким чином, **ефект Комптона** має велике значення для атомної фізики, бо **експериментально показав, що кожний квант, крім енергії $h\nu$, має певний імпульс $h\vec{\nu}/c$** . Виявилось, що фотонам притаманні крім хвильових і корпускулярні властивості, тобто має місце **корпускулярно-хвильовий дуалізм**. Дослід також показав, що чим більше частота квантів ν , тим більш чітко проявляються корпускулярні властивості фотонів. При малих частотах (великих довжинах хвиль, коли $\lambda > a_0$) навпаки на перший план виступають явища, зв'язані із хвильовими властивостями, а саме: дифракцією й інтерференцією.

Розсіяння рентгенівських променів на атомах, що входять до складу кристалічних ґраток, *когерентне* й тому при розсіянні на кристалах ми спостерігаємо дифракцію й інтерференцію, а при розсіянні на вільних електронах, які рухаються незалежно один від одного розсіяння буде *некогерентним*.

5.1.5. Некогерентне розсіяння квантів на електронах

Некогерентне розсіяння електронів дозволяє визначити їхній радіус. Для цього достатньо використання ідей класичної електродинаміки. Дійсно, нехай електромагнітна хвиля рентгенівського діапазону довжин хвиль падає, як це показано на рис.5.9, на речовину, що розсіює. Розсіяна електромагнітна хвиля (рентгенівських променів) у точці А створює електричне поле з напруженістю

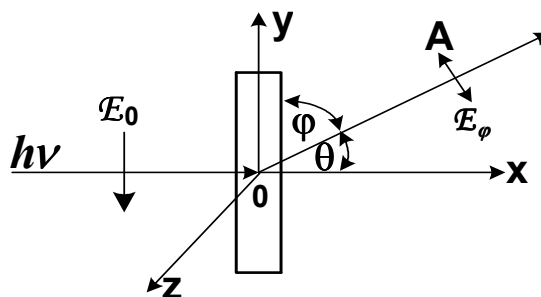


Рис.5.9. Схема розсіяння рентгенівських променів.

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_y &= \frac{e \left(\frac{eE_0}{m_0} \right)}{c^2 r} \sin \varphi = \frac{E_0}{r} \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right) \sin \varphi = \frac{E_0}{r} r_e \sin \varphi, \\ \mathcal{E}_z &= \frac{E_0}{r} r_e.\end{aligned}\quad (5.11)$$

Тут $r_e = e^2 / m_0 c^2$ - класичний радіус електрона. Класична теорія не когерентного розсіювання розходиться з експериментом при малих кутах розсіювання, коли $\square\square\square^\circ$, бо необхідно враховувати інтерференцію хвиль, що розсіюються сусідніми електронами атомів. Потік рентгенівських променів, що створюється кожною складовою електричного поля, знайдемо інтегруванням вектора Умова-Пойтинга

$$I_{y,z} = \frac{c}{4\pi} [\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\mathcal{B}}] = \frac{c \mathcal{E}_{y,z}^2}{4\pi}.$$

Оскільки коливання E_y і E_z не когерентні, то повний потік $I = I_x + I_y$ є сумою потоків I_x і I_y :

$$I = \int_0^\pi I(E_y) 2\pi r^2 \sin \theta d\theta + \int_0^\pi I(E_z) 2\pi r^2 \sin \theta d\theta. \quad (5.12)$$

Підставимо в (5.12) вирази для $I(E_y)$ і $I(E_z)$

$$\begin{aligned}I(\mathcal{E}_y) &= \frac{c}{4\pi} \frac{\mathcal{E}_y^2 r_e^2}{r^2} \sin^2 \varphi \\ I(\mathcal{E}_z) &= \frac{c}{4\pi} \frac{\mathcal{E}_z^2 r_e^2}{r^2}\end{aligned}\quad (5.13)$$

Після інтегрування

$$I = \frac{8}{3} n I_0 \pi r_e^2 = \frac{8}{3} I_0 n \sigma_e, \quad (5.14)$$

де $\frac{1}{2} I_0 = I_y = I_z = \frac{c}{4\pi} \mathcal{E}_{y,z}^2$, σ_e - ефективний переріз розсіювання рентгенівських променів електроном, а n - концентрація електронів, котрі розсіюють рентгенівські промені.

Аналізуючи формулу (5.14), можна дійти до висновку, що розсіювання рентгенівських променів відрізняється від розсіювання світла тим, що *ефективний переріз розсіювання $\sigma_e = \pi r_e^2$ не залежить від*

довжини хвилі λ , тоді як розсіяння світла Релея обернено 4-й степені довжини хвилі ($\sigma_{\text{світла}} \sim \lambda^{-4}$). Ця відмінність виникає через великої різниці в довжинах хвиль, що розсіюються. Рентгенівські хвилі мають $\lambda < r_{\text{атома}}$, а світлові хвилі мають $\lambda > r_{\text{атома}}$. Рентгенівські хвилі розсіюються на вільних електронах не когерентно, тому що рух вільних електронів незалежний, і тому розсіяння на них також незалежно. При не когерентному розсіянні хвилі **поляризуються**.

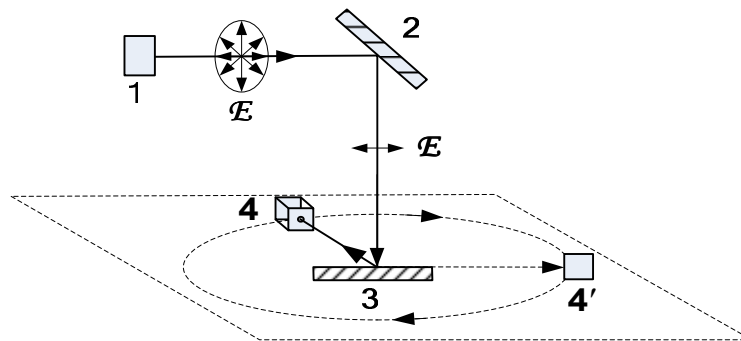


Рис.5.10. Схема визначення поляризації рентгенівських променів: 1 – джерело променів, 2 – 1-й розсіювач, 3 – 2-й розсіювач, 4 і 4' – два положення детектора розсіяних рентгенівських променів.

Це було безпосередньо доведено дослідями Баркла. Пояснення **поляризації** при розсіянні рентгенівських хвиль також не потребує нових ідей, бо воно природно пояснюється за допомогою електродинаміки взаємодії електромагнітних хвиль із речовиною. Згідно електродинаміки, розсіювання можна розглядати як випромінювання вторинних електромагнітних хвиль електронами, що коливаються під дією електричного поля первинної електромагнітної хвилі. Електрон під час свого коливного руху випромінює поляризовані хвилі, електричний вектор яких знаходиться в площині коливання електрона, тому у двох положеннях детектора 4 і 4' інтенсивність розсіяних електромагнітних хвиль буде різною.

Когерентне розсіювання рентгенівських хвиль спостерігається тоді, коли вторинні хвилі, що генеруються коливаючимися електронами речовини, яка розсіює, будуть когерентними. При розсіюванні утворюватимуться вторинні електромагнітні хвилі з тією ж частотою, й не будуть створюватися хвилі із дуже широким розкидом фаз. Цей випадок має місце при розсіюванні рентгенівських променів зв'язаними електронами, коли первинна рентге-

нівська хвиля викликає узгоджені коливання зв'язаних електронів. У цьому випадку вторинні рентгенівські хвилі, які випромінюються електронами, збудженими первинною хвилею, інтерферують із падаючою рентгенівською хвилею й між собою. У наслідок інтерференції утворюється просторовий перерозподіл інтенсивності хвиль у вигляді лауеграм або дебаєграм. Дійсно, при розсіянні рентгенівських хвиль на кристалах спостерігаються дифракційні картини, що свідчить про когерентний характер їхнього розсіювання.

Таким чином, за виключенням ефекту Комптона, розсіювання рентгенівських променів можна розглядати за допомогою класичної електродинаміки. Такий розгляд дозволяє з дослідів розсіювання рентгенівських променів електронами визначити ефективний переріз розсіювання електрона σ_e й зв'язаний із ним **радіус електрона** $r_e = (\sigma_e / \pi)^{1/2} = e^2 / m_0 c^2$, який збігається із класичним радіусом електрона.

Ефект Комптона, у якому при розсіюванні рентгенівських променів з'являються без запізнення релятивістські електрони віддачі, вимагає від нас, якщо ми використовуємо лише засади класичної фізики, уявити собі неймовірну подію, яка полягає в стисканні електромагнітної хвилі в згусток енергії при взаємодії її з окремим електроном. Тому дослід *Комптона* примушують нас **визнати квантову точку зору, згідно якої комптонівське розсіювання й електрони віддачі з'являються в акті одиночної взаємодії фотона й окремого електрона.**

5.1.6. Оптико-механічна аналогія

«-Важко уявити собі, щоб на коні
жили миші,- сказала Аліса.
-Важко,- відповів Білий Лицар,-
але можна».

Л.Керролл.

Ще в кінці XVIII століття була формально встановлена аналогія між механічними та оптичними властивостями речовини. **Оптико-механічна аналогія** полягає в тому, що механічні явища можна описувати, як розповсюдження електромагнітних хвиль у середовищі зі складним розподілом показника заломлення $n(r)$ або навпаки - оптичні властивості можна описувати, як механічні явища в полі імпульсів $p(r)$. Вона полягає в тому, що формули для опису механічних і оптичних явищ виявились подібними. Дійсно, згідно принципу **Моперт'юї**³ кожна матеріальна частинка в полі сил з усіх шляхів вибирає такий, уздовж якого інтеграл дії найменший:

$$\delta \int_A^B \sum_1^2 p_i dq_i = 0, \quad (5.15)$$

де p_i та q_i - узагальнені імпульси та координати частинки (тіла). А згідно принципу **Ферма**⁴ світлові промені розповсюджуються в середовищі з показником заломлення $n(x)$ по такому шляху, уздовж якого оптичний шлях мінімальний, тобто вздовж якого інтеграл оптичного шляху мінімальний, тобто

$$\delta \int_A^B n(r) dr = 0. \quad (5.16)$$

Вирази (5.15) і (5.16) мають однаковий вигляд, якщо $n(r)$ і $p_i(q_i)$ еквівалентні функції. Саме в цьому й полягає оптико-механічна аналогія, тому що рівняння для оптичних променів зводиться до механічного

³ П'єр Луї Моро Моперт'юї (1698-1759pp) - французький учений, фізик, астроном, геодезист, іноземний член Петербурзької АН (1738р). Працював в Берліні, першим сформулював принцип найменшої дії.

⁴ Ферма П'єр (1601-1665pp) - французький математик та правник, один із творців аналітичної геометрії і теорії чисел (теорема Ферма), мав значні праці з теорії ймовірностей, автор принципу Ферма в оптиці.

рівняння, якщо замість поля показників заломлення $n(r)$ увести поле імпульсів $p(r)$. До XX століття оптико-механічна аналогія залишалась формальною подібністю між механікою та оптикою. Проте вона могла відбивати якісь властивості природи, які ще не були відкриті. Це питання до XX століття залишалось без відповіді.

У XX столітті був відкритий ефект Рамзауера (§2.11). Для його пояснення треба було допустити, що *електрони мають хвильові властивості з довжиною хвилі обернено пропорційної їхній швидкості*. Наступними дослідженнями К. Д. Девісона⁵ і Лестера Джермера та Дж. Паджета Томсона⁶ було доведено, що *електрони дифрагують на кристалевих ґратках твердих тіл*. У подальших дослідженнях виявилося також, що *електрони заломлюються, інтерферують і дифрагують, тобто виявляють **хвильові властивості***. Експериментально доведено, що *хвильові властивості* притаманні не тільки електронам, але й іншим частинкам, незалежно від їхнього заряду та маси. Усі ці дослідження свідчили, що оптико-механічна аналогія відбиває якісь нові риси, притаманні електронам і іншим елементарним частинкам, які виходять за межі ідей класичної фізики. Потрібна була нова гіпотеза, нова парадигма (або модель постановки проблеми), яка дозволила б поєднати корпускулярні (локальні) властивості об'єктів із хвиловими (не локальними) його властивостями. Це було зроблено французьким ученим лауреатом Нобелівської премії 1929 року **Луї Віктором де Бройлем**. Він у 1924 році висловив свою славнозвісну гіпотезу про те, що **кожне матеріальне тіло (електрони, інші частинки, атоми, молекули) мають як корпускулярні, так і хвильові властивості**.



БРОЙЛЬ ЛУЇ ДЕ (1892-1987)

Французький фізик.

У 1909 одержав ступінь бакалавра історії в Паризькому університеті. Зацікавився точними науками. Після служби в армії в роки Першої світової війни працював у лабораторії брата – Моріса де Бройля, де займався дослідженням високочастотного випромінювання. Результатом цих робіт стала докторська дисертація “

⁵ Девісон Клінтон Джозеф - американський фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики 1937р, яку отримав разом з Джоржем Паджетом Томсоном «за експериментальне відкриття дифракції електронів на кристалах. Працював разом з Лестером Джермером.

⁶ Джорж Паджет Томсон - англійський фізик, син Дж. Дж. Томсона, лауреат Нобелівської премії з фізики 1937р. разом з К. Д. Девісоном за експериментальне відкриття явища інтерференції при відбитті електронів від кристалів.

Дослідження в області квантової теорії". У 1923, поширивши ідею А.Ейнштейна про двоїсту природу світла на речовину, припустив, що потік матеріальних частинок повинний володіти й хвильовими властивостями, зв'язаними з їх масою й енергією (хвилі де Бройля). Експериментальне підтвердження цієї ідеї було отримано в 1927 у дослідх по дифракції електронів у кристалах, а пізніше вона набула практичного застосування при розробці магнітних лінз для електронного мікроскопа. Концепцію де Бройля про корпускулярно-хвильовий дуалізм використовував Е.Шедінгер при створенні хвильової механіки.

З 1928 по 1962 де Бройль був професором Паризького університету. У 1933 став членом Французької академії наук, а в 1942р – одним з її постійних секретарів. Багато займався питаннями освіти, організував при інституті Анрі Пуанкаре центр по вивченню сучасної теоретичної фізики. Автор популярних видань по фізиці, у тому числі відомої книги "Нова фізика і кванти ". Лауреат Нобелівської премії 1929р. з фізики «за відкриття хвильової природи електронів».

Ця революційна гіпотеза дозволила пояснити дифракцію, інтерференцію та інші хвильові прояви частинок, показала не формальний характер оптико-механічної аналогії, бо відтепер оптико-механічна аналогія відображає властивості матерії, і є проявом її сутності.

5.2. Гіпотеза та формула де Бройля

Висновок, що частинки мають корпускулярні й хвильові властивості потребував відповідного співвідношення, яке б зв'язувало їхні корпускулярні й хвильові властивості. Воно повинно бути релятивістським, тобто інваріантним до перетворень Лоренца.

Стан руху матеріальної частинки характеризується чотирьохвимірним вектором енергії-імпульсу

$$(p, E/c) \rightarrow (p_x, p_y, p_z, iE/c) \quad (5.17)$$

Плоска хвиля характеризується, із іншого боку, сукупністю таких чотирьох величин:

$$(k, E/c) \rightarrow (k_x, k_y, k_z, i\omega/c) \quad (5.18)$$

де $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$ - хвильовий вектор, ω - частота, c - швидкість світла, E - повна енергія, \mathbf{p} - імпульс, тобто хвиля теж має чотирьохвимірну величину подібну до чотирьохвимірного вектора енергія-імпульс. Для того, щоб $(\mathbf{k}, E/c)$ був чотирьохвимірним вектором, потрібно, щоб цей вектор теж був інваріантним до перетворень Лоренца. Це виконується тоді, коли окремі складові цього вектора відрізняються від складових вектора імпульс-енергія сталим множником:

$$\frac{p_{x,y,z}}{k} = \frac{E}{\omega} = h' \quad (5.19)$$

$$E = \hbar' \omega \quad (5.20)$$

або

$$p = \hbar' k \quad (5.21)$$

Співвідношення (5.20) та (5.21) збігаються з аналогічними співвідношеннями для фотонів (квантів електромагнітних хвиль)

$$E = \hbar \omega \quad (5.20')$$

$$p = \hbar \omega / c = \hbar k. \quad (5.21')$$

де $\hbar = h / 2\pi = 1.05 \times 10^{-27} \text{ ерг} \times \text{с}$ - стала Планка. **Луї де Бройль, формулюючи свою гіпотезу, допустив, що подібність між фотонами й частинками настільки повна, що**

$$\hbar = \hbar' \quad (5.22)$$

Наступні експерименти й подальший розвиток фізики підтвердили це припущення, а співвідношення

$$E = \hbar \omega \quad p = \hbar k. \quad (5.23)$$

отримали назву **формул де Бройля**. Із цих формул легко знайти формулу де Бройля для довжини хвилі де Бройля

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \quad (5.23^*)$$

Зробимо оцінки довжин хвилі де Бройля. У нерелятивістському випадку, коли $v/c < 1$, швидкість електрона визначиться його прискорюючим потенціалом V :

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m_0}}. \quad (5.23^{**})$$

Підстановка цього виразу для швидкості у формулу де Бройля (5.23*) дає:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}}, \text{ якщо підставити значення фундаменталь-}$$

них констант в системі СІ, то $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-10} \text{ м}$, або $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot \text{Å}$, де

V в вольтах.

У релятивістському випадку потрібно враховувати залежність $m(v)$. У цьому разі треба використовувати релятивістські вирази для кінетичної енергії та залежності маси від швидкості електрона:

$$E_k = eV = mc^2 - m_0 c^2$$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}},$$

де $\beta = v/c$. Розв'язавши ці два рівняння відносно β або v , отримаємо релятивістський вираз для довжини хвилі де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \frac{1}{\sqrt{1 + eV/2m_0 c^2}} \cong \sqrt{\frac{150}{V}} \left(1 - 0,489 \times 10^{-6} V\right) [\text{\AA}], \quad V - \text{ в вольтах.}$$

У таблиці 5.1 наведені чисельні значення довжин хвиль де Бройля для електронів із різними значеннями енергії eV.

Таблиця 5.1. Довжини хвилі де Бройля електронів різних енергій

eV[eB]	1	10	100	200	1000	10 ⁴	10 ⁵
λ [A]	12,2	3,9	1,2	0,86	0,39	0,12	3,7×10 ⁻²

Аналізуючи цю таблицю а також формулу (5.23) для довжини хвилі де Бройля, можна дійти до таких **висновків**.

(1) **Макротіла** зі скінченими масами, наприклад, $m=1\text{г}$ **мають дуже малі довжини хвиль де Бройля** навіть, якщо вони рухаються зі швидкістю звука ($\lambda \cong 6 \times 10^{-27} \times 10^{-4} = 6 \times 10^{-31} \text{см}$). Вони **поводяться, як класичні тіла**, бо не має змоги створити перепони або ґратки, на яких вдавалося б спостерігати їхню дифракцію.

(2) Надзвичайно **швидкі елементарні частинки**, наприклад, **електрони при великих швидкостях мають** також надзвичайно **малі значення довжин хвиль де Бройля**, тому що при $v \rightarrow \infty$ $\lambda \rightarrow 0$. Це означає, що **такі частинки будуть виявляти корпускулярні властивості**.

(3) Для **електронів з енергіями $eV < 100 \text{eV}$ довжини хвиль де Бройля стають сумірними з атомними розмірами, тому за цих умов найпростіше спостерігати та виявляти їхні хвильові властивості**.

(4) Для **нейтронів та протонів**, маси яких у **1836** більші за маси електронів, **довжини хвиль де Бройля стають сумірними з атомними розмірами при енергіях менших, ніж 0,1 eV**. Тому їхні хвильові властивості на атомних ґратках можна спостерігати у випадку повільних (холодних) протонів та нейтронів.

5.3. Експериментальне обґрунтування хвильової природи матерії

5.3.1. Досліди Рамзауера

Досліди **Рамзауера** по розсіюванню повільних електронів розрідженими газами призвели до відкриття ефекту Рамзауера. Цей ефект розглядався в розділі 2.11 і було показано, що класична фізика не змогла його пояснити. *Прозорість атомів для повільних електронів могла бути зрозумілою, якщо допустити, що електрони мають хвильові властивості, і довжина їхньої хвилі стає сумірною з розмірами атомів.* У цьому разі спостерігаються дифракція й інтерференція хвиль де Бройля. ***Хвильові властивості електронів дозволяють зрозуміти деталі ефекту Рамзауера.***

5.3.2. Досліди Девісона та Джермера по відбиттю електронів від граней монокристалів

Американські вчені Нобелівський лауреат **Клінтон Девісон** та **Лестер Джермер** в 20-х роках XX століття вивчали пружне розсіювання електронів з енергіями 20-600 eV на кристалах нікелю. Схема їхнього приладу зображена на рис.5.11. Принципово він схожий на типові прилади для спостереження розсіювання електронів.

Він складається із джерела електронів з енергією eV (1), камери для розсіювання електронів, у якій знаходиться кристал, що досліджується (2), і система детектування розсіяних електронів (3). У приладі можна було змінювати кути падіння β та виходу розсіяних електронів α , а також азимутальний кут φ - кут обертання детектора навколо кристала.

Досліди проводились при сталій енергії електронів або при сталому кутові їхнього падіння. ***Для цих двох випадків були отримані такі результати.***

1. При сталій енергії електронів **$eV = \text{Const}$** (рис.5.12).

- На полярних діаграмах просторового розподілу розсіяних електронів $I_{\text{детектора}} = f(\alpha)$ при певних кутах α спостерігались максимуми, як це видно на рис.5.12.

- Кут α_{max} , при якому утворювався максимум інтенсивності розсіяних електронів, залежав від їхньої енергії (eV), кута падіння на поверхню кристала (β) по відношенню до її нормалі, азимутального кута φ та природи поверхні кристала.

- На аморфній поверхні полярна діаграма розсіювання була монотонною без максимумів.
- Зміна азимутального кута φ при всіх інших сталих параметрах досліду призводила до зникнення максимумів. Проте вони знову утворювалися при інших азимутальних кутах. Кількість максимумів (φ_m) визначалася симетрією кристалу. Наприклад, для простих кубічних кристалів максимуми спостерігалися при таких чотирьох азимутальних кутах $\varphi_1, \varphi_1 + \pi/2, \varphi_1 + 3\pi/2, \varphi + 2\pi$ (рис.5.13), для графенцентрованої ґратки при трьох азимутальних кутах $\varphi_1, \varphi_1 + 2\pi/3, \varphi_1 + 4\pi/3$.

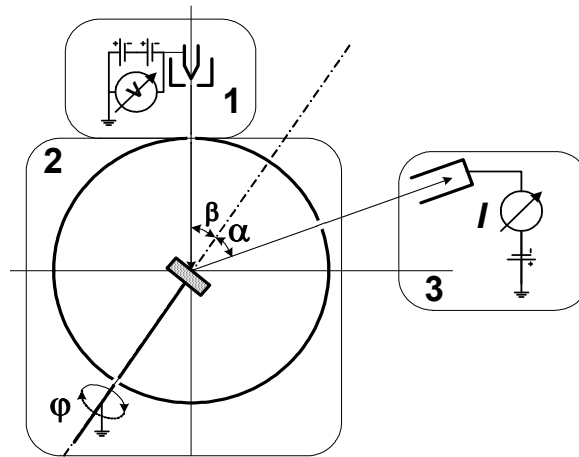


Рис.5.11. Схема приладу Девісона і Джермера.

2. При сталому кутові падіння $\beta = const$ (рис.5.14).

- Зміна енергії електронів (прискорюючої напруги V) призводила до немонотонної зміни інтенсивності пучка розсіяних електронів. На цій залежності спостерігалася система максимумів, як це наведено на схематичному рис.5.14.
- Аморфізація поверхні приводила до зникнення максимумів та мінімумів, і залежність ставала пальною.
- Положення максимумів на шкалі прискорюючих напруг V відносилось як ряд простих чисел

$$\sqrt{V_{m1}} : \sqrt{V_{m2}} : \sqrt{V_{m3}} \dots = 3 : 4 : 5 : \dots \quad (5.24)$$

При чому, чим більше V_m , тим точніше виконується співвідношення (5.24). Розрахункові положення максимумів на рис.5.14 вказані стрілками для того, щоб проілюструвати це твердження. Оскільки розходження експерименту й розрахунку носять систематичний характер, то це вказує, що в розрахунку не враховано якийсь фактор. Таким фактором, що впливає на просторовий розподіл інтенсивності розсіяних електронів, як буде нижче показано, може бути заломлення хвиль де Бройля.

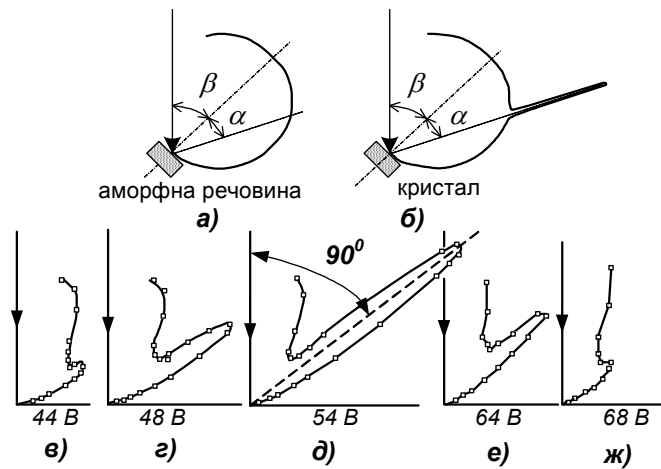


Рис.5.12. Полярні діаграми просторового розподілу розсіяних електронів поверхнями речовини: а) аморфної, б) кристалічної, в-ж) кристалічної при різних енергіях електронів.

Аналізуючи результати дослідів Девісона та Джермера, можна дійти до таких двох висновків:

- по-перше, класична фізика не змогла пояснити ці досліді;
- по-друге, їхні результати нагадують результати дослідів взаємодії рентгенівських променів із твердим тілом, де виявилися хвильові властивості рентгенівських променів, які дифрагують та інтерферують.

Ці висновки наштовхнули дослідників використати гіпотезу де Бройля для пояснення дослідів Девісона й Джермера, згідно якої електрони з енергією eV мають хвильові властивості з довжиною хвилі.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{150 \left[\left(\text{\AA} \right)^2 \cdot \text{В}^{-1} \right]}{V}} \quad (5.25)$$

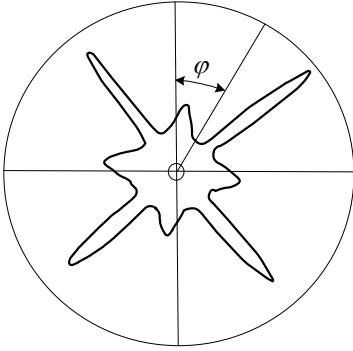


Рис.5.13. Залежність $I(\varphi)$ для Cu.

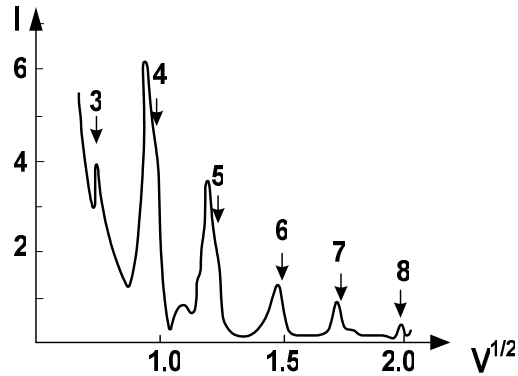


Рис.5.14. $I(V)$ при $a=b=Const.$

Взаємодія хвиль де Бройля з кристалом повинна, як і у випадку рентгенівських променів, призводити до появи інтерференційних максимумів. Кутове положення цих максимумів повинно визначатись формулою Вульфа-Брегга $2d \cdot \sin \theta = m\lambda$, (5.26)

де λ - довжина хвилі де Бройля, d - відстань між сітковими площинами кристала, θ - кут ковзання електронів, який у нашому випадку дорівнює кутіві $\pi/2 - \beta = \pi/2 - \alpha = \theta$, m - порядок інтерференції, яке набуває ряд цілих чисел $m = 1, 2, 3, 4, \dots$.

Щоб нагадати, як доводиться формула Вульфа-Брегга, на рис.5.15 наведений приклад двох сіткових площин - площин з однаковим розподілом атомів, де показана різниця ходу між двома хвильовими променями 1 і 2. Відстань d залежить від параметра ґратки та індексів Міллера⁷ h, k, l :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

⁷ Індеси Міллера - прості числа h, k, l , якими прийнято позначати грані кристала. Якщо початок координат знаходиться на одному із вузлів просторової ґратки, а за осі x, y, z - будь-які три ряди вузлів, то сіткова (вузлова) площина може бути паралельно перенесена так, що в новому положенні вона буде відсікати на осях відрізки ma, nb, pc , де m, n, p - прості числові параметри грані і **a, b, c** - одиниці по осям x, y, z , які дорівнюють найменшим відстаням між вузлами. Індеси Міллера - це величини, обернені до m, n, p , тобто $h:k:l = 1/m:1/n:1/p$. Міллерівська грань описується рівнянням $hx+ky+lz=0$.

Підставивши в формулу (5.26) λ із формули (5.25) отримаємо, що значення $\sqrt{V_m}$, при яких спостерігаються максимуми залежності

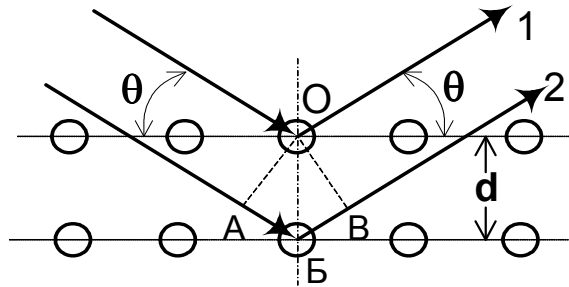
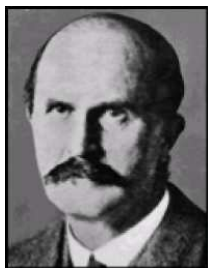


Рис.5.15. Схема утворення різниці ходу між двома променями, що відбиваються від двох сіткових площин: $AB=BB'=OB \cdot \sin\theta = d \cdot \sin\theta$.

$I(\sqrt{V})$, відносяться як ряд простих чисел, що спостерігається експериментально:

$$\frac{m}{\sqrt{V_{m,i}}} = \text{Const}.$$

Стає зрозумілою також залежність появи максимумів від азимутального кута ϕ . Вона є проявом симетрії кристала, тому що при певних азимутальних кутах для кожної сингонії буде мати місце однаковий розподіл атомів в елементарній комірці кристала. Наприклад, для кубічного кристала зміна азимутального кута дає 4 таких кутів, для гексагональних кристалів - 6 таких кутів тощо.



БРЕГГ ВІЛЬЯМ ГЕНРІ (1862-1942)

Англійський фізик.

Закінчив Трініті-коледж Кембріджського університету (1885). З 1886 – професор університету Аделаїди (Австралія), з 1909 – Лідського, з 1915 – Лондонського університетів, з 1923 – професор Королівської асоціації.

Перші роботи Брега присвячені визначенню довжини пробігу α -частинок і створюваної ними питомої іонізації на різних відстанях від джерела випромінювання (крива Брега). У 1912 разом із У.Л.Бреггом вперше використовував дифракцію рентгенівських променів на кристалах для дослідження кристалічних структур. Аналізуючи відображення монохроматичного рентгенівського випромінювання від різних перетинів кристалічних ґраток, вчені визначили характеристики цього випромінювання і тип симетрії ґратки. У 1913 Брегг сконструював перший рентгенівський спектрометр. Усі ці роботи поклали початок рентгеноструктурному аналізу та рентгенівській спектроскопії.

У 1920 був зведений у лицарське достоїнство.

Нагороджений медалями Б.Румфорда (1916), Коплі (1930). Лауреат Нобелівської премії 1915р. з фізики (разом із сином Вільямом Лоренсом Бреггом) «за внесок у вивчення структури кристалів за допомогою рентгенівських променів».



БРЕГГ ВІЛЬЯМ ЛОРЕНС (1890-1971)

Англійський фізик.

Вчився в Аделаїдському та Кембріджському університетах (останній закінчив з відзнакою в 1912). У 1919-1937 – професор Манчестерського університету (змінив на цій посаді Е.Резерфорда), у 1937-1938 – директор Національної фізичної лабораторії, у 1938-1953 – професор і директор Кавендишської лабораторії, у 1954-1966 – директор Королівської асоціації.

Роботи Брегга присвячені теорії дифракції рентгенівських променів, рентгеноструктурному аналізу, фазовим переходам у металах і сплавах, структурі білків. У 1913 незалежно від Ю.В.Вульфа вивів рівняння, що зв'язує кут відбиття рентгенівських променів від системи паралельних кристалографічних площин з відстанню між цими площинами (умова Вульфа-Брегга). Розробив методи розшифровки рентгенограм за допомогою перетворення Фур'є, визначив структуру багатьох силікатів. У 1939, використовуючи рентгенівське випромінювання, одержав оптичне зображення атомної структури кристала, передбачивши створення голографії. Разом із Дж.Берналом та Л.Полінгом визначив за допомогою рентгеноструктурного аналізу структуру гемоглобіну, поклавши початок великим структурним дослідженням біомолекул. Був нагороджений медалями Д.Юза (1931), Коплі (1966), Королівською медаллю (1946). Лауреат Нобелівської премії 1915 р. з фізики «за внесок у вивчення структури кристалів за допомогою рентгенівських променів».

Гіпотези, які використовуються для трактовки результатів дослідів, стають загально визнаними тоді, коли наступні наближення дають краще узгодження розрахункових та експериментальних даних. Перевіримо, чи не можна, врахувавши **заломлення електронних променів** при їхньому проходженні поверхні кристала (рис.5.16), визначити більш точно положення V_m , використовуючи, які раніше, гіпотезу де Бройля та формулу Вульфа-Брегга.

Добре відомо, що на поверхні твердого тіла має місце стрибок потенціалу W , який перешкоджає електронам виходити із твердих тіл (рис.5.16).

Поверхневий стрибок потенціалу призводить до таких змін у взаємодії електронів з кристалом:

- заломлення електронних хвиль де Бройля,
- збільшення енергії електронів у твердому тілі, що зменшує їхню довжину хвилі де Бройля у твердому тілі ($\lambda' \neq \lambda$).

Скориставшись законом заломлення хвиль Снеліуса-Декарта

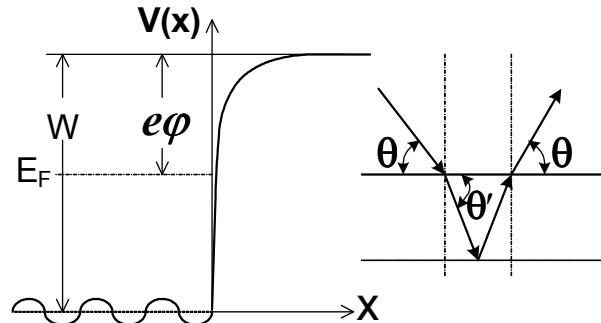


Рис.5.16. Хід поверхневого потенціалу $V(x)$ і заломлення електронних променів на поверхні твердого тіла.

$$\frac{\sin(\pi/2 - \theta)}{\sin(\pi/2 - \theta')} = \frac{\cos \theta}{\cos \theta'} = \sqrt{\frac{V+W}{V}} = \sqrt{1 + \frac{W}{V}}$$

і новим значенням довжини хвилі де Бройля в твердому тілі

$$\lambda' = \sqrt{\frac{150}{V+W}}, \quad (5.27)$$

запишемо формулу Вульфа-Брегга для електронів усередині твердого тіла:

$$2d \cdot \sin \theta' = m \lambda'. \quad (5.28)$$

Перейдемо в (5.28) від змінних θ' і λ' до θ і λ , які вимірюються зовні. В цьому разі формула Вульфа-Брегга матиме вигляд:

$$2d \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \theta}{1 + W/V_m}} = m \sqrt{\frac{150}{V_m} \left(\frac{1}{1 + W/V_m} \right)} \quad (5.29)$$

$$2d \sqrt{\sin^2 \theta + \frac{W}{V_m}} = m \sqrt{\frac{150}{V_m}} \quad (5.30)$$

або

$$2d \cdot \sin^2 \theta = m \sqrt{\frac{150}{V_m} \left(1 - \frac{4d^2 W}{m^2 150} \right)^{1/2}} \quad (5.31)$$

Вираз (5.31) вказує, що при збільшенні порядку інтерференції m , заломлення електронних променів менше впливає на значення кутів θ , при яких спостерігаються максимуми. Вже при $m=4$ другий член у дужках правої частини формули стає значно меншим за 1, що означає, що вже при $m > 4$ формула (5.31) переходить в просту формулу Вульфа-Брегга без врахування заломлення. Таким чином, *врахування заломлення електронних променів при їхньому переході із вакууму в*

тверде тіло краще пояснює експериментальні дані дифракції електронів при пружному розсіянні на гранях кристалів.

Ці досліди дають можливість також оцінити значення внутрішнього потенціалу кристалової ґратки W . Розв'яжемо рівняння (5.31) відносно m^2 :

$$m^2 = V_m \frac{4d^2 \sin^2 \theta}{150} + \frac{4d^2 W}{150} \quad (5.32)$$

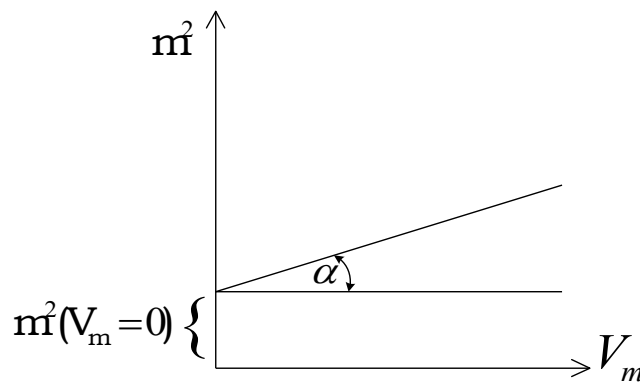


Рис.5.17. Залежність $m^2(V_m)$

Згідно (5.32) m^2 лінійно залежить від V_m . Таким чином, якщо побудувати експериментальну залежність m^2 від V_m (рис.5.17), то тангенс кута нахилу цієї залежності дозволяє визначити параметр d , а відрізок, що відсікає пряма на осі ординат, внутрішній потенціал ґратки, бо

$$\frac{d(m^2)}{dV_m} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{4d^2 \sin^2 \theta}{150}; \quad m^2(V_m = 0) = \frac{4d^2 W}{150}.$$

Із цих двох співвідношень дуже легко обчислити величину W

$$W = m^2(V_m = 0) \sin^2 \theta / \operatorname{tg} \alpha \quad (5.33)$$

Вперше цей метод визначення внутрішнього потенціалу кристалевих ґраток запропонував професор радіофізичного факультету Київського університету Вадим Євгенович **Лашкарев**⁷ у 1933 році.

Таким чином, досліди **Девісона та Джермера** підтвердили справедливості гіпотези де Бройля, що електрон має хвильові властивості, перевірили формулу де Бройля $\lambda = h/mv$ і дозволили визначити внутрішній потенціал кристалу W .

5.3.3. Досліди Томсона по проходженню електронів крізь тонкі плівки речовини

Англійський вчений Нобелівський лауреат **Джорж Паджет Томсон** у 1927 році, а згодом і російський вчений **П.С. Тартаковський** здійснили досліди, в яких вивчали пружне розсіювання електронів при їхньому проходженні крізь тонкі плівки речовини. Схема досліду зображена на рис.5.18. Згодом така система дослідження

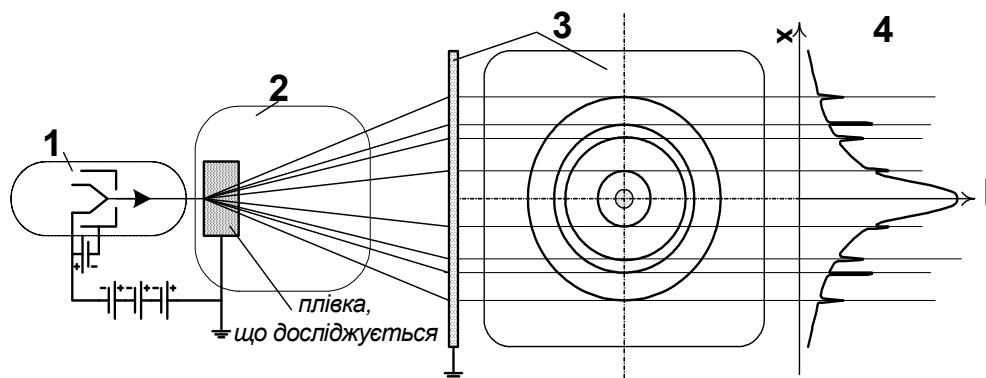


Рис.5.18. Схема досліду Томсона з дифракції електронів при проходженні крізь тонкі плівки речовини : 1 - електронна гармата, 2 - камера для розсіювання із дослідним зразком, 3 - флуоресцюючий екран для візуалізації електронів, 4 - просторовий розподіл електронів, що пройшли крізь тонку плівку.

дифракції електронів була покладена в основу розробки промислових

⁷ Лашкарьов Вадим Євгенович (1903-1974pp) - український фізик, академік АН УРСР, зав. каф. експериментальної фізики фізичного факультету і фізики напівпровідників радіофізичного факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка. Визначив показник заломлення рентгенівських променів, внутрішній потенціал твердих тіл із заломлення електронів при їх дифракції на поверхні кристалів. Відкрив об'ємну фотоелектрорушійну силу.

приладів для дослідження структури речовини за допомогою дифракції електронів.

Принципово прилад складався із джерела електронів (1), тонкої плівки речовини, що розсіює електрони (2) і детектора електронів - екрана покритого люмінофором. Товщина плівки вибиралась меншою за пробіг електрона в речовині плівки. За таких умов значна кількість електронів могла пройти крізь плівку і бути зафіксованою на екрані люмінофора у вигляді світлої плями. Розсіювання призводить до збільшення кутового розкиду електронів, що спостерігається на екрані по розширенню світлової плями.

Результати цих дослідів показані на рис.5.19, на якому зображені дифракційні картини для аморфної плівки (рис.5.19.а), для полікристалічної плівки з дуже малими кристаликами (рис.5.19.б), для полікристала з більшими за розмірами кристаликами (рис.5.19.в) та для монокристала (рис.5.19.г).

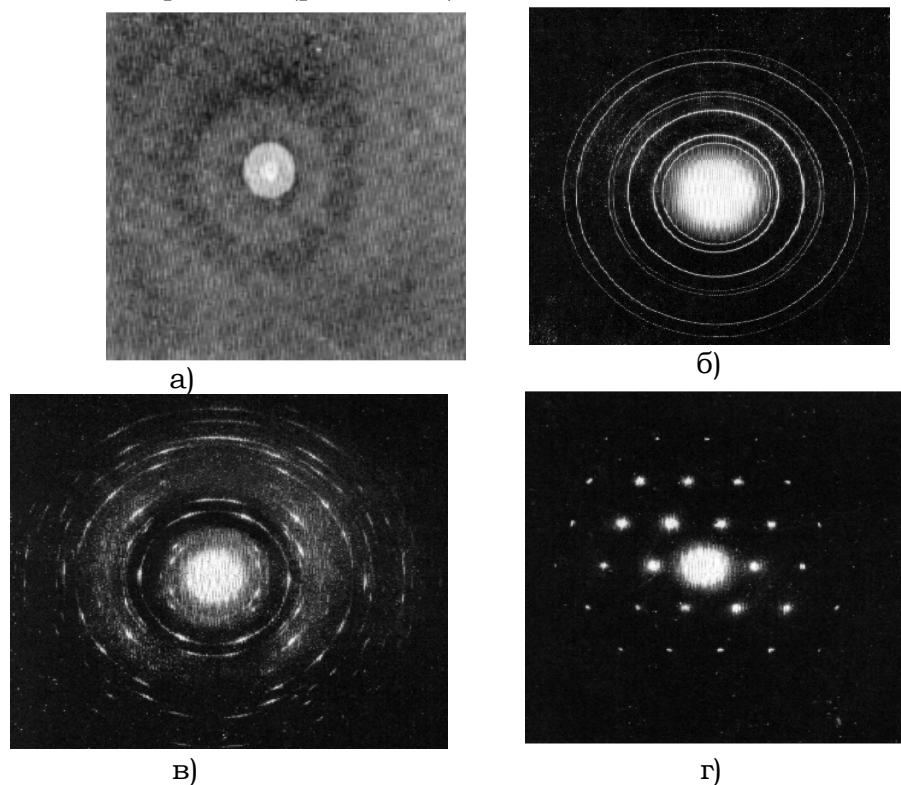


Рис.5.19. Приклади дифракційних картин : а) - аморфна речовина, б) - полікристал, в) - полікристал з великими кристаликами, г) - монокристал.

Ці досліді дали такі **результати**.

По-перше, аморфна плівка призводить до монотонного кутового (просторового) розкиду пружно розсіяних електронів. На екрані спостерігалось мало контрастне “гало”.

По-друге, кристалізація плівки супроводжується появою чітких рефлексів у вигляді дифракційних кілець. Їхні діаметри зменшуються із збільшенням напруги V , що прискорює електрони, за законом $2r \sim V^{-1/2}$ і залежать від типу кристала та геометрії експерименту.

Кожна речовина має свій характерний для неї набір кілець, діаметри яких знаходяться у певних співвідношеннях.

По-третьє, при збільшенні розмірів кристаліків полікристалічної плівки дифракційні кільця розбиваються на окремі дужки (рис.5.17.в).

По-четверте, в монокристалічній плівці замість дифракційних кілець утворюються яскраві точкові рефлекси, які розташовуються у просторі певним чином для кожного типу кристала.

Для того щоб пояснити результати цих дослідів, знову використаємо гіпотезу та формулу де Бройля. Нехай полікристалічна плівка складається з великої кількості маленьких кристаліків. При розсіюванні електронів на кожному із цих кристаліків відбувається дифракція електронів. Максимум дифракційної інтенсивності виникає за умови,

що визначається формулою Вульфа-Брегга $2d \cdot \sin \theta = n \sqrt{\frac{150}{V}}$. При

великих $V > 10$ кеВ довжина хвилі де Бройля мала $\lambda < 0,12 \text{ \AA}$, тому $\theta < 0,03$ радіана й $\sin \theta \sim \text{tg} \theta \sim \theta$. Кут досить просто знайти, знаючи радіуси кілець r і відстань від кристала до екрана L .

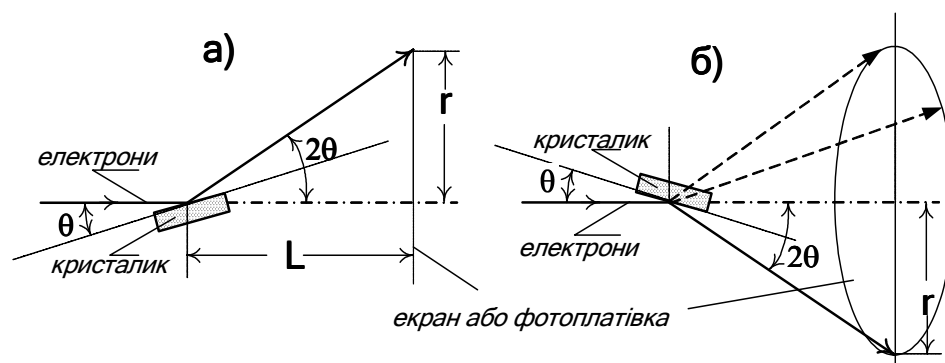


Рис.5.20. Схема ходу променів в досліді Томсона.

Із рис.5.20 видно, що $\operatorname{tg} \theta = r / 2L$.

Підставляючи значення $\sin \theta$ у формулу Вульфа-Брегга, отримаємо залежність радіуса дифракційного кільця від L , d і V

$$r = n \frac{L}{d} \sqrt{\frac{150}{V}} \quad (5.34)$$

де для кубічного кристала відстані між сітковими площинами d визначаються за формулою

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.35)$$

де h , l , k - індекси Міллера. Використання цих формул дозволило кількісно пояснити експериментальні дані. Знайдені величини d і a збігаються з даними досліджень дифракції рентгенівських променів на кристалах. Кільця утворюються із умови виконання формули Вульфа-Брегга, яка визначає кут θ для кожного маленького кристалика, що входить до складу плівки. Оскільки таких кристаликів дуже багато, то їхній набір забезпечить довільні значення азимутального кута φ (На рис.5.20 наведено приклад двох кристаликів, азимутальний кут яких відрізняється на 180°). На екрані утворюються кільця, для яких $\theta = \text{const}$. Збільшення розмірів кристалів при кристалізації зменшує їхню кількість і не всі азимутальні кути тепер реалізуються, тому кільця розбиваються на окремі дужки.

Окремі рефлекси для монокристалів з'являються тому, що тепер потрібно розглядати не дифракцію на двовимірній поверхневій кристалевій ґратці, а на тривимірній кристалевій ґратці монокристала. В цьому випадку утворюється дифракційна картина подібна до лауеграми, яка спостерігається при дифракції рентгенівських променів на монокристалах.

Таким чином, досліди Томсона і Тартаковського ще раз підтвердили хвильову природу електронів і дали кількісне підтвердження справедливості формули де Бройля для довжини хвилі де Бройля

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

5.4. Дифракція та інтерференція інших частинок та атомів

Досліди з дифракції були також виконані з іншими об'єктами: нейтронами, протонами, атомами гелію та молекулами водню. Схема

приладу для таких дослідів та приклад типової дифракційної картини

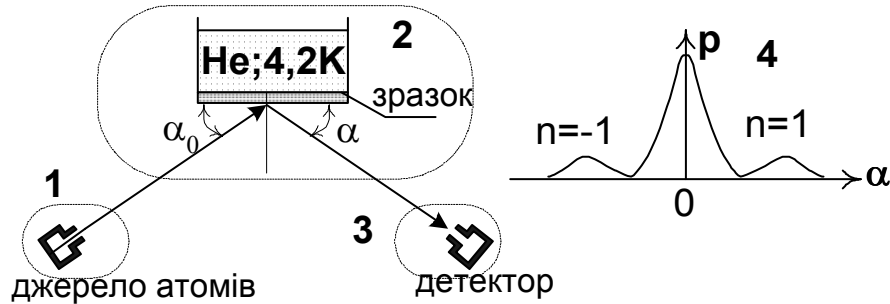


Рис.5.21. Схема дослідів з дифракції атомів(молекул) на поверхні кристалів: 1 - джерело атомного (молекулярного) потоку (заповнений газом об'єм, з'єднаний капіляром з об'ємом камери), 2 - камера розсіювання зі зразком, 3 - детектор - трубка Піто з манометром, 4 - залежність $p(\alpha)$ після взаємодії атомів (молекул) з кристалом.

в цих дослідів зображені на рис.5.21.

Джерелом атомів (молекул) служить теплове джерело Кнудсена, в нагрітому замкненому просторі якого створюється певний тиск пари речовини з цих атомів (молекул). Їхній потік формується протіканням пари крізь капіляр, а швидкість визначається температурою пари. Як детектор використовується трубка Піто, тиск у якій - це інтенсивність потоку розсіяних частинок. Ґратка, на якій відбувається дифракція, утворюється охолодженою до дуже низьких температур гранню монокристала. Вимірюється залежність тиску (p) в трубці Піто від кута розсіювання частинок гранню кристала.

Оскільки маса цих мікрооб'єктів більша, ніж маса електронів, то їхня довжина хвилі де Бройля менша, ніж у електронів. Для He ($M=4m_p$, $T=300K$) $\lambda_{He} \approx 0.9A$, а для молекул водню H_2 $\lambda_{H_2} \approx 1.3A$. Тому дифракція здебільшого спостерігається при великих кутах падіння на поверхні кристалів, тобто при малих ковзних кутах. Для того щоб теплові коливання атомів кристалу не спотворювали поверхні, зразок охолоджувався до температур рідкого гелію (4,2K). Крім того ці важкі частинки ($M > m$) майже не проникають в глибину кристала і тому вони дифрагують на його поверхні. Умова появи дифракційного максимуму просторового розподілу інтенсивності розсіяних частинок в умовах, коли дифракція відбувається на поверхневій ґратці, має вигляд:

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda, \quad (5.36)$$

де n – порядок інтерференції. Приклад дифракційної картини зображений на рис.5.21.4. Видно, що результати цих дослідів добре описувались формулою (5.36). Таким чином для пояснення результатів дифракційної взаємодії нейтральних атомів та молекул достатньо було використати гіпотезу де Бройля і скористатись відомими співвідношеннями появи дифракційних максимумів. Все дозволяє дійти до **таких висновків**:

- для цих частинок, як і для електронів, спостерігається дифракція на кристалевих ґратках,
- довжина хвилі де Бройля частинок визначається формулою де Бройля ($\lambda = h / p = h / Mv$).

Крім того, неодноразово спостерігалась і досліджувалась френелівська дифракція електронів та інших частинок на краю екранів, за допомогою електронної біпризми Френеля, на одному або двох отворах тощо. На рис.5.22 наведена схема спостереження інтерференційної картини при проходженні електронів крізь дві близько розта-

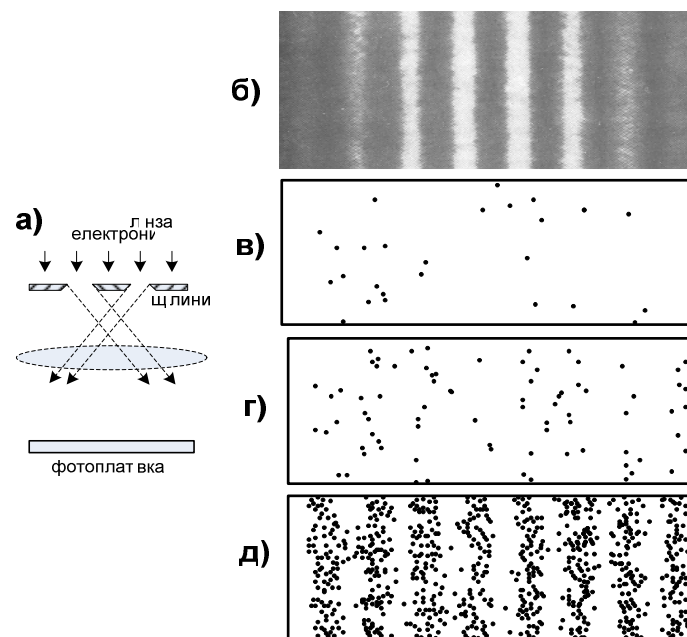


Рис.5.22. Схема дослідів з інтерференції електронів на двох щілинах (а), інтерференційна картина (б)- типова френелівська дифракція, (в, г і д) – моделювання інтерференції залежно від інтенсивності потоку електронів.

шовані щілини. Коли обидві щілини відкриті, спостерігається інтерференційна картина (рис.5.22.а).

Коли відкрита одна щілина, то спостерігається фребелівська дифракція на її краях. При малих інтенсивностях електронного потоку електрони хаотично розподілені у просторі (рис.5.22,в). Збільшення інтенсивності призводить до формування чіткої інтерференційної картини (рис.5.22.г і рис.5.22.д). Всі ці досліди свідчать про те, що електрони і інші **матеріальні частинки мають хвильові властивості з довжиною хвилі де Бройля.**

5.5. Дифракція поодиноких електронів

В 1949 році **А. Біберман , В. Фабрикант та Н. Сушкіним** провели цікаві дослідження **дифракції поодиноких електронів**. Для цього в такому приладі, як у дослідах Томсона з дифракції електронів на полікристалічних плівках, джерело електронів емітувало такий слабкий електронний потік, що крізь металеву фольгу одночасно проходили лише поодинокі електрони. Метою досліджень було встановлення чи спостерігається дифракційна картина при проходженні окремих електронів крізь кристал, тобто чи хвильові властивості притаманні ансамблю частинок, чи вони є властивістю однієї частинки? Це питання має для фізики принципове значення. Виявилось, що окремі електрони хаотично розсіюються і з різними ймовірностями надходять до різних точок екрана. Проте, коли кількість розсіяних електронів зростає, то, як і у випадку інтерференції електронів на двох щілинах (рис.5.22), на екрані утворюється чітка дифракційна картина така, як і у випадку дифракції інтенсивних електронних променів. Усе це свідчить, що *хвильові властивості притаманні не тільки ансамблю частинок, але й індивідуальній частинці. Зараз не викликає сумнівів те, що кожне матеріальне тіло має хвильові властивості з довжиною хвилі, яка визначається формулою де Бройля. Таким чином хвильові властивості є універсальною властивістю всіх частинок, усіх матеріальних тіл і вони притаманні самим тілам.* Зараз можна стверджувати, що хвильові властивості частинок не тільки підтверджені експериментом, але й отримали широке науково-технічне застосування (електронографія, нейтронографія, тощо).

5.6. Визначення довжини хвилі матеріальних частинок із дослідів по дифракції електронів на кристалах

Щойно розглянуті дослідів з дифракції частинок на кристалах дають можливість за допомогою експериментальних значень кутів, при яких спостерігаються максимуми, і якщо відомі значення відстаней між сітковими площинами d , визначити довжину хвилі де Бройля. Для цього потрібно ці значення підставити у формулу де Бройля і обрахувати довжину хвилі.

Величини d визначають двома способами. В першому способі параметр ґратки розраховують, знаючи ρ - густину кристалу, молекулярну вагу M складових частин та число Авогадро N :

$$\left(a_{\text{розрахункове}}\right)^{-3} = \rho N / M \quad (3.37)$$

В другому способі спочатку за допомогою дифракції рентгенівських променів вимірюють параметр ґратки a . Для цього заздалегідь за допомогою дифракційної ґратки при ковзному падінні вимірюють довжину хвилі рентгенівських променів. Проте додатково виникає проблема визначення параметра оптичної ґратки. Він визначається за допомогою оптичної дифракції монохроматичного стандартного джерела з відомою довжиною хвилі - стандарту довжини (наприклад, спектральної лінії Cd, Cs або Kr). Така процедура була виконана і це призвело до того, що змінилась величина числа Авогадро від $6,06 \times 10^{23}$ до $(6.0228 \pm 0.0010) \times 10^{23}$. Ця зміна призвела до зміни багатьох фундаментальних сталих, наприклад, елементарного заряду $e = 4,80324 \pm 0.0010 \times 10^{-10} \text{CGSE}$.

5.7. Електронографія та нейтронографія

Дослідів з дифракції електронів та нейтронів показали, що положення дифракційних максимумів залежить від будови кристала: його сингонії¹⁷ (кристалографічного розподілу кристалів за конфігу-

¹⁷ Сингонії (системи) кристалів-категорії кристалів, котрі відрізняються один від одного макросиметрією і одночасно параметрами ґратки Браве. Всі відмінності зводяться до того, що окрема ромбоєдрична (тригональна) система кристалів часто розглядається як підсистема гексагональної системи. Розрізняють 6 сингоній, а саме: триклинну ($a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$), моноклінну ($a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$), ромбічну ($a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma$), ромбоєдричну ($a = b = c; \alpha = \beta = 90^\circ$,

рацією їхньої елементарної комірки) та параметрів елементарної комірки. За допомогою дифракційної картини можна розв'язувати зворотню задачу визначення будови кристалічної ґратки. За аналогією до рентгенографії ці розділи фізики виділилися в окремі галузі, котрі отримали окремі назви електронографії і нейтронографії. **Всі вони мають спільне те, що використовують дифракцію хвиль: рентгенівських або електронних і нейтронних хвиль де Бройля.** Проте вони відрізняються один від одного взаємодією хвиль з речовиною: рентгенівські промені взаємодіють з електронами, електрони з кулонівським полем екранованого електронами ядра, а нейтрони з полем ядерних сил. Тому нейтрони краще дифрагують на атомних ядрах легких речовин, а електрони і рентгенівські промені на атомах з великими атомними номерами.

Дифракційні методи дослідження речовини дають можливість отримувати такі дані про її структуру:

(1) Чітка дифракційна картина свідчить про кристалічну будову об'єкту.

(2) Напівширина дифракційного рефлексу B залежить від розміру кристала U , довжини хвилі λ та кута θ . Чим більше U , тим менше B , $B = \lambda / U \cos \theta + b$.

(3) Розпад дифракційного кільця на окремі дужки свідчить про збільшення розмірів окремих кристаликів у зразку, що досліджується, бо це зменшує їх кількість і зменшує можливий набір азимутальних кутів розсіювання. В цьому випадку кажуть, що в зразку виникла текстура.

(4) Монокристал, як це вже відомо, дає окремі рефлекси. Така дифракційна картина називається лауеграмою.



ЛАУЕ МАКС ТЕОДОР ФЕЛІКС ФОН (1879-1960)

Німецький фізик-теоретик.

Поступив у Страсбурзький університет, потім вчився в університетах Геттінгена, Мюнхена і Берліна. У 1903 захистив у Берлінському університеті докторську дисертацію, присвячену інтерференції світла в плоскопаралельній пластині; його науковим керівником був М.Планк. В 1905-1909 рр. працював асистентом Планка в Інституті теоретичної фізики в Берліні. Тут він займався полями випромінювання, застосував поняття ентропії до поширення електромагнітного випромінювання. У 1911 перейшов у Мюнхенський університет до А.Зомерфельда. У 1911 опублікував докладну

$\gamma=120^\circ$), тетрагональну ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$), гексагональну ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$), кубічну ($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma$).

монографію, присвячену теорії відносності А.Ейнштейна, яка у той час ще не була загальноновизнаною.

У Мюнхені Лауе зробив головне відкриття свого життя – він теоретично показав, що, якщо рентгенівське випромінювання має електромагнітну природу, то його взаємодія з кристалами повинна бути аналогічна взаємодії видимого світла з дифракційними ґратками.

Вже в квітні 1912 В.Фрідріху та П.Кніппінгу вдалося експериментально одержати дифракційну картину при проходженні пучка рентгенівського випромінювання через кристал мідного купоросу – з тих пір такі дифракційні картини називаються лауєграмами. У 1914 йому була присуджена Нобелівська премія з фізики «за відкриття дифракції рентгенівських променів».

Почесний доктор багатьох університетів світу, член багатьох наукових товариств, у тому числі Американського, Німецького і Французького фізичних товариств, і Віденської академії наук. У 1930 був обраний іноземним членом Академії наук СРСР, а в 1948 – почесним президентом Міжнародного союзу кристалографів.

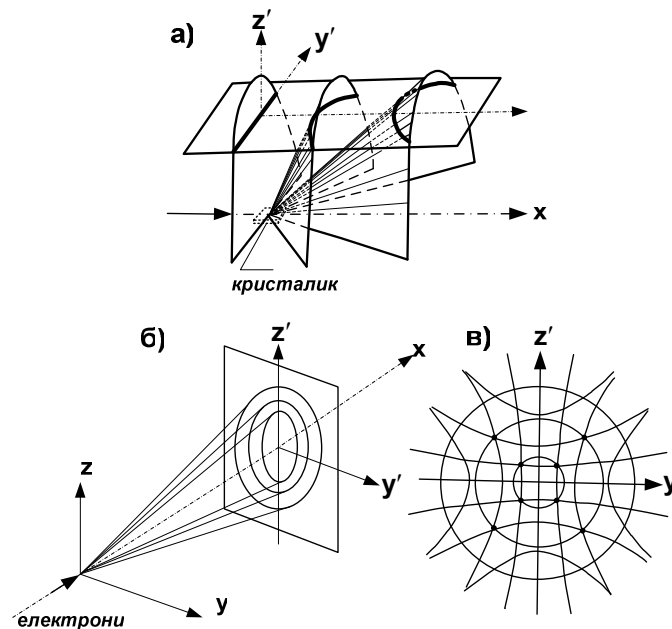


Рис.5.23. Схема формування точкових електронограм.

Для утворення дифракційного максимуму при дифракції на тривимірному кристалі необхідно виконання інтерференційних рівнянь Лауе:

$$a_1 (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n_1 \lambda$$

$$a_2 (\cos \beta_0 - \cos \beta) = n_2 \lambda$$

$$a_3 (\cos \gamma_0 - \cos \gamma) = n_3 \lambda$$

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

$$\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1.$$

При дзеркальному відбитті електронів від грані кристалу, ці формули збігаються з формулою Вульфа – Брегга (5.28).

(5) Знаючи $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ для дифракційних рефлексів або r_1, r_2, r_3, \dots – радіуси дифракційних кілець на дебаєграмах або положення рефлексів на лауєграмах можна знайти набір відстаней між сітковими площинами d_1, d_2, d_3, \dots для даного зразка кристала. Далі

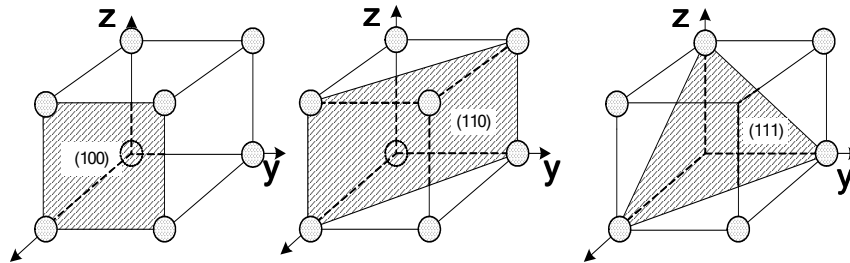


Рис.3.24.

розв'язується геометрична задача для кожної сингонії окремо. Розв'язок порівнюється з результатами вимірювання величин d_i .

Розглянемо найпростіший приклад кубічної ґратки. Для неї відстані між сітковими площинами $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$. Згідно (5.34) раді-

уси дифракційних кілець обернено пропорційні d . Скориставшись виразом для d , можна показати, що $r_1^2 : r_2^2 : r_3^2 \dots = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) :$

$(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : \dots$. Тому починаємо перебирати можливі індекси Міл-

лера для кожного різновиду кришталевих кубічних ґраток. Для **простої кубічної ґратки** переборка індексів Міллера дає:

$r_1^2 : r_2^2 : r_3^2 : \dots = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : (\dots) : 8 : 9 : 10 : 11 : 12 : 13 : 14 : (\dots) : 16 : 17 \dots$

і далі. Відсутні рефлекси з числами 7, 15.

Для **об'ємноцентрованої ґратки** квадрати радіусів дифракційних рефлексів відносяться як парні числа: $r_1^2 : r_2^2 : r_3^2 : \dots = 2 : 4 : 6 : 8 : \dots$

Для **гранецентрованої кубічної ґратки**:

$r_1^2 : r_2^2 : r_3^2 : \dots = 3 : 4 : 8 : 11 : 12 : \dots$

Для **кубічної типу алмаза**: $r_1^2 : r_2^2 : r_3^2 : \dots = 3 : 8 : 9 : 10 : 11 : 16 \dots$

$d_1^2 : d_2^2 : \dots : d_4^2 : \dots = 3 : 8 : 11 : 16 : \dots$

Звичайно, що розшифровка електронogram від кристалів інших сингоній є більш складною задачею.

(6) На **аморфних речовинах** не спостерігається чітких дифракційних картин. Проте **діаметри дифракційних гало дають можливість оцінити параметри ближнього порядку в цих речовинах.**

(7) При малих енергіях електронів $E = eV < 100 \text{ eV}$ електрони мають малу глибину проникнення в тверде тіло. Тому **дифракція повільних електронів дає можливість досліджувати структуру приповерхневих шарів твердого тіла або навіть будову самої його поверхні.** Метод дифракції повільних електронів (ДПЕ) у сучасній модифікованій формі був запропонований Джермером і професором Київського університету **Д.О. Городецьким**¹⁹ разом з його учнем **О.М. Корневим**. Зараз цей метод став одним з найбільш поширених методів дослідження поверхні твердого тіла.

5.8. Висновки

- 1. Електромагнітні хвилі мають не тільки хвильові, але й корпускулярні властивості, про що свідчать: закони теплового випромінювання (кванти Макса Планка $h\nu = \hbar\omega$), закони фотоефекту (формула Ейнштейна $(mv_e^2/2 = \hbar\omega - e\phi)$), короткохвильова границя суцільного рентгенівського спектра ($\nu_{\max} = eV/h$), імпульс фотона ($\vec{p} = \hbar\vec{\omega}/c$), ефект Комтона ($\Delta\lambda = 2(h/m_0c)\sin^2(\phi/2)$).**
- 2. Експериментальні дані показали, що електрони й інші корпускули, як і електромагнітні хвилі, мають як корпускулярні, так і хвильові властивості. Вони інтерферують, дифрагують тощо.**

¹⁹ Городецький Дмитро Олексійович – заслужений професор радіофізичного факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка, зав. каф. електрофізики. Незалежно від Джермера разом зі своїм учнем Корневим Олександром Макаровичем винайшов і впровадив у широку практику проекційний прилад для дифракції повільних електронів, зробив значний внесок в дослідження структури поверхні твердих тіл.

3. *Луї де Бройль сформулював революційну гіпотезу, що кожне матеріальне тіло має хвильові властивості, довжина хвилі яких є $\lambda = h/p$.*
4. *Гіпотеза де Бройля знайшла експериментальне обґрунтування в дослідях з дифракції і інтерференції електронів, нейтронів, протонів, атомів, молекул. Було показано, що формула де Бройля дає змогу кількісно пояснити результати чисельних дослідів по дифракції та інтерференції частинок.*
5. *З'ясувалось, що хвильові властивості притаманні індивідуальним частинкам, а не їх ансамблям, бо зменшення інтенсивності променя ($I \rightarrow 0$), що розсіюється, не викликає змін їхнього розподілу в інтерференційній та дифракційних картинах цих явищ.*
6. *Досліди з дифракції дозволяють вимірювати довжину хвилі де Бройля. Точні виміри довжини хвилі де Бройля призвели до необхідності внесення коректив у значення фундаментальних констант числа Авагадро, елементарного заряду електрона та інших фундаментальних сталих.*
7. *Дифракція електронів та нейтронів знайшла практичне застосування для дослідження структури (кристалічної будови) твердих тіл. Виникли два нових розділи структурного аналізу : електронографія і нейтронографія, які доповнили існуючу до цього часу рентгенографію.*

5.9. Контрольні запитання та вправи

1. Чим визначається числове значення граничної частоти фотоефекту?
2. Чи можна використовувати хвильові уявлення для пояснення фотоефекту?
3. Чому максимальна енергія фотоелектронів не залежить від інтенсивності світлового потоку?
4. Чим визначається числове значення граничної частоти суцільного спектра рентгенівських променів?
5. Знайдіть швидкість електронів v на антикатоді рентгенівської трубки, якщо мінімальна довжина хвилі суцільного рентгенівського спектра $\lambda_{min} = 0,001 \text{ нм}$. Яка при цьому мусить бути напруга, що прискорює електрони?

6. Чому ефект Комптона спостерігається лише в дослідах із рентгеновськими променями й чому γ -кванти не створюють потоку розсіяних променів без зсуву $\Delta\lambda=0$?
7. Яке значення для розвитку фізики мало відкриття ефекту Комптона?
8. Яку енергію має електрон віддачі при розсіянні кванта з енергією, що відповідає довжині хвилі $\lambda=0,05\text{нм}$ на кут $\varphi=90^\circ$?
9. Чи поляризовані рентгеновські промені? Як це перевірити?
10. Фотон з енергією кванта 255 кеВ після лобового зіткнення з вільним електроном, що знаходиться в спокої, відхилився на кут $\beta=\pi$. Яке відношення його швидкості до швидкості світла після удару?
11. При комтонівському розсіянні кванта на вільному електроні, що знаходиться в стані спокою, утворився електрон віддачі з кінетичною енергією E'_e . Знайти енергію кванта після розсіювання, якщо довжина його хвилі при цьому збільшилась в 1,2 рази?
12. У чому полягає оптико-механічна аналогія, і чи має вона практичне застосування?
13. Чим визначається енергія електрона, при якій спостерігається ефект Рамзауера?
14. Виміряна довжина хвилі де Бройля виявилась в 2 рази меншою, ніж обчислена за допомогою формули де Бройля $\lambda=h/m_0v=(150/V)^{1/2}$. З'ясуйте причину розбіжності, і знайдіть при якому значенні різниці потенціалів V , що прискорює електрони, проводилось вимірювання? *Вказівка.* Урахуйте релятивістську залежність $m(v)$. Для цього скористайтесь тим, що кінетична енергія електронів, котра рівна $E_k=eV=mc^2-m_0c^2=m_0c^2/(1-\beta^2)^{1/2}-m_0c^2$, і визначте звідси β .
15. Запишіть вираз для кінетичної енергії електрона через його довжину хвилі де Бройля.
16. Знайдіть наскільки зміняться кути, при яких спостерігаються дифракційні максимуми в дослідах із дифракції повільних електронів у випадку $\alpha=\beta=60^\circ$, якщо внутрішній потенціал $W=12\text{еВ}$?
17. Довжина шляху електронів в електронографі $L=1,5\text{м}$. Знайти радіуси дифракційних кілець у дослідах Томсона для кубічного кристалу NaCl , у якого $a=5,627\text{А}$ при енергії електронів $V=0,5\text{МеВ}$?
18. Яка періодичність появи дифракційних рефлексів у дослідах із дифракції повільних електронів при вивченні грані кристала гексагональної сингонії?
19. Як за допомогою дослідів із дифракції електронів таких, як досліди Томсона, відрізнити об'ємноцентровану ґратку від кубічної ґратки типу алмаза?

20. Довжина хвилі рентгенівських променів, що визначалась за допомогою каліброваної ґратки, становить $0,709\text{Å}$. Ці промені падають на кристал NaCl із густиною речовини в ньому $2165\text{кг}\times\text{см}^{-3}$ і у відбитому промені першого порядку інтерференції від кубічних площин (проміжків d_0) спостерігалось при $\theta=7,27^\circ$. Обчисліть на основі цих даних число Авагадро.
21. Як за дифракційною картиною якісно відрізнити аморфну речовину від кристалічної і які зміни відбуваються, якщо під час спостереження за дифракційною картиною відбувається збільшення розмірів окремих кристаликів?
22. Укажіть необхідні умови для спостереження дифракції протонів на поверхні кубічних кристалів Cu $a=3,608\text{Å}$.
23. Корпускулярно-хвильовий дуалізм притаманний ансамблю, чи окремим мікрооб'єктам? Які експерименти треба для цього згадати?
24. До яких висновків можна дійти, якщо взяти до уваги, що електрони віддачі утворюються при розсіюванні квантів майже миттєво?

Тестові завдання

1. ЧОМУ ДОРІВНЮЄ а) ФАЗОВА, б) ГРУПОВА ШВИДКІСТЬ ХВИЛЬ де БРОЙЛЯ ЕЛЕКТРОНА, ЩО РУХАЄТЬСЯ ЗІ ШВИДКІСТЮ V ?

- 1) v ;
- 2) $v/2$;
- 3) c/v ;
- 4) c^2/v .

2. ЧИ МАЮТЬ ДИСПЕРСІЮ ХВИЛІ де БРОЙЛЯ У ВАКУУМІ?

- 1) так;
- 2) ні.

3. ЯКЩО ОДИН ЕЛЕКТРОН ДИФРАГУЄ НА ЩІЛИНІ ШИРИНОЮ b , ТО ЯКИЙ РОЗПОДІЛ ІМОВІРНОСТІ ПОПАДАННЯ ЕЛЕКТРОНА НА ЕКРАН НА ВІДСТАНІ l ВІД ЩІЛИНИ?

- 1) Пуасона;
- 2) Гауса;
- 3) $(\sin x/x)^2$, де x пропорційно b/l ;

4. ЧИ МОЖЛИВО РЕАЛЬНО СПОСТЕРІГАТИ ДИФРАКЦІЮ ЕЛЕКТРОНІВ З ЕНЕРГІЄЮ 150 eV НА ОДНІЙ ЩІЛИНІ?

- 1) так;
- 2) ні.

5. ПРИ ЯКИХ ДОВЖИНАХ λ_d НЕЙТРОНИ МОЖУТЬ ПРОЙТИ КРІЗЬ ГРАФІТОВИЙ СТРИЖЕНЬ БЕЗ РОЗСІЮВАННЯ (ТОБТО БЕЗ ДИФРАКЦІЇ)?

- 1) коли $\lambda_d < d$;
- 2) коли $\lambda_d \sim d$;
- 3) коли $\lambda_d > d$;
- 4) коли $\lambda_d \sim 2d$.

Де d — стала ґратки графіту.

6. ЯКА ПОСЛІДОВНІСТЬ ЗМІНИ ДИФРАКЦІЙНОЇ КАРТИНИ ПРИ ПЕРЕТВОРЕННІ ПЛІВКИ АМОРФНОЇ РЕЧОВИНИ В МОНОКРИСТАЛІЧНУ?

- 1) дифракційна картина не спостерігається;
- 2) спостерігається декілька кілець;
- 3) спостерігаються окремі рефлекси;
- 4) спостерігається система кілець;
- 5) спостерігається чітка лауеграма.

7. ЯКИЙ ІЗ МЕТОДІВ ДОЦІЛЬНІШЕ ЗАСТОСОВУВАТИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОТОПІЧНОЇ СТРУКТУРИ РЕЧОВИНИ?

- 1) електронографію;
- 2) рентгенографію;
- 3) нейтронографію.

8. ЯКИЙ ІЗ МЕТОДІВ КРАЩЕ ЗАСТОСОВУВАТИ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ, ЯКЩО ДОВЖИНА ХВИЛІ ФОТОНА, ЕЛЕКТРОНА, НЕЙТРОНА ДОРІВНЮЄ 1\AA ?

- 1) електронोगрафію;
- 2) рентгенографію;
- 3) нейтронографію.

9. ЯКИЙ ПАРАМЕТР МЕТАЛУ МОЖНА ВИЗНАЧИТИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ДИФРАКЦІЇ ЕЛЕКТРОНІВ?

- 1) сталу ґратки;
- 2) міжплощинну відстань;
- 3) роботу виходу;
- 4) внутрішній потенціал металу;
- 5) тип ґратки Браве.

10. ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП МАЄ АПЕРТУРУ $A = 10^{-4}$, ОПТИЧНИЙ МІКРОСКОП — $A \cong 1$. ПРИ ЯКІЙ ПРИСКОРЮЮЧІЙ НАПРУЗІ РОЗДІЛЬНА ЗДАТНІСТЬ ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА БУДЕ ДОРІВНЮВАТИ РОЗДІЛЬНІЙ ЗДАТНОСТІ ОПТИЧНОГО?

- 1) 1 keV ;
- 2) 450 eV ;
- 3) 600 eV .

Тестові завдання на ефект Комптона.

1. В ЯКОМУ ДІАПАЗОНІ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ХВИЛЬ МОЖЕ СПОСТЕРІГАТИСЯ ЕФЕКТ КОМПТОНА?

- 1) видимому;
- 2) ультрафіолетовому;
- 3) рентгенівському;
- 4) гама.

2. В ЯКИХ ВИПАДКАХ СПОСТЕРІГАЄТЬСЯ ЕФЕКТ КОМПТОНА?

- 1) коли енергія падаючого фотона незначно більше енергії іонізації атома;
- 2) коли енергія падаючого фотона значно більше енергії іонізації атома;
- 3) якщо енергія падаючого фотона більше в декілька раз енергії спокою електрона.

3. ДО ЯКОГО ТИПУ НАЛЕЖИТЬ РОЗСІЯННЯ КОМПТОНА?

- 1) пружне;
- 2) непружне;
- 3) когерентне;
- 4) некогерентне.

4. ДО ЯКОГО ТИПУ НАЛЕЖИТЬ КОМПТОНІВСЬКЕ РОЗСІЯННЯ?

- 1) розсіяння Релея;
- 2) розсіяння Томсона;
- 3) розсіяння на вільних електронах;
- 4) розсіяння на зв'язаних електронах.

5. ЯКИЙ ВИД МАЄ ІНДИКАТРИСА КОМПТОНІВСЬКОГО РОЗСІЯННЯ?

- 1) ізотропна;
- 2) асиметрична.

6. ЯКІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИТАМАННІ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОМУ ПОПЕРЕЧНИКУ РОЗСІЯННЯ?

- 1) зменшується немонотонно з ростом енергії і дорівнює нулю при $E = 100mc^2$;
- 2) визначається формулою Томсона;
- 3) визначається формулою Резерфорда;
- 4) залежить від кута розсіяння фотонів;
- 5) залежить від довжини хвилі падаючого фотона;
- 6) залежить від заряду ядра
- 7) визначається за формулою Клейна-Нішини

7. ВКАЖІТЬ ВІРНІ ОСОБЛИВОСТІ КОМПТОНІВСЬКОГО РОЗСІЯННЯ.

- 1) при розсіянні спостерігається зміщена компонента в стоксову область;
- 2) може спостерігатись незміщена компонента;
- 3) спостерігаються електрони віддачі з ізотропним розподілом;
- 4) спостерігаються електрони віддачі при кутах віддачі менше 90° ;
- 5) між кутами розсіяння фотона і віддачі електрона існує жорстке співвідношення;
- 6) енергія комптон-електронів більше ніж фотоелектронів.

8. ВІД ЯКИХ ФАКТОРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ВЕЛИЧИНА ЗМІЩЕННЯ СТОКСОВОЇ КОМПОНЕНТИ?

- 1) величина зміщення залежить від порядкового номеру хімічного елемента;
- 2) величина зміщення залежить від енергії падаючого фотона зміщення;
- 3) величина зміщення залежить від кута розсіяння;
- 4) максимальна величина зміщення довжини хвилі дорівнює комптонівській довжині електрона;

9. ВІД ЯКИХ ФАКТОРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ІНТЕНСИВНІСТЬ СТОКСОВОЇ КОМПОНЕНТИ?

- 1) інтенсивність зміщеної компоненти зменшується зі збільшенням маси атома;
- 2) інтенсивність зміщеної компоненти зростає зі збільшенням кута розсіяння;
- 3) інтенсивність зміщеної компоненти залежить від довжини хвилі падаючого фотона;
- 4) інтенсивність зміщеної компоненти залежить від Z ядра.

10. ЯКЕ ВІДНОШЕННЯ КЛАСИЧНОГО РАДІУСА І КОМПТОНІВСЬКОЇ ДОВЖИНИ ЕЛЕКТРОНА?

- 1) заряду електрона;
- 2) сталій тонкої структури;

- 3) $1/137$;
- 4) швидкості світла.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов.- М.: Высш. Шк. ,1989. - 489. (главы 1 и 2 , §1-10).
2. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. Пособие, часть 1, Атомная физика. М.: - Наука, Гл.ред. физ. Мат. Лит. - 1986. -416. (главы 1 и 3, §1-1 и 17-20).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Голлов. Из-во, -1984. -271. (главы 1, 2 и 3, §1.1 - 3.2).
4. Шпольский Э.В. Атомная физика том 1 - М.: Из-во «Наука», - 1974, -575. (§1 - 7, 11 - 22, 139 - 145).
5. Гайда Р.П. Атомна фізика, Львів.: -1965, - 356. (§1 - 16, 54, 58).

Глава 6. ХВИЛЬОВА ФУНКЦІЯ ЕЛЕКТРОНІВ ТА ЇЇ ФІЗИЧНИЙ ЗМІСТ

*«Без участі уяви всі наші відомості
про природу обмежилися би класи-
фікацією фактів»*

Джон Тіндаль - англійський фізик

6.1. Хвильова функція плоскої хвилі де Бройля. 6.2. Хвильовий пакет, як модель частинки та її недосконалість. 6.3. Фізичний зміст хвильової функції. 6.4. Співвідношення невизначеностей. 6.5. Висновки. 6.6. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

6.1. Хвильова функція плоскої хвилі де Бройля

Луї де Бройль допустив, що з частинкою, яка рухається у вільному просторі з постійною швидкістю v , зв'язана плоска хвиля з довжиною $\lambda = h/p$:

$$\psi = \psi_0 \exp \left\{ -i \left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right\}, \quad (6.1)$$

де ω - частота, t - час, \vec{r} - радіус вектора, що визначає координати частинки, $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}$ - хвильовий вектор хвилі де Бройля.

Функція ψ називається *плоскою хвилею де Бройля*, ψ_0 - її амплітуда, а $(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ - фаза. Для плоскої хвилі де Бройля використовують і

комплексно спряжену фазу $\exp \left\{ i \left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right\}$. Як буде далі показа-

но, в квантовій механіці ці два вирази для фази можна використовувати тому, що фізичний зміст має лише модуль хвильової функції.

Запишемо вираз для фази хвильової функції вільного електрона з урахуванням відомих співвідношень де Бройля (5.23)

$$E = \hbar \omega \text{ і } p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}$$

$$\omega t - \frac{k}{r} = \frac{Et - pr}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} \left(t - \frac{hr}{\hbar \omega \lambda} \right) = \frac{E}{\hbar} \left(t - \frac{r}{v_{\Phi}} \right). \quad (6.2)$$

За допомогою (6.2) проаналізуємо фазову та групову швидкості хвильової функції плоскої хвилі де Бройля.

Фазова швидкість хвилі визначається із умови $\omega t - kr = \text{Const}$

$$\omega - k \frac{dr}{dt} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{dr}{dt} = v_{\Phi} = \frac{\omega}{k}. \quad (6.3)$$

Вона виявляється більшою швидкості світла

$$\frac{dr}{dt} = v_{\Phi} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar \omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{v^2}{c} > c.$$

Це не дивно, бо фазова швидкість не переносить сигнал, і тому є величиною, що принципово не спостерігається.

Групова швидкість плоскої хвилі де Бройля залежить від дисперсії – залежності $\omega(k)$

$$v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp}. \quad (6.4)$$

Скористаємося релятивістським виразом для енергії

$$E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4 \quad (6.5)$$

тоді

$$\frac{2EdE}{dp} = c^2 2p. \quad (6.5^*)$$

Визначимо dE/dp із (6.5*) і підставимо в формулу (6.4) для $v_{\text{гр}}$

$$v_{\text{гр}} = \frac{c^2 p}{E} = \frac{c^2 p}{mc^2} = \frac{mv}{m} = v. \quad (6.6)$$

Групова швидкість плоскої хвилі де Бройля ($v_{\text{гр}}$) дорівнює швидкості частинки (електрона) v у вільному просторі. Добуток фазової та групової швидкостей інваріант, бо

$$v_{\Phi} v_{\text{гр}} = \frac{c^2 v}{v} = c^2 = \text{Const}.$$

6.2. Хвильовий пакет, як модель частинки та її недосконалість

Однією з перших моделей частинки була модель хвильового пакета. Хвильовий пакет - це суперпозиція плоских хвиль де Бройля. Плоскі хвилі лінійні, тому до них можна застосувати принцип супер-

позиції. Для спрощення припустимо, що їхня амплітуда не залежить від k - хвильового вектора ($a \neq f(k)$). Тоді хвильовий пакет матиме вигляд:

$$u(x, t) = a \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \exp\{-i(\omega t - kx)\} dk. \quad (6.7)$$

Розвинемо дисперсійне співвідношення хвилі де Бройля¹ $\omega(k)$ у ряд Тейлора

$$\omega(k) = \omega_0 + \omega'_0(k - k_0) + \dots, \quad (6.8)$$

де введені такі позначення: $\omega_0 = \omega(k=k_0)$ і $\omega'_0 = d\omega/dk$ при $k = k_0$. З урахуванням виразу (6.8) формула для фази хвилі де Бройля набуває вигляду

$$\omega t - kx = \omega_0 t + \omega'_0(k - k_0)t - kx + k_0x - k_0x = (\omega_0 t - k_0x) + (\omega'_0 t - x)(k - k_0). \quad (6.9)$$

Підставивши вираз (6.9) у формулу для хвильового пакета (6.7) і здійснивши інтегрування, отримаємо такий вираз для хвильового пакета:

$$\begin{aligned} u(x, t) &= a \exp\{-i(\omega_0 t - k_0x)\} \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \exp\{-i(k - k_0)(\omega'_0 t - x)\} dk = \\ &= 2a\Delta k \frac{\text{Sin}\xi}{\xi} \exp\{-i(\omega_0 t - k_0x)\} = B \exp\{-i(\omega_0 t - k_0x)\} \end{aligned} \quad (6.10)$$

Тут $\xi = (\omega'_0 t - x)\Delta k$, $\Delta k = k - k_0$, а B - амплітуда пакета

$$B = 2a\Delta k (\sin\xi/\xi). \quad (6.11)$$

Проаналізуємо вираз для хвильового пакета (6.11) і знайдемо: його фазову та групову швидкості, просторову локалізацію та протяжність у часі.

Фазова швидкість пакета знаходиться із умови сталої фази $d/dt (\omega_0 t - k_0x) = \text{Const}$

$$v_{\text{фаз}} = \omega_0/k_0. \quad (6.12)$$

Вона, як і для плоскої хвилі де Бройля, більша за швидкість світла $v_{\text{фаз}} = c^2/v > c$.

¹ Дисперсія має місце навіть у вакуумі. Дійсно $E^2 = c^2p^2 + m_0^2c^4$, тоді $\hbar^2\omega^2 = c^2\hbar^2k^2 + m_0^2c^4$; $\omega \frac{d\omega}{dk} = c^2k$; $\frac{d\omega}{dk} = \frac{c^2k}{\omega} = \frac{c^2\hbar k}{E} = \frac{c^2p}{\sqrt{c^2p^2 + m_0^2c^4}} = \frac{c^2k}{\sqrt{c^2k^2 + m_0^2c^4\hbar^{-2}}}$.

Групова швидкість визначається із умови сталої амплітуди пакета $\xi = \text{Const}$:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= \frac{d}{dt}(\omega'_0 t - x)\Delta k = \omega'_0 \Delta k - \frac{dx}{dt} \Delta k = 0; \\ v_{\text{гp}} &= \frac{dx}{dt} = \omega'_0 = \frac{d\omega}{dk_{|k=k_0}} = \frac{dE}{dp} = \frac{c^2 p}{E} = \frac{c^2 m v}{m c^2} = v, \end{aligned} \quad (6.13)$$

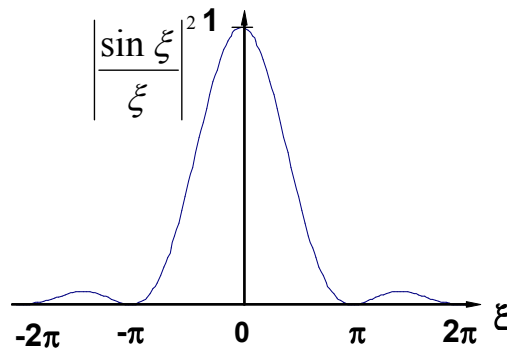


Рис. 6.1. Хвильовий пакет.

тобто *групова швидкість збігається зі швидкістю частинки*.

Просторова локалізація хвильового пакета характеризується, згідно з (6.11), координатами, при яких його амплітуда $B \neq 0$. На рис. 6.1 наведена залежність $B^2(\xi)/B_{\text{max}}^2 = |\sin \xi / \xi|^2$, де $B_{\text{max}} = 2a\Delta k$. Видно, що у першому наближенні протяжність пакета можна характеризувати відстанню $\Delta \xi$ між двома першими мінімумами $-\pi \leq \xi \leq \pi$. Зафіксуємо тепер $t = \text{Const}$ і знайдемо $\Delta \xi$.

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} \xi &= +\pi = (\omega'_0 t - x_1) \Delta k \\ \xi &= -\pi = (\omega'_0 t - x_2) \Delta k \end{aligned} \right\} \\ \Delta \xi &= (\xi_1 - \xi_2) = 2\pi = (x_2 - x_1) \Delta k \\ \Delta x \Delta k &\geq 2\pi. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Помножимо ліву та праву частини нерівності (6.16) на $\hbar = h/2\pi$

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar \quad (6.15)$$

Співвідношення (6.15) має місце для довільних лінійних процесів. **Воно вказує, що для створення локалізованого у просторі пакета**

з малим інтервалом просторової локалізації Δx необхідно, щоб $\Delta p \geq \hbar/\Delta x$. Таким **чином**, чим точніше хвильовий пакет, локалізований у просторі, тим більший набір плоских хвиль де Бройля потрібно використати з різними значеннями імпульсів **p** або з різними довжинами хвиль де Бройля **λ** для того, щоб його утворити.

Щоб знайти **протяжність пакета в часі**, зафіксуємо координату точки спостереження $x = \text{Const}$ і виберемо два різних значення часу t_1 і t_2

$$\left. \begin{aligned} \xi &= +\pi = (\omega'_0 t_1 - x) \Delta k \\ \xi &= -\pi = (\omega'_0 t_2 - x) \Delta k \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta \xi = (\xi_1 - \xi_2) = 2\pi = \omega'_0 \Delta k (t_2 - t_1) = \Delta \omega \Delta t$$

Помножимо ліву та праву частини виразу (6.16) на $\hbar = h/2\pi$, тоді

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar. \quad (6.16)$$

Чим коротше проміжок часу Δt між двома послідовними вимірами, тим більша невизначеність енергії.

На перший погляд складається таке враження, що хвильовий пакет із плоских хвиль де Бройля, може бути моделлю матеріальних частинок. Але така точка зору не підтверджується експериментом. Дійсно, коли у виразі для дисперсії $\omega(k)$ обмежитись не тільки першим членом ω'_0 ряду Тейлора, а використати і другий член ряду

$$\omega''_0 = d^2 \omega / dk^2 \Big|_{k=k_0}, \text{ то хвильовий пакет починає розпливатися. Нестійкість хвильового пакету суперечить експериментальним фактам.}$$

Спробуємо оцінити час розпливання пакета. Для цього в формулі (6.9) врахуємо другий член ряду Тейлора

$$\omega(k) = \omega_0 + \omega'_0 \Delta k + \frac{1}{2} \omega''_0 \Delta k^2 + \dots \quad (6.17)$$

Підставимо $\omega(k)$ із (6.17) у формулу для фази (6.9), тоді

$$\begin{aligned} \omega t - kx &= \omega'_0 t \Delta k + \omega_0 t + \frac{1}{2} \omega''_0 t \Delta k^2 - kx + k_0 x - k_0 x = \\ &= (\omega_0 t - k_0 x) + (\omega'_0 t - x) \Delta k + \frac{1}{2} \omega''_0 t \Delta k^2. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Якщо у формулі для пакета (6.8) використати вираз (6.18), то під інтегралом з'явиться експонента з показником $\omega_0'' \Delta k^2 / 2$. Коли цей показник стає за порядком величини сумірним з 2π , то лінійне розвинення (6.9) у ряд, що використовується при визначенні $\sin \xi$, втрачає свій зміст. Таким чином, хвильовий пакет за проміжок часу $\Delta t = 0$ розпливається

$$\omega_0'' \Delta t (\Delta k)^2 \sim 2\pi \quad . \quad (6.19)$$

Комбінуючи (6.14) і (6.19), маємо

$$\Delta t \propto \frac{2\pi}{(\Delta k)^2 \cdot \omega_0''} = \frac{\Delta x^2}{2\pi \omega_0''} \quad (6.20)$$

Коли $v < c$, $d^2\omega/dk^2 = \hbar d^2E/dp^2 = \hbar/m_0$,² остаточно отримаємо

$$\Delta t \leq m_0 (\Delta x)^2 / \hbar. \quad (6.21)$$

Оцінимо величини Δt для різних частинок. Фотон має нульову масу ($m_0 = 0$), тому $E = pc$ і $\omega = kc$, $d\omega/dk = c$; $d^2\omega/dk^2 = 0$. Це означає, що час розпливання фотона $\Delta t \rightarrow \infty$, тобто фотон стійкий, як це й спостерігається експериментально.

Для тіла з масою $m = 1$ г (дробинка) $\Delta t \sim (10^{-4})^2 / (6 \times 10^{-27}) = 10^{18}$ с = 10^9 років, тобто макроскопічні тіла стійкі.

Але елементарні частинки з малою масою спокою та малими розмірами, наприклад, електрони, у яких $m_0 = 9,08 \times 10^{-28}$ г і $\Delta x \sim r_e \sim 10^{-12}$ с, мають дуже малий час розпливання $\Delta t < 9 \times 10^{-28} \times ((10^{-12})^2 / 6) \times 10^{-27} = 10^{-25}$ с, тобто електрони не стійкі, що суперечить експерименту.

Розглянуті приклади дозволяють нам дійти висновку, що час розпливання пакета із плоских хвиль де Бройля для елементарних частинок, наприклад електронів, дуже малий, що суперечить експериментальним фактам стабільності частинок. Це примушує відмовитись від моделі частинок у вигляді хвильового пакета.

$$^2 \frac{d^2 E}{dp^2} = \frac{d^2 (c^2 p^2 + m_0^2 c^4)^{1/2}}{dp^2} = \frac{c^2}{E} \left(\frac{m_0^2 c^2}{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \right) = \frac{1}{m_0} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{3/2} \approx \frac{1}{m_0}$$

6.3. Фізичний зміст хвильової функції

«Ми звільняємо сили від їх класичного обов'язку - безпосередньо визначати рух – і накладаємо на них нові обов'язки – визначати ймовірність станів»

Макс Борн

Дифракційні досліди Бібермана, Сушкина та Фабриканта, а також досліди з інтерференції частинок інших авторів показали, що хвильові властивості частинок притаманні окремим частинкам, а не їхньому ансамблю. Виявилось також, що кожна частинка взаємодіє зі всією дифракційною ґраткою і в той же час реєструється детектором, як окрема частинка. При повторенні досліду електрон буде зареєстрований іншим детектором. Усе це дає підстави для того, щоб для інтерпретації елементарних взаємодій застосовувати статистичну інтерпретацію. Вперше *статистичну інтерпретацію хвильової функції запропонував* лауреат Нобелівської премії німецький фізик **Макс Борн** у 1926 році.



БОРН МАКС (1882-1970)

Німецький фізик.

У 1904 поступив до Геттингенського університету, де його професорами були прославлені математики Д.Гільберт, Ф.Клейн та Г.Мінковський. У 1905 став асистентом Гільберта, у 1907 захистив дисертацію, присвячену теорії стійкості пружних тіл. У 1907 Борн відвідував лекції Дж.Дж.Томсона в Кембридзі. Поєднавши ідеї Ейнштейна з математичним підходом Мінковського, створив спрощений метод обчислення маси електрона. У 1915 Борн став асистентом-професором теоретичної фізики М.Планка в Берлінському університеті. У цей час почалася його багаторічна дружба з Ейнштейном, з яким крім фізики його поєднувала любов до музики – вони складали цілком професійний дует, у якому партію скрипки виконував Ейнштейн, а партію фортепіано – Борн.

У 1919 став професором фізики та директором Інституту теоретичної фізики у Франкфуртському університеті. У 1926 Борн зі своїм асистентом В.Гейзенбергом та студентом П.Йорданом розробив математичне обґрунтування квантової механіки, а потім йому вдалося дати статистичну інтерпретацію хвильової функції, введені Е.Шедінгером. Розробив метод розв'язування квантомеханічних задач про зіткнення частинок (борнівське наближення), який виявився вкрай важливим для фізики високих енергій; ввів (разом з Н.Вінером) поняття оператора в квантовій механіці. У 1927р розробив (разом із Р.Оппенгеймером) теорію будови двохатомних молекул.

Борн був нагороджений медаллю Макса Планка Німецького фізичного товариства (1948), медаллю Хьюза Лондонського королівського суспільства та ін.; він був членом

багатьох наукових товариств і академій. Лауреат Нобелівської премії 1954р. з фізики «за фундаментальні дослідження з квантової механіки, особливо за його статистичну інтерпретацію хвильової функції».

У 1955р. Борн і ще 15 Нобелівських лауреатів виступили із заявою про відповідальність вчених у зв'язку з дослідженнями в області створення зброї масового знищення, і що засуджують подальшу розробку і використання ядерної зброї.

*Він висловив гіпотезу, що хвильова функція є принципово комплексною, яка не спостерігається. Це означає, що **фізичний зміст має лише квадрат хвильової функції, яка є густиною ймовірності знайти частинку в даній точці простору.***

Коли відома хвильова функція $\psi(r,t)$, то ймовірність знайти частинку в елементі об'єму $d^3r = dx dy dz$ дорівнює

$$|\psi^*(r,t)\psi(r,t)|d^3r. \quad (6.22)$$

Частинка у вільному від полів просторі є плоскою хвилею де Бройля $\psi = \psi_0 \exp\left\{-i\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right\}$, тому густина ймовірності знайти її у точці r

є сталою величиною $|\psi^*\psi| = |\psi_0^*\psi_0| = Const$, бо ця хвиля не локалізована - розмазана по всьому вільному простору.

Для хвильових функцій виконується **принцип суперпозиції** - один із найбільш важливих принципів квантової механіки. Він полягає в тому, що якщо частинка може знаходитись в стані з хвильовою функцією ψ_1 або в стані з хвильовою функцією ψ_2 , то вона може також знаходитись і в стані, котрий описується лінійною комбінацією цих хвильових функцій

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2, \quad (6.24)$$

де C_1 та C_2 - довільні комплексні числа, які визначають долю (внесок) амплітуд та фаз станів 1 і 2, що входять до хвильової функції складного стану ψ .

Розглянемо приклад дифракції електронів на двох щілинах (рис.6.2), як і раніше у розділі 5.4. Нехай для спрощення задачі хвильові функції електронів, що пройшли крізь першу та другу щілини, мають вигляд плоских хвиль де Бройля з різними фазами

$$\psi_{1,2} = \exp\{-i(\omega t - kx - \delta_{1,2})\}, \quad (6.25)$$

де δ_1 і δ_2 - різниця фаз при проходженні електроном першої або другої щілини. За принципом суперпозиції хвильова функція змішаного стану має вигляд

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 = \exp\{-i(\omega t - kx - \delta_1)\} + \exp\{-i(\omega t - kx - \delta_2)\},$$

а густина ймовірності знайти електрон у цьому стані є квадратом модуля цієї хвильової функції:

$$\begin{aligned} |\psi^* \psi| &= |(\psi_1^* + \psi_2^*)(\psi_1 + \psi_2)| = \left| 2 + \exp\{-i(\delta_2 - \delta_1)\} + \exp\{i(\delta_2 - \delta_1)\} \right| = \\ &= 2 \left[1 + \cos(\delta_2 - \delta_1) \right] = \cos^2 \left(\frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \right) = \cos^2 \left(\frac{\Delta\delta}{2} \right), \end{aligned} \quad (6.26)$$

де $\Delta\delta = \delta_2 - \delta_1 = f(x)$. Вона залежить від координат точки спостереження x . У площині спостереження утворюється дифракційна картина просторового перерозподілу густини ймовірності

$|\psi^* \psi| = \cos^2 \left(\frac{\Delta\delta(x)}{2} \right)$ у вигляді мінімумів та максимумів (рис.6.2), яка якісно збігається з експериментальним розподілом (рис.5.21).

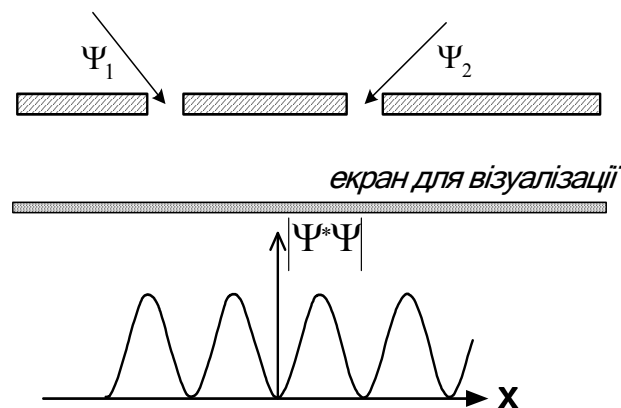


Рис.6.2. Інтерференція дифрагованих хвиль на двох щілинах.

Вираз (2.24) для *принципу суперпозиції*, подібний до відповідного виразу в класичній фізиці. Проте він має **дві істотні відмінності по відношенню до виразу класичної фізики**.

По-перше, на відміну від класичної фізики, **у квантовій механіці** у стані ψ **ми отримуємо** не комбінацію фізичних величин M_1 і M_2 , а **тільки одну з величин M_1 або M_2** . Імовірність отримати M_1 або M_2 після вимірювання визначається коефіцієнтами C_1 і C_2 .

По-друге, в класичній фізиці складання двох станів дає новий стан, наприклад, нове коливання, а **в квантовій механіці** складання двох однакових станів зводиться до множення хвильової функції на сталий множник, тобто **ми отримуємо той же самий стан**. Таким чином, **принцип суперпозиції показує, які із квантових станів, які є в нашому розпорядженні, можна багатьма способами створювати нові стани і кожний стан можна розглядати як результат суперпозиції двох або багатьох інших станів, причому це можна здійснювати нескінченною кількістю способів**.

Оскільки $|\psi^*\psi|$ є густиною ймовірності знайти частинку в певній точці простору з координатами r , а ймовірність повинна бути скінченною, однозначною, неперервною та нормованою, то **на хвильову функцію** також **накладають обов'язкові умови**:

- скінченність,
- однозначність,
- неперервність,
- ортонормованість, тобто

$$\int \psi^* \psi dV = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n \end{cases}, \quad (6.27)$$

де інтеграл береться по всьому об'єму. Крім того, внаслідок принципу суперпозиції **хвильова функція повинна описуватись лінійним хвильовим рівнянням**.

При нормуванні хвильових функцій з неперервним спектром за формулою (6.27), наприклад, для плоскої хвилі де Бройля, виникають труднощі. В цих випадках, щоб уникнути нескінченності, частинка розглядається в обмеженому просторі й нормування виконується за допомогою δ - функції Дірака:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\lambda}^* \psi_{\lambda'} dV = \delta(\lambda - \lambda') = \begin{cases} 0 & \lambda = \lambda' \\ 1 & \lambda \neq \lambda' \end{cases}, \quad (6.26)$$

де λ - власне значення оператора хвильової функції і $\int \delta(\lambda - \lambda') d\lambda = 1$. Інші способи нормування будуть розглядатись в курсі квантової механіки.

=====

Наведемо конкретні вирази для δ - функції.

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{ikx\} dk = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(kx) dx.$$

$$\delta(x) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left\{i \frac{2\pi n}{L} x\right\} = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi n}{L} x\right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \frac{\sin \frac{\pi}{L} (2N+1)}{\sin \frac{\pi}{L} x}.$$

$$\delta(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin xL}{\pi L}.$$

$$\delta(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 x\tau}{\pi\tau x^2}.$$

$$\delta(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha}} \exp\left\{-\frac{x^2}{\alpha}\right\}.$$

$$\text{Розмірність } \delta(x) \left[\frac{1}{x} \right].$$

$$\delta(x) = \delta(-x); \quad x\delta(x) = 0; \quad \delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \quad a = \text{Const.}$$

=====

Для хвильової функції, яка залежить від координат координатного простору, можна знайти середні значення фізичних величин, які залежать від координат:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int x \psi^* \psi dV = \int \psi^* x \psi dV \\ \langle x^2 \rangle &= \int x^2 \psi^* \psi dV = \int \psi^* x^2 \psi dV \\ \langle f(r) \rangle &= \int f(r) \psi^* \psi d^3r = \int \psi^* f(r) \psi d^3r. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Якщо ми цікавимося середнім значенням імпульсу або іншої фізичної величини, яка залежить від імпульсу, то $\psi(r)$ розвинемо в ряд Фур'є (фізичний зміст хвильової функції не спотворюється, бо вона підлягає принципу суперпозиції):

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{2A}} \sum_m C_m(p) \exp\left\{i \frac{p_m x}{\hbar}\right\}.$$

Тут $\frac{1}{\sqrt{2A}} \exp\left\{i \frac{p_x x}{\hbar}\right\}$ - плоска хвиля де Бройля, $p_m = \frac{\pi \hbar m}{A}$, A - розмір ящика, m - цілі числа, які вибираються згідно теореми Фур'є із умови, що показник експоненти p_m повинен змінюватися на цілі кратні до 2π . Множник C_n , дорівнює:

$$C_n(p) = \frac{1}{\sqrt{2A}} \int \psi(r) \exp\left\{-i \frac{p_n x}{\hbar}\right\} dx.$$

Він визначає вагу, з якою входять окремі плоскі хвилі де Бройля до ψ - функції (тобто стани з певними значеннями імпульсів). При чому має також місце нормування, що є наслідком теореми повноти в теорії рядів Фур'є

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

Останній вираз показує, що фізичний зміст мають не величини C_m , а квадрати їхнього модуля $|C_m^* C_m|$, тому що лише в цьому разі сума ймовірностей того, що маємо всі можливі імпульси, дорівнює одиниці. Тут $|C_m^*(p) C_m(p)|$ - ймовірність того, що частинка має імпульс p . Середнє значення імпульсу або фізичної величини, яка залежить від нього, буде визначатись за формулою

$$\langle p \rangle = \sum C_m^* p_m C_m,$$

яка може бути приведена до такого вигляду

$$\langle p \rangle = \int \Psi^*(r) (-i\hbar \nabla) \Psi(r) d^3r, \quad (6.30)$$

де замість імпульсу використовується **оператор імпульсу** $-i\hbar \nabla$. Доведення формули (6.30) наводиться у курсах квантової механіки [5, 6 та у додатку 1 в 7]. Ця властивість імпульсу є загальною для квантової механіки, в якій фізичні величини замінюються відповідними операторами фізичних величин.

6.4. Співвідношення невизначеностей

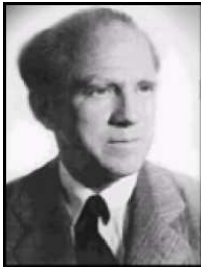
Наявність у частинок хвильових і корпускулярних властивостей застерігає нас від простого переносу класичних уявлень і методів для опису і вивчення властивостей цих частинок. Хвилі – нелокалізовані, а частинки – локалізовані. Будь-яке обмеження хвильового процесу або часу його розповсюдження завжди призводить до втрати

монохроматичності (моноенергетичності). При цьому, як вже було показано, мають місце такі фундаментальні нерівності:

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad (6.31)$$

$$\Delta E \Delta t \geq h. \quad (6.32)$$

Формули (6.31) і (6.32) називаються **співвідношеннями або принципом невизначеностей Гейзенберга**, бо на наявність зв'язку між цими величинами вперше вказав німецький вчений, лауреат Нобелівської премії 1932 року з фізики Вернер Гейзенберг.



ГЕЙЗЕНБЕРГ ВЕРНЕР КАРА (1901-1976)

Німецький фізик-теоретик.

У 1920 поступив у Мюнхенський університет, де прослухав курс лекцій по теоретичній фізиці А.Зоммерфельда; закінчив університет у 1923. У 1923-1927 – асистент М.Борна в Геттінгенському університеті, у 1927-1941 – професор фізики Лейпцігського та Берлінського університетів, з 1941 – директор Інституту фізики Макса Планка в Берліні і професор Геттінгенського університету.

Разом з Н.Бором Гейзенберг висунув концепцію матричної механіки, до якої прийшов, намагаючись вирішити протиріччя між класичними рівняннями руху і постулатами Бора. На основі своєї теорії Гейзенберг зробив кванто механічний розрахунок атома гелію, показавши можливість існування його в двох різних станах (орто- і пара-).

У 1927 Гейзенберг сформулював у математичному виді «принцип невизначеності», у 1928 Гейзенберг разом з П.Діраком висунув ідею обмінної взаємодії, розробив кванто механічну теорію спонтанної намагніченості феромагнетиків, засновану на обмінній взаємодії електронів. У 1929 разом з В.Паулі працював над побудовою теорії квантової електродинаміки, ввів схему квантування полів. Намагався одержати маси й інші характеристики елементарних частинок з єдиного польового рівняння. Відзначений у 1932 Нобелівською премією з фізики «за створення квантової механіки, застосування якої ініціювало інше відкриття - алотропічних форм водню».

Згідно цього принципу **існує принципова границя точності вимірювання. Вона закладена в природі речовини і не може бути перевершена ніякими вдосконаленнями приладів та методів вимірювання.**

Співвідношення (6.31) встановлюють допустиму межу невизначеностей Δx та Δp , з якими стан частинки можна характеризувати так само, як і в класичній фізиці за допомогою координат r і імпульсів p . Чим точніше локалізована частинка, тобто чим менше $\Delta x \rightarrow 0$, тим більше невизначеність імпульсу $\Delta p \rightarrow \infty$, тому що $\Delta x \Delta p \geq h$. Або чим коротший проміжок часу існування будь-якого стану або інтервалу часу між послідовними вимірами, тим з меншою визначеністю можна говорити про енергію цього стану, тому що $\Delta E \Delta t \geq h$. Це спів-

відношення невизначеності (6.32) виникає внаслідок взаємодії системи з вимірним приладом, збурення якої не може бути меншим, ніж $\hbar/\Delta t$. Воно залишається справедливим, коли навіть ΔE – це *невизначеність нестационарного стану замкненої системи*, а Δt – характерний час, протягом якого суттєво змінюються середні значення фізичної величини цієї системи. Таким чином, співвідношення невизначеності для енергії і часу залежить від того, чи відбувається еволюція системи за характерний час Δt . У стаціонарних станах відсутня еволюція ($\Delta t \rightarrow \infty$), тому їм можна приписувати певну енергію.

Більш точний вираз для співвідношення невизначеностей має вигляд

$$\sqrt{\langle \delta x^2 \rangle \langle \delta p^2 \rangle} \geq \hbar/2, \quad (6.33)$$

де $\langle \Delta x^2 \rangle = \langle q_i^2 \rangle - \langle q_i \rangle^2$ – середнє квадратичне відхилення фізичної величини від її середнього значення, яке можна записати таким чином

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \langle x \rangle \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Перевіримо чи задовольняє принцип (співвідношення) невизначеності трьом необхідним умовам існування будь-якої теорії: 1) *пояснювати попередні факти* класичної фізики, 2) *пояснювати нові явища*, які не змогла пояснити класична фізика і 3) *передбачувати нові явища*.

По-перше, принцип невизначеності **не суперечить дослідом класичної фізики**, тому що для макротіл невизначеність знаходиться поза можливостями методів дослідження. Перевіримо це на дослідах спостереження частинок у камері Вільсона (лауреат Нобелівської премії 1927 р). Застосуємо співвідношення невизначеності для електронних треків, коли $m_0 \sim 10^{-27}$ г, $v > 10^8$ см/с, $\Delta x \sim 10^{-4}$ см, тоді відносна невизначеність їх швидкості $(\Delta v/v > \hbar/vm\Delta x \sim 10^4/10^8=10^{-4})$ дуже мала. Для макроскопічних частинок з масою $m=1$ г, що рухаються із швидкістю звука $v \sim 10^4$ см.с⁻¹ і для $\Delta x \sim 10^{-4}$ см $\Delta v/v \sim 10^{-26}=10^{-24}\%$, що знаходиться поза межами експериментальних можливостей.

Розгляд подібних прикладів дозволив Нільсу Бору сформулювати **принцип відповідності**, який полягає в тому, що квантова теорія в граничному випадку малих змін (малих квантових стрибків) фізичних величин збігається з існуючою класичною теорією. У **випадках великих квантових чисел результати квантового та класичного опису збігаються**. Іншими словами, якщо в процесі, що вивчається,

беруть участь багато квантів, то рівняння квантової фізики збігаються з класичними рівняннями для усереднених величин.

По-друге, хвильові та корпускулярні явища **узгоджуються фактом спостереження інтерференції частинок**. Розглянемо дослід визначення локалізації електрона. Обмежимо його локалізацію отвором у непрозорому екрані. Наявність електрона поза екраном означатиме, що він у певний момент часу знаходився в отворі екрана, тобто його локалізація на осі x визначалась діаметром отвору d . Просторовий розподіл електронів, що пройшли крізь отвір, визначається їхньою дифракцією (рис.6.3). Мінімум просторового дифракційного розподілу інтенсивності має місце за умовою:

$$d \cdot \sin \theta = \lambda = h/p_0, \quad (6.34)$$

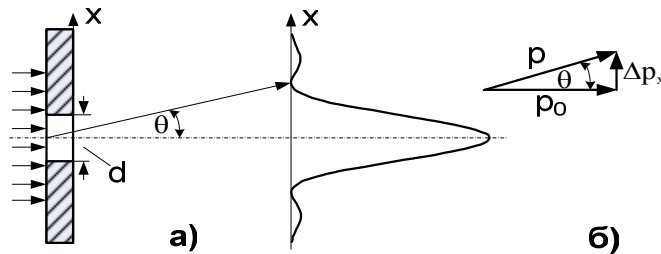


Рис.6.3. Хід променів в отворі екрана.

де d - діаметр отвору в екрані. Розсіяння електронів у отворі екрана змінює його імпульс Δp_x у напрямку осі x . Із трикутника імпульсів (рис.6.3.б) можна визначити

$$\Delta p_x = p_0 \cdot \sin \theta. \quad (6.34^*)$$

Виключивши $\sin \theta$ з рівнянь (6.34) і (6.34*) знайдемо:

$$\Delta p_x d = \Delta p_x \Delta x \geq h \quad (6.35)$$

Ми знову отримали співвідношення невизначеностей. Чим менше діаметр отвору, тим більше утворюється розкид електронних імпульсів.

Розглянемо ще один уявний дослід визначенню координати електрона за допомогою γ - мікроскопа (дослід Гейзенберга). Схема досліду наведена на рис. 6.4. Вздовж осі x розповсюджуються електрони з імпульсом $p_{e,x} = \text{Const}$, а вздовж осі y - γ - кванти з імпульсом $p_{\gamma,y} = \text{Const}$. Для того, щоб отримати зображення електрона, потрібно, щоб відбулося розсіяння γ - кванта електроном. Розсіяні кванти формують зображення електрона в площині зображень мікроскопа. Точність локалізації електрона Δx залежить від роздільної здатності мікроскопа, яка обмежується дифракцією, тому

$$\Delta x = \lambda_{\phi} / \sin \alpha, \quad (6.36)$$

де λ_{ϕ} - довжина хвилі γ - кванта, α - апертурний кут об'єктива.³

При розсіянні γ - кванта його початковий імпульс $p_{\phi,0}$ зміню-

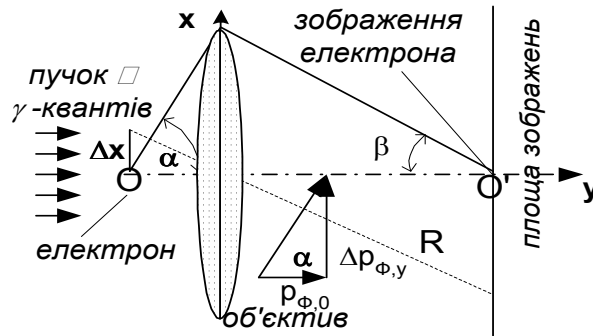


Рис.6.4. Уявний дослід з γ -мікроскопом.

ється на величину $\Delta p_{\phi,x}$, що передається електрону

$$\Delta p_{e,x} = \Delta p_{\phi,x} = p_{\phi,0} \cdot \tan \alpha \geq p_{\phi,0} \sin \alpha \quad (6.37)$$

або з урахуванням формули (6.36)

$$\Delta p_{e,x} \geq p_{\phi,0} \sin \alpha = p_{\phi,0} \cdot \lambda_{\phi} / \Delta x = (h \cdot \nu / c) \cdot \lambda_{\phi} / \Delta x = h / \Delta x \quad (6.38)$$

Ми знову отримали співвідношення невизначеності

$$\Delta x \Delta p_x > \hbar.$$

У свій час було розглянуто дуже багато таких уявних дослідів, і завжди кінцевим результатом було отримано співвідношення невизначеності. Ці властивості Н. Бор назвав *принципом доповнення*, згідно якому хвильові та корпускулярні властивості частинок є доповненими у тому сенсі, що експеримент, призначений для визначення величини будь-якої хвильової частинки, виключає одночасне точне вимірювання двох різновидів їхніх властивостей, тобто неможливо одночасно вимірювати хвильові і корпускулярні властивості частинок. Ця особливість відбиває об'єктивні риси квантових систем, які не зв'язані з існуванням спостерігача.

По-третє, принцип невизначеності може передбачати нові властивості мікрооб'єктів. Наприклад, оцінімо за його допомогою розмір атома водню та його повну енергію, яка складається з його кінетичної та потенціальної енергій

$$E = E_k + V = p^2 / 2m_0 - e^2 / \Delta x. \quad (6.39)$$

³ Радіус кружка на екрані мікроскопа можна визначити із умови синусів Аббе $R\beta = \Delta x \sin \alpha$. Крім того, радіус мінімуму дифракційного кільця дорівнює $R = \lambda / \beta$.

За допомогою співвідношення невизначеності (6.31) знайдемо імпульс $p \sim \Delta p$

$$p^2 \approx \langle \Delta p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \langle \Delta x^2 \rangle. \quad (6.40)$$

Підставимо p^2 із (6.38) у формулу (6.37) і знайдемо мінімальне значення E

$$\frac{\partial E}{\partial (\Delta x)} = 0 = -\frac{\hbar^2}{4m_0(\Delta x^2)} + \frac{e^2}{\Delta x} \quad (6.41)$$

звідки
$$\Delta x_m = \frac{\hbar^2}{4m_0 e^2} \approx \frac{10^{-27} 10^{-27}}{4 \times 25 \times 10^{-20}} = 10^{-9} \text{ см} \quad (6.42)$$

$$E_m = \frac{\hbar^2}{4m_0 \Delta x^2} - \frac{e^2}{\Delta x_m} = -\frac{e^2}{2\Delta x_m} = 4 \times 13,6 \text{ еВ} . \quad (6.43)$$

Числам не слід надавати великого значення, тому що з нерівності визначаються лише порядки величин. Розрахункові величини Δx і E_m за порядком величини збігаються з експериментальними значеннями розміру атома водню і його енергії іонізації. Це означає, що *включення до складу атома електрона і позитивно зарядженого ядра не суперечить співвідношенню невизначеностей, і тому така система може існувати в природі.*

Розглянемо тепер ядро атома. Відомо, що під час β -розпаду із ядра вилітають β -частинки (електрони). Можна було б і в цьому разі стверджувати, що до складу ядра входять електрони. Проте це суперечить співвідношенню невизначеностей. Дійсно, розмір атомного ядра за Резерфордом становить $\Delta x < 10^{-13} \text{ см}$. Знайдемо із співвідношення невизначеності невизначеність швидкості. Вона становить $\Delta v > \hbar / m \Delta x = 6 \times 10^{-27} / (10^{-27} \times 10^{-13}) = 6 \times 10^{13} \text{ см} \times \text{с}^{-1} > c$, що значно перевищує швидкість світла c . Таким чином, приходимо до висновку, що *електрон не може входити до складу атомного ядра. Він народжується в процесі β -розпаду.* Обрахуємо також енергію цих електронів.

$$E = (c^2 p^2 + m_0^2 c^4)^{0,5} = \sqrt{\frac{c^2 \hbar^2}{4\Delta x_m^2} + m_0^2 c^4} = 100 \text{ MeV}.$$

Вона виявляється значно більшою експериментального значення E . Таким чином, ми ще раз показали, що електрон не може входити до складу атомного ядра.

По-четверте, знаючи час життя системи в збудженому стані τ , ми завжди можемо оцінити ширину випромінюваної спектральної лінії, бо

$$\Delta(h\nu) > h/\tau.$$

Ця оцінка досить добре збігається з експериментальними результатами.

6.5. Висновки

1. Мікрооб'єкти мають хвильові та корпускулярні властивості (корпускулярно-хвильовий дуалізм) й тому не є ні частинками, ні хвилями в класичному розумінні слова.
2. Стан частинок описується хвильовими функціями (ψ -функціями). Хвильова функція вільної частинки - це плоска хвиля де Бройля ($\psi = \psi_0 \exp\left\{-i\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right\}$).
3. Мікрочастинки не мають певних траєкторій в класичному розумінні слова. Для них лише зберігаються такі класичні характеристики, як m - маса та e - заряд.
4. Мікрочастинка уявляється "розмазаною" в просторі. Квадрат амплітуди хвильової функції $|\psi^*\psi|$ характеризує густину ймовірності знаходження частинки в даній точці простору. Швидкість мікрочастинки збігається з груповою швидкістю хвиль, які визначають її стан.
5. Оскільки фізичний зміст має $|\psi^*\psi|$ як густина ймовірності, то хвильова функція повинна задовольняти умовам скінченності, однозначності, неперервності, ортонормованості і принципу суперпозиції. Ймовірний характер поведінки елементарних частинок стає їхньою властивістю, навідміну від класичної фізики, де ймовірність застосовується для опису ансамблів класичних частинок.
6. Хвильові функції дозволяють знаходити середні значення фізичних величин за формулою $\langle f \rangle = \int \psi^* \hat{f} \psi dV$, де \hat{f} - оператор фізичної величини. Для координат оператором служить координата, оператор імпульсу дорівнює $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$.
7. Принципово неможливо точно вимірювати координату мікрочастинки вздовж даної осі і проекцію імпульсу на ту ж саму вісь. Невизначеність в значеннях Δx і Δp зв'язані співвідношенням невизначеності $\Delta x \Delta p > \hbar$.
8. Принципово неможливо точно вимірювати енергію частинки через короткий інтервал часу, бо $\Delta E \Delta t > \hbar$. Хвильова функція частинки після вимірювання відрізняється від хви-

льової функції до вимірювання $\Psi_{\text{до}} \neq \Psi_{\text{після}}$. Чим більше проміжок часу Δt , тим точніше може бути визначена енергія стану. Стаціонарний стан існує нескінченно довго. Тому його енергія має певне значення.

9. Співвідношення невизначеностей не визначає границю пізнання природи, а лише вказує, з якою похибкою можна описувати складний об'єкт, що має хвильові та корпускулярні властивості, за допомогою понять класичної фізики.
10. Співвідношення невизначеностей не стверджує, як в свій час вважали представники копенгагенської школи Бор, Гейзенберг, Йордан та інші, що події розвиваються поза простором та часом. Взаємодія мікрооб'єктів, що мають хвильові та корпускулярні властивості, така ж сама, як і в класичній фізиці, де події розвиваються у просторі та часі.
11. Співвідношення невизначеностей і сама квантова механіка не порушують принципу причинності. Порушується лише лапласівський детермінізм, бо тепер стан частинки описується ймовірністю. Тому причинно-наслідкові зв'язки тепер виявляються більш складними і визначаються зміною в часі густини ймовірності $|\Psi(t) \cdot \Psi(t)|$. Ця властивість не є проявом недосконалості квантової механіки, а є наслідком законів, що діють у мікросвіті і вірно відображаються квантовою механікою. Проте це не означає, що квантова механіка є абсолютною істиною і не треба шукати нових шляхів до більш повного розкриття законів всесвіту.

6.6. Контрольні запитання та вправи

1. Як обчислюються середні значення динамічних змінних?
2. Що таке оператор фізичної величини?
3. Перерахуйте основні вимоги, яким повинна задовольняти хвильова функція. Звідки ці вимоги виникають?
4. В чому полягає принцип суперпозиції в квантовій механіці?
5. Чому хвильовий пакет не може бути вдалою моделлю елементарної частинки?
6. Який фізичний зміст хвильової функції?
7. Середній час життя електрона в збудженому стані $\Delta t = 10^{-8}$ с. Знайти ширину спектральної лінії, що випромінюється при переході з цього стану в не збуджений стан, якщо середня довжина хвилі цього випромінювання становить $\lambda \sim 600$ нм.

8. Наведіть приклади передбачення за допомогою співвідношення невизначеності.
9. Порівняйте невизначеності в швидкостях електрона і протона, що знаходяться в об'ємі з лінійним розміром 10^{-7} см.
10. Якщо забезпечити точність визначення довжини хвилі на рівні $\sim 10^{-6}$, то з якою невизначеністю можна вимірювати положення кванту при умові одночасного вимірювання λ і r .
11. Виходячи із співвідношення невизначеності, покажіть, що невизначеність моменту кількості руху ΔL і кутового положення тіла $\Delta \varphi$ зв'язані співвідношенням $\Delta L \Delta \varphi \leq \hbar$.
12. Яка невизначеність швидкості електрона в атомі водню з розміром 0,05 нм?
13. В камері Вільсона частинка візуалізується за допомогою краплинок туману діаметром ~ 1 мкм. Чи можна за формою треку електрона з енергією 10 кеВ оцінити відхилення його руху від класичних законів?
14. При яких кінетичних енергіях протонів можна досліджувати частинки розміром 10^{-13} см?

Тестові завдання

1. ВНАСЛІДОК ЯКИХ ПРИЧИН ВИНИКАЄ СПІВВІДНОШЕННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ?

- 1) у природі об'єктивно не існує станів мікрочастинки з точно визначеними координатами і імпульсом;
- 2) класичні змінні не притаманні для мікрочастинок, тому виникає певне наближення їхнього застосування;
- 3) обмеженість наших знань мікросвіту;
- 4) недоліки фізичного експерименту;
- 5) суттєвий вплив фізичних приладів на поведінку мікрочастинок;
- 6) неможливе одночасне проявлення мікроскопічним об'єктом хвильових та корпускулярних властивостей.

2. В ЯКИХ ВИПАДКАХ ДО МІКРОЧАСТИНОК МОЖЛИВО ЗАСТОСУВАТИ КЛАСИЧНУ МЕХАНІКУ?

- 1) коли $\hbar/m \ll 1$, де m — маса об'єкта;
- 2) коли λ_d порядку розмірів об'єкта;

- 3) коли $\lambda_d < d$;
- 4) коли $\Delta p x \Delta x \gg \hbar$;
- 5) коли $\Delta p x \Delta x \geq \hbar$;
- 6) коли фізичні величини, що мають розмірність дії (моменту імпульсу) значно більші сталої Планка;
- 7) при великих енергіях.

3. ХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ, ХАРАКТЕРНІ ДЛЯ ОКРЕМОЇ ЧАСТИНКИ (А) ЧИ ДЛЯ АНСАМБЛЮ ЧАСТИНОК (Б)?

- 1) а;
- 2) б;
- 3) а і б.

4. ЯКІ ПАРАМЕТРИ ХВИЛІ ДЕ БРОЙЛЯ ЧАСТИНОК МОЖНА ДОСЛІДИТИ АБО ВИМІРЯТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО?

- 1) частоту;
- 2) довжину хвилі;
- 3) амплітуду;
- 4) фазу;
- 5) енергію.

5. ЗА ЯКИХ УМОВ ПІДБИРАЄТЬСЯ ЕНЕРГІЯ ПРОТОНІВ, ЩОБ ДОСЛІДИТИ СТРУКТУРУ ЧАСТИНОК РОЗМІРОМ 10^{-13} СМ?

- 1) хвиля де Бройля $\lambda_p \sim 10^{-13}$ см;
- 2) $\lambda_p < 10^{-13}$ см;
- 3) $\lambda_p > 10^{-13}$ см.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. - М.: Высш. шк. ,1989, -489 с. (§8, 18).
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Часть 1. М.: Наука, - 1986. -416с. (глава 3 §17-20).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. Киев, «Вища шк.» . - 1984. -271с. (§3.1, 3.2).
4. Гайда З.П. Атомна фізика, Львів.: - 1965, - 356, (§11....16).
5. Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч., Квантовая механика, - М.: Наука, -1979, -521с. (§1. 6.б).
6. Вакарчук І.О. Квантова механіка: Підручник. – 2-ге вид. Лоп. – Львів ЛНУ імені Івана Франка, 2004. – 784 с. : 76 іл. (§7).

7. Давыдов А.С. Квантовая механика, изд. 2-е, перероб. Учебник, М.: Наука, 1973.
8. Гольдин Л.Л., Новиков Г.И. Введение в атомную физику, Главн. Ред.. физ. мат. лит. М.: 1969, 303 с., ил.

Глава 7. РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА

*«Вгадування рівнянь, мабуть, дуже
вдалий спосіб відкривати нові закони»
Р.Фейнман*

7.1. Рівняння Шредінгера. 7.2. Найпростіші випадки рішення рівнянь Шредінгера. 7.2.1 Частинка в потенціальній ямі з нескінченними стінками. 7.2.2. Частинка в потенціальній ямі зі скінченними стінками. 7.3. Гармонічний осцилятор. 7.4. Прозорість потенціального бар'єра (тунелювання). 7.5. Оператори. 7.6. Висновки. 7.7. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

7.1. Рівняння Шредінгера

Стан частинки у вільному від сил просторі, визначається плоскою хвилею де Бройля $\psi = \psi_0 \exp\{-i(\omega t - kr)\}$. Інші стани повинні описуватись більш складними хвильовими функціями. Основною задачею квантової механіки є пошуки такого рівняння, розв'язок якого дозволяло б знаходити хвильові функції для всіх станів частинок у будь-яких полях. Таке рівняння, як і інші фундаментальні рівняння фізики, не виводиться, а постулюється на основі узагальнення існуючого досвіду, і перевіряється на різноманітних прикладах його застосування при розв'язуванні конкретних задач.

Рівняння для хвильової функції було запропоновано австрійським фізиком, лауреатом Нобелівської премії 1933 року **Ервіном Шредінгером** (1887-1961).



ШРЕДІНГЕР ЕРВІН (1887-1961)

Австрійський фізик.

Закінчив Віденський університет. Працював у Віденському і Йенському університетах, в 1920-1921 – професор Вищої технічної школи в Штутгарті й Бреслау (нині Вроцлав), в 1921 – Вищої технічної школи в Цюріху. В 1927, після відходу у відставку М.Планка, одержав кафедру теоретичної фізики в Берлінському університеті. В 1933-1935 – професор Оксфордського університету, в 1936-1938 – університету в Граці, в 1940 – професор Королівської академії в Дубліні, потім директор заснованого їм Інституту вищих досліджень. В 1956 повернувся в Австрію й до кінця життя залишався професором Віденського університету.

Основні роботи Шредінгера відносяться до області статистичної фізики, квантової теорії, квантової механіки, біофізики. Виходячи з гіпотези Л. де Бройля про хвилі матерії й принципу Гамільтона, розробив хвильову механіку, увівши для опису стану частинок хвильову функцію (ψ -функцію). Вивів основне рівняння нерелятивістської

квантової механіки (рівняння Шредінгера) і дав його рішення для окремих випадків. Встановив зв'язок хвильової механіки з матричною механікою Гейзенберга й довів їхню фізичну тотожність.

Подальші дослідження Шредінгера були присвячені теорії мезонів, термодинаміці, загальній теорії відносності. Він неодноразово намагався побудувати єдину теорію поля. Великий інтерес проявляв Шредінгер і до біології. В 1943 була опублікована його відома популярна книга «Що таке життя?». У ній він намагався використати фізичні підходи й концепції до рішення проблем живого, зокрема до встановлення природи генів. Ця книга вплинула на післявоєнне покоління молекулярних біологів і біофізиків, серед яких були Дж. Уотсон і Ф. Лемент, творці моделі ДНК-подвійної спіралі. Лауреат Нобелівської премії 1933р. з фізики (разом з П. Діраком) «за створення хвильової механіки».

Хід його роздумів був приблизно таким.

- **По-перше**, силові поля, що діють на частинки, повинні бути записані так, щоб їх можна було використати для розв'язку найбільш широкого кола задач. Виявилось, що такі поля зручно описувати потенціальною енергією $U(r)$ або потенціалом.
- **По-друге**, хвильове рівняння повинно бути **лінійним та однорідним**, бо цим буде забезпечено **виконання принципу суперпозиції**.
- **По-третє**, одним із розв'язків хвильового рівняння для випадку, коли $U=0$ або $U=\text{Const}$, повинна бути **плоска хвиля де Бройля**.
- **По-четверте**, повинен виконуватись **закон збереження та перетворення енергії**. Для голономної системи,¹ у якій відсутня взаємодія зі сторонніми силами, гамільтоніан системи записується:

$$H = T + U(q) \quad (7.1)$$

де T - кінетична енергія, $U(q)$ - потенціальна енергія, q і p - узагальнені координати та імпульси.

Знайдемо тепер таке рівняння, рішенням якого була б плоска хвиля де Бройля $\psi = \psi_0 \exp\{-i(Et - pr)/\hbar\}$. Для цього визначимо $\Delta\psi$ і $\partial\psi/\partial t$

$$\frac{\Delta\psi}{\psi} = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \quad (7.2)$$

¹ Голономною системою називається механічна система, в якій всі накладені зв'язки являються геометричними. Ці зв'язки накладають обмеження лише на можливі положення точок і тіл системи в різні моменти часу, але не на їх швидкості.

$$\frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} \quad (7.3)$$

Підставимо (7.2) і (7.3) у вираз для повної енергії E

$$\begin{aligned} E &= T + U \\ i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi + U\psi \end{aligned} \quad (7.4)$$

Ми отримали лінійне, однорідне рівняння, розв'язок якого при $U = 0$ є плоска хвиля де Бройля. Воно називається рівнянням Шредінгера.

Можна очікувати, що рівняння Шредінгера буде також описувати стани частинок у полях з іншими значеннями потенціалу U . Це неодноразово перевірялось розглядом багатьох задач, де конкретні умови задачі враховувались вибором потенціалу й граничних умов, і було досить переконливо підтверджено.

Рівняння Шредінгера має такі основні риси:

- По-перше, воно відрізняється від $(c^2)\partial^2 U/\partial t^2 = \Delta U$ - рівняння хвилі тим, що в нього входить перша, а не друга похідна від часу, і не входить уявне число $i = (-1)^{0.5}$. Тому рівняння називається **хвильовим рівнянням**, а не рівнянням хвилі.
- По-друге, воно **нерелятивістське**, бо не інваріантне до перетворень Лоренца² й не враховує залежності релятивістської маси від v/c . Воно також не враховує, що частинки можуть народжуватись й зникати, наприклад, при анігіляції.
- По-третє, хвильове рівняння **лінійне та однорідне** відносно функції ψ . Тобто, якщо ψ_1 та ψ_2 є розв'язками рівняння Шредінгера, то і їхня лінійна комбінація теж є розв'язком цього рівняння.
- По-четверте, **особливості різних систем** та випадків **враховуються за допомогою потенціалу $U(r)$** .

Особливе місце у фізиці займають **стаціонарні стани**. Вони є фундаментальним вихідним моментом опису фізичного світу. У стаціонарних станах рух частинок не залежить від часу й відбувається при $E = \text{Const}$. У квантовій механіці, на відміну від класичної механіки, де корпускула рухається в просторі зі зміною часу (за певними траєкторіями), рух корпускул і їхніх систем розуміють у більш

² Гендрик Антон Лоренц (1853-1928). Видатний голанський фізик, творець електронної теорії. Лауреат нобелівської премії з фізики (разом з Пітером Зеєманом) 1902 р за дослідження впливу магнетизму на процеси випромінювання. (Гл.17).

широкому філософському змісті (за Аристотелем³), як взагалі зміну стану. Рух у стаціонарному стані зв'язують не з перебуванням у ньому, а зі зміною цього стану. Тому фізику найбільш цікавлять переходи з одного в інший стаціонарний стан. *Якщо ми бачимо щось у Всесвіті, то це означає, що Всесвіт не знаходиться в стаціонарному стані, і ми сприймаємо сигнали від переходів між стаціонарними станами.*

Хвильові функції стаціонарного стану можуть залежати від часу t , тому що вони фізично не спостерігаємі величини. **Фізичний зміст має лише квадрат модуля хвильової функції**, тому вона має бути комплексною:

$$\psi(r,t) = \psi(r) \exp\{-i\omega t\} = \psi(r) \exp\{-iEt/\hbar\} \quad (7.5)$$

Тоді густина ймовірності визначається лише тією частиною хвильової функції, яка залежить від координат і не залежить від часу

$$|\psi(r,t)^* \psi(r,t)| = |\psi(r)^* \psi(r)| \quad (7.6)$$

Підставимо тепер (7.5) у рівняння Шредінгера (7.4)

$$i\hbar \left(-\frac{iE}{\hbar} \right) \psi(r) \exp\left\{ -\frac{Et}{\hbar} \right\} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi(r) + U(r) \psi(r) \right] \exp\left\{ -i \frac{Et}{\hbar} \right\}$$

або

$$\Delta \psi(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi(r) = 0 \quad (7.7)$$

Рівняння (7.7) - це не релятивістське хвильове рівняння Шредінгера для стаціонарних станів. Окремі випадки визначаються виглядом функції $U(r)$.

З усіх можливих розв'язків рівняння (7.7) вибирають лише хвильові функції, які **задовольняють такі вимогам:**

- **неперервності,**
- **однозначності,**
- **скінченності,**
- **ортонормованості**

$$\int \psi_m^* \psi_n dv = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{для } m = n \\ 0 & \text{для } m \neq n \end{cases} \quad (7.8)$$

=====

³ Аристотель (384 - 322 р до н.е.) - великий древньогрецький філософ. Систематизував і узагальнив природничі спостереження в своїх працях «Фізика», «Про виникнення та знищення», «Методологія», «Про небо».

У випадку трансляційної симетрії, коли $\psi(x + L) = \psi(x)$, частинка не вільна і її спектр дискретний. Однак і в цьому разі можна записати $\int \psi_{kx}(x)^* \psi_{kx1}(x) dx = A^2 \exp\{i(k_x - k_{x1})x\} dx = A^2 \delta(k_x - k_{x1})$ (7.8*), де $\delta(k_x - k_{x1})$ - дельта функція Дірака.

Необхідно окремо розглянути випадок хвильової функції вільної частинки, що рухається в необмеженому просторі

$$\psi(x, t) = A_0 \exp\{-i(\omega t - kx)\}$$

Розглянемо випадок для фіксованого часу, коли $\omega t = \text{Const}$

$$\psi(x, t) = A \exp\{ikx\}$$

Нормування цієї функції дає

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^* \psi_k dx = \infty$$

Розглянемо випадок різних k

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx &= \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx = \lim_{L \rightarrow \infty} |A|^2 \int_{-L}^L e^{i(k-k')x} dx = \\ &= |A|^2 \lim_{L \rightarrow \infty} 2 \frac{\sin(k-k')L}{(k-k')} = 2\pi |A|^2 \cdot \delta(k-k') \end{aligned}$$

де $\delta(k-k') = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin(k-k')L}{\pi(k-k')}$ - дельта функція Дірака, для якої

$$\int_a^b f(x) \delta(x-x_0) dx = \begin{cases} 0, & a > x_0, x_0 > b \\ f(x_0), & a < x_0 < b \end{cases} \quad \text{Тоді}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx = \delta(k-k')$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'}^*(x) \psi_p(x) dx = \delta(p-p')$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^*(x') \psi_p(x) dp = \delta(x-x')$$

=====

Аналіз показує, що для випадків, коли $U(r) \neq 0$, задовольнити умовам скінченності, однозначності, неперервності й ортонормованості можна **лише при певних власних значеннях E , які можуть бути дискретними або неперервними**. Тому розв'язок рівняння Шредінгера дає:

- **спектр власних значень E та**

- **набір ортонормованих хвильових функцій $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$**

Перехід з одного стаціонарного стану із хвильовою функцією ψ_1 і енергією E_1 до іншого стаціонарного стану з ψ_2 і E_2 відбувається при зміні енергії стану на певну величину $\hbar\omega_{12}$, наприклад, з випромінюванням або поглинанням кванта електромагнітних хвиль із частотою ω_{12} , енергія якого визначається правилом частот Бора:

$$\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1 \quad (7.9)$$

Для доведення цього правила скористаємося *принципом суперпозиції*. Крім станів з ψ_1 і ψ_2 існує також *змішаний стан* $\psi_{12} = \psi_1 + \psi_2$ із густиною ймовірності

$$\psi_{12}^* \psi_{12} = (\psi_1^* + \psi_2^*)(\psi_1 + \psi_2) = \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_1 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_2.$$

Підставимо в цей вираз хвильові функції 1-го й 2-го стаціонарних станів у вигляді $\psi_{1,2}(r, t) = \psi_{1,2}(r) \exp\{-i\omega_{1,2}t\}$, тоді

$$\begin{aligned} \psi_{12}^* \psi_{12} &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_2^* \psi_1| \exp\{+i(\omega_2 - \omega_1)t\} + |\psi_1^* \psi_2| \exp\{-i(\omega_2 - \omega_1)t\} = \\ &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2|\psi_1^* \psi_2| \cos\{(\omega_2 - \omega_1)t\}, \end{aligned}$$

де

$$\omega_2 - \omega_1 = \omega_{1,2} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}. \quad (7.9^*)$$

Цей розгляд показує, що перехід між стаціонарними станами супроводжується випромінюванням або поглинанням кванту світла із частотою ω_{12} .

7.2. Найпростіші випадки рішення рівнянь Шредінгера

7.2.1. Частинка в потенціальній ямі з нескінченними стінками

Розглянемо частинку в потенціальній ямі з нескінченими стінками, для якої потенціал $U(x)$ має вигляд:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{для } 0 \leq x \leq a; \\ \infty & \text{для } x < 0 \text{ і } x > a \end{cases}$$

Розіб'ємо весь простір (одновимірна задача рис.7.1) на 3 області: 1 - $U = U_0 \rightarrow \infty$, 2 - $U = 0$ і 3 - $U = U_0 \rightarrow \infty$. Для цих областей маємо 3-и рівняння:

$$\frac{d^2\psi_{1,2,3}}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U_{1,2,3})\psi_{1,2,3} = 0 \quad (7.10)$$

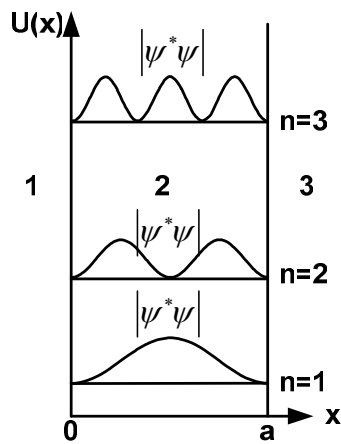


Рис.7.1. Прямокутний потенціальний бар'єр.

або
$$\psi''_{1,2,3} + \varpi_{1,2,3}^2 \psi_{1,2,3} = 0$$

де
$$\psi'' = \frac{d^2\psi}{dx^2} \text{ і } \varpi_{1,2,3}^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U_{1,2,3}) \quad (7.11)$$

Загальний розв'язок рівняння (7.9) має вигляд:

$$\psi_{1,2,3} = A_{1,2,3}\cos(\varpi_{1,2,3}x) + B_{1,2,3}\sin(\varpi_{1,2,3}x), \quad (7.12)$$

де A і B довільні сталі. Їх можна визначити з таких умов:

- 1) в областях 1 і 2, де $U_{1,3} \rightarrow \infty$, частинка існувати не може, бо не може мати нескінчену енергію, звідки $\psi_{1,3} = 0$ і $A_{1,3} = B_{1,3} = 0$;
- 2) умова неперервності хвильової функції дає

$$\psi_1(x=0) = \psi_2(x=0) \quad \text{та} \quad \psi_3(x=a) = \psi_2(x=a)$$

або

$$A_2 \cos(\varpi_2 0) + B_2 \sin(\varpi_2 0) = 0$$

$$A_2 \cos(\varpi_2 a) + B_2 \sin(\varpi_2 a) = 0$$

Із цих рівнянь знаходимо $A_2 = 0$ та

$$\varpi_2 a = n\pi, \quad (7.13)$$

де n - ціле число, яке пробігає значення $n = 1, 2, 3, \dots$

Підставимо в (7.13) ϖ_2 із формули (7.11), тоді

$$E = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 a^2} \quad (7.14)$$

$$\psi_2 = B_2 \sin(\varpi_2 x) \quad (7.15)$$

Проаналізуємо отримані результати.

- По-перше, енергетичний спектр частинки всередині бар'єра дискретний
- По-друге, відсутній рівень із квантовим числом $n = 0$, тому що це суперечить співвідношенню невизначеностей. Дійсно, якщо $n = 0$, то згідно (7.13), $E = 0$ і $p_x = 0$. А співвідношення невизначеності дає таке значення для $\Delta x > \hbar/\Delta p_x \rightarrow \infty$, що вимагає локалізації електрона у всьому просторі, а не в межах бар'єру.
- По-третє, інтервал між дискретними рівнями енергії ΔE залежить від ширини бар'єра та квантового числа n

$$\Delta E_{n,n+1} = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 a^2} (2n+1) \quad (7.16)$$

У таблиці 7.1 наведені дані для ΔE при різних a .

Таблиця 7.1. Значення ΔE при різних значеннях ширини бар'єра

a [Å]	1	10	100	1000
ΔE [eV]	$1,8 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-12}$	$1,8 \times 10^{-14}$	$1,8 \times 10^{-16}$
ΔE [eV]	$1,1 \times 10^2$	1,1	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-4}$

Експериментально виявити дискретні рівні енергії можливо лише тоді, коли $\Delta E_{1,2} > k_B T$. Для $T = 300\text{K}$ і $m_0 = 10^{-27} \text{ г}$

$$a < \frac{\hbar \sqrt{3\pi}}{\sqrt{2m_0 kT}} \approx 80 \text{ Å}$$

Ці квантові властивості твердого тіла спостерігаються експериментально й називаються квантовим розмірним ефектом, який останнім часом знайшов застосування в наноелектроніці.

- По-четверте, під час переходу з одного стаціонарного стану з енергією E_1 в інший з енергією E_2 відбувається поглинання або випромінювання кванта енергії $\hbar\omega = E_2 - E_1$.

7.2.2. Частинка в потенціальній ямі зі скінченними стінками

У випадку бар'єра скінченної висоти розв'язок задачі знаходиться так, як і для бар'єра з нескінченими стінками.

Ця задача буде розв'язуватись на практичних заняттях. Результати розв'язку:

- По-перше, частинки мають при $E > U_0$ неперервний спектр енергії, як і у вільної частинки.
- По-друге, при $E < U_0$ спектр енергії частинки дискретний і для найглибших рівнів збігається з попереднім випадком бар'єра з нескінченими стінками.
- По-третє, не існує рівня енергії із квантовим числом $n = 0$, тому що це суперечить співвідношенню невизначеностей.
- По-четверте, на відміну від попереднього випадку бар'єра з нескінченими стінками для бар'єра зі скінченими стінками хвильові функції не прямують до нуля на його стінках, а плавно (експоненціально) затухають у середині стінки бар'єра, як це показано на схематичному рис.7.2.

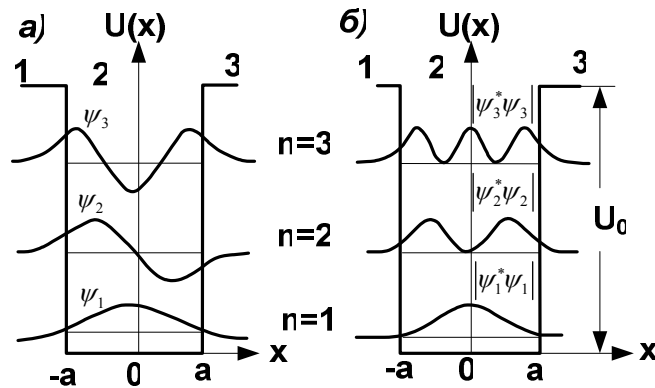


Рис.7.2. Потенціальна яма зі скінченими стінками: а – хвильові функції для $n = 1, 2, 3$, б – модуль квадрата хвильової функції.

7.3. Гармонічний осцилятор

Потенціальна енергія гармонічного осцилятора є парабола $U(x) = kx^2/2$. Одновимірне рівняння Шредінгера для стаціонарних станів має такий вигляд:

$$\psi'' + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - \frac{kx^2}{2} \right) \psi = 0 \quad (7.17)$$

Пам'ятаючи, що в попередньому випадку частинки в потенціальній ямі ми отримали дискретний спектр енергії, можна очікувати, що й у цьому випадку матимемо також дискретний спектр енергій, хоча залежність від квантових чисел і параметрів осцилятора буде іншою. Хвильова функція між класичними точками повороту (точками на кривій $U(x)$) має вигляд осцилюючої функції, а зовні вона експоненціально затухає. Відповідність із класичним осцилятором спостерігається при $U \rightarrow \infty$.

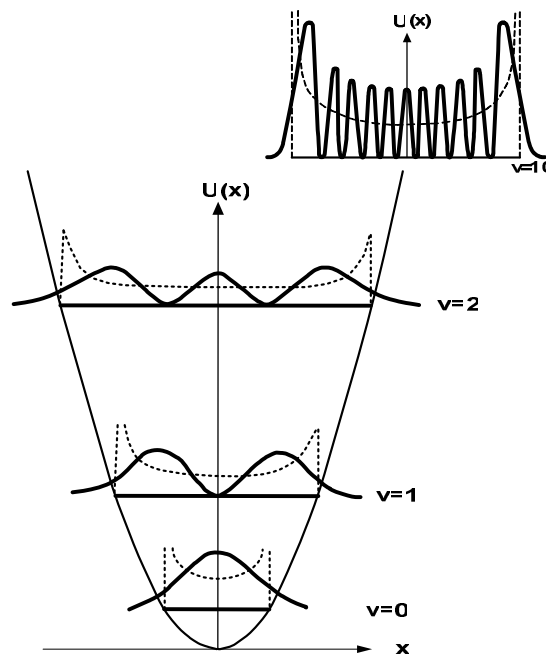


Рис.7.3. Параболічний потенціальний бар'єр, $|\psi^*\psi|$ (суцільні криві), пунктир – класична ймовірність знайти електрон у коливному стані, вставка – зменшене зображення $|\psi^*\psi|$ для $v=10$.

Розв'язок рівняння Шредінгера дає таку залежність для власних значень енергії осцилятора:

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(\frac{1}{2} + v \right) \quad (7.18)$$

де **v - вібронне (коливальне) квантове число**, котре пробігає значення **$v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$** , а **ω_0 - власна частота гармонічного осцилятора**

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{m_0}} \quad (7.19)$$

Нульову енергію осцилятора $E_v = \frac{\hbar \omega_0}{2}$ можна знайти, користуючись

співвідношенням невизначеностей $\langle \Delta p^2 \rangle \langle \Delta x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$ та ще й умовою мінімуму повної енергії гармонічного осцилятора $dE/dx=0$. Дійсно, $x_m^4 = \frac{\hbar^2}{4m_0 k}$, тоді $E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{m_0}} = \frac{\hbar \omega_0}{2}$. Аналізуючи рис.7.3, на якому

схематично зображені енергетичні рівні, хвильові функції і квадрати хвильових функцій для різних вібронних квантових чисел v , зробимо такі **висновки**:

- дискретний спектр енергій гармонічного осцилятора лінійно залежить від вібронного (коливального) квантового числа v ;
- можливий стан із квантовим числом $v = 0$, енергія якого рівна $E_0 = \hbar \omega_0 / 2$;
- інтервал енергій між двома стаціонарними станами рівний $\hbar \omega_0$;
- імовірність знайти електрон залежить від вібронного числа v . При малих значеннях квантового числа v квантовий осцилятор найбільш суттєво відрізняється від класичного. Найбільша ймовірність знайти електрон квантового осцилятора $|\psi^* \psi|$ знаходиться в точках, розташованих ближче до точки $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ (рис.7.3), тоді як для класичного осцилятора вона знаходиться в станах на кривій $U(x)$, коли його кінетична енергія $T = 0$; чим більше квантове число v , тим більша ймовірність знайти осцилятор в стані з нульовою кінетичною енергією, тобто знайти його в стані на кривій $U(x)$;

- треба також пам'ятати, що з усіх можливих переходів між стаціонарними станами спостерігаються ті, для яких виконується таке **правило відбору** $\Delta v = \pm 1$.

На закінчення зауважимо, що гармонічний осцилятор дуже важливий фізичний об'єкт. За його допомогою вдається зрозуміти закони теплового випромінювання, сили Ван-дер-Ваальса, молекулярні сили, коливальні спектри молекул тощо.

7.4. Прозорість потенціального бар'єра (тунелювання)

Розглянемо для визначеності прямокутний одновимірний потенціальний бар'єр, зображений на рис.7.4. Нас буде цікавити випадок, коли $E < U_0$, тому що в протилежному випадку, коли $E > U_0$, час-

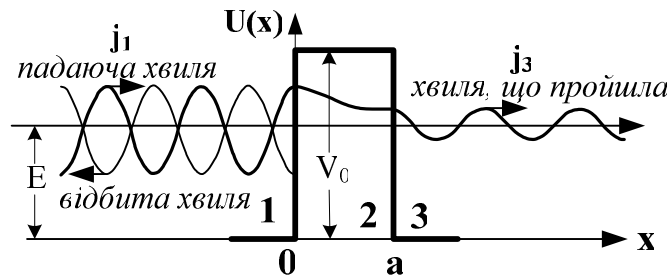


Рис.7.4. Прямокутний бар'єр.

тинка рухається у вільному від полів просторі, як класична частинка з неперервним спектром енергій. Поділимо весь простір на три області, як це показано на рис.7.4, і запишемо для цих трьох областей рівняння Шредінгера для стаціонарних станів

$$\psi''_{1,2,3} + \varpi^2_{1,2,3} \psi_{1,2,3} = 0 \quad (7.20)$$

де

$$\varpi_1^2 = \varpi_3^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2} \quad (7.21)$$

$$\varpi_2^2 = \frac{2m_0(E - U_0)}{\hbar^2} \quad (7.21^*)$$

Для випадку $E < U_0$

$$\varpi_2 = i\varpi_2^* = i\sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}(U_0 - E)} \quad (7.22)$$

Розв'язок рівнянь (7.19) мають вигляд:

$$\psi_{1,2} = A_{1,2} \exp\{i\varpi_{1,2}x\} + B_{1,2} \exp\{-i\varpi_{1,2}x\} \quad (7.23)$$

$$\psi_3 = A_3 \exp\{i\varpi_3(x-a)\} + B_3 \exp\{-i\varpi_3(x-a)\} \quad (7.24)$$

Довільну сталу A_1 можна покласти рівній 1 ($A_1 = 1$), а сталу $B_3 = 0$, тому що в області 3 і хвиля ψ_3 не відбувається, а лише розповсюджується вздовж осі x . Останні сталі визначимо з умов неперервності хвильових функцій:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0); & \psi_1'(0) &= \psi_2'(0); \\ \psi_2(a) &= \psi_3(a); & \psi_2'(a) &= \psi_3'(a); \end{aligned} \quad (7.25)$$

Додаткову умову неперервності похідної хвильової функції можна довести, коли замість різкого розглянути плавний

бар'єр (рис.7.5). $\int_{-\ell}^{\ell} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{+\ell} - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{-\ell}$. За тео-

ремою про середнє значення

$$\int_{-\ell}^{\ell} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \int_{-\ell}^{\ell} -\varpi^2 \psi dx = -2\ell \varpi^2 \psi.$$

Із цих двох співвідношень запишемо $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{+\ell} - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{-\ell} = -2\ell \varpi^2 \psi$. Тоді

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{+\ell} = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{-\ell} \text{ при } \ell \rightarrow 0].$$

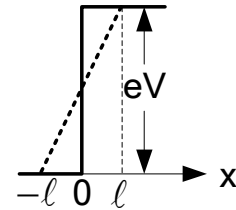


Рис. 7.5.

Підставляємо в (7.25) значення хвильових функцій (7.23 і 7.24)

$$1 + B_1 = A_2 + B_2$$

$$1 - B_1 = \frac{\varpi_2}{\varpi_1} (A_2 - B_2)$$

$$A_3 = A_2 \exp\{i\varpi_2 a\} + B_2 \exp\{-i\varpi_2 a\} \quad (7.25^*)$$

$$\frac{\varpi_1}{\varpi_2} A_3 = A_2 \exp\{i\varpi_2 a\} - B_2 \exp\{-i\varpi_2 a\}$$

Розв'язок системи рівнянь (7.25*) дозволяє знайти B_1 і A_3 .

Дійсно, запишемо систему рівнянь (7.25*) з урахуванням співвідношення (7.22):

$$\begin{aligned}
 1 + B_1 &= A_2 + B_2 \\
 1 - B_1 &= i \frac{\varpi_2^*}{\varpi_1} (A_2 - B_2) \\
 A_3 &= A_2 \exp\{-\varpi_2^* a\} + B_2 \exp\{\varpi_2^* a\} \\
 -i \frac{\varpi_1}{\varpi_2^*} A_3 &= A_2 \exp\{-\varpi_2^* a\} - B_2 \exp\{\varpi_2^* a\}
 \end{aligned}
 \tag{7.25**}$$

З 3-го та 4-го рівнянь (7.25*) знайдемо A_2 і B_2 через A_3

$$\begin{aligned}
 A_3 \{1 - i(\varpi_1/\varpi_2^*)\} &= 2A_2 \exp\{-\varpi_2^* a\} \\
 A_3 \{1 + i(\varpi_1/\varpi_2^*)\} &= 2B_2 \exp\{+\varpi_2^* a\}
 \end{aligned}
 \tag{7.25***}$$

і підставимо їх у перші два рівняння (7.25*). Тоді

$$A_3 = \frac{4 \exp\{-\varpi_2^* a\}}{\left(1 + i \frac{\varpi_2^*}{\varpi_1}\right) \left(1 - i \frac{\varpi_1}{\varpi_2^*}\right) + \left(1 - i \frac{\varpi_2^*}{\varpi_1}\right) \left(1 + i \frac{\varpi_1}{\varpi_2^*}\right) \exp\{-\varpi_2^* a\}}
 \tag{7.25****}$$

Вираз для квадрата модуля A_3 має вигляд:

$$|A_3^* A_3| = 16 \exp\{-2 \varpi_2^* a\} / (C^2 + D^2) = D_0 \exp\{-2 \varpi_2^* a\}
 \tag{7.26}$$

де

$$D_0 \cong 16 / \{4 + [(\varpi_1/\varpi_2^*) - (\varpi_2^*/\varpi_1)]^2\}
 \tag{7.27}$$

Знайдемо коефіцієнт прозорості, який визначається відношенням потоку частинок j_3 , що пройшли через бар'єр, до потоку падаючих частинок j_1 .

$$D = \frac{|j_3|}{|j_1|}
 \tag{7.28}$$

Доведемо кванто механічний вираз для **потоку частинок** через хвильові функції. Для цього сконструюємо вираз, який збігається із законом збереження кількості частинок у нерелятивістській області енергій⁴

⁴ Ми обмежуємось областю нерелятивістських енергій, бо рівняння Шредінгера нерелятивістське. Воно не інваріантне щодо перетворень Лоренца.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0 \quad (7.29)$$

де ρ - густина частинок, j - потік частинок. Густина частинок пропорційна густині ймовірності, тому $|\psi^* \psi| = \rho$. Запишемо рівняння Шредінгера для ψ та ψ^* функцій та помножимо перше з них на ψ^* , а друге - на ψ

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi + U \psi |\psi^* \\ -i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi^* + U \psi^* |\psi \end{aligned} \quad (7.30)$$

Різниця між правими та лівими частинами рівнянь (7.30) має вигляд:

$$i\hbar \frac{\partial \psi^* \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \operatorname{div}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi), \quad (7.31)$$

де $\operatorname{div}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = \nabla \psi \nabla \psi^* + \psi \nabla^2 \psi^* - \nabla \psi^* \nabla \psi - \psi^* \nabla^2 \psi \equiv \psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi$. Порівнявши (7.31) з (7.29), остаточно запишемо, що

$$j = \frac{i\hbar}{2m_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi), \quad (7.32)$$

а густина електричного струму визначається добутком

$$\mathbf{j} = e j = e \frac{i\hbar}{2m_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi). \quad (7.33)$$

Повернемося тепер до обчислення прозорості потенціального бар'єра. Для цього знайдемо J_1 та J_3 .

$$\begin{aligned} j_1 &= e \frac{i\hbar}{2m_0} \left\{ \left\langle \left[e^{i\varpi_1 x} + B_1 e^{-i\varpi_1 x} \right] \cdot \left[-i\varpi_1 e^{-i\varpi_1 x} + B_1^* (i\varpi_1 x) e^{i\varpi_1 x} \right] \right\rangle - \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \left[e^{-i\varpi_1 x} + B_1 e^{i\varpi_1 x} \right] \cdot \left[i\varpi_1 e^{i\varpi_1 x} + B_1^* (-i\varpi_1 x) e^{-i\varpi_1 x} \right] \right\rangle \right\} = \\ &= -2i\varpi_1 (1 - B_1 B_1^*) e \frac{i\hbar}{2m_0} = \frac{e\hbar \varpi_1}{m_0} \Big|_{B_1=0} \end{aligned} \quad (7.34)$$

Аналогічно отримаємо

$$j_3 (\Psi_3 = A_3 \exp \{i\varpi_1 (x - a)\}) = i \frac{e\hbar}{2m_0} A_3^* A_3 2(-i\varpi_1) = \frac{e\hbar}{m_0} \varpi_1 A_3^* A_3. \quad (7.35)$$

Скориставшись виразами (7.34) і (7.35) для J_1 і J_3 , знайдемо прозорість бар'єра

$$D = \frac{|j_3|}{|j_1|} = |A_3^* \cdot A_3| = D_0 \exp \{-2\varpi_2^* a\}$$

де $\varpi_2^* = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}(V_0 - E)}$ тобто

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m_0(U_0 - E)} \right\} \quad (7.36)$$

Таким чином, **електрони (або інші частинки) можуть із певною ймовірністю проникати крізь потенціальний бар'єр ($D \neq 0$). Це явище, що не має класичного аналога, називається тунелюванням або тунельним ефектом.** Експериментально тунельний ефект спостерігається для тонких потенціальних бар'єрів, коли $\varpi_2 a < 1$. У таблиці 7.2 наведені коефіцієнти прозорості бар'єрів різних товщин.

Таблиця 7.2. Прозорість прямокутного потенціального бар'єра при $U_0 - E = 5 \text{ eV}$ і різних значення його ширини a .

$a [\text{\AA}]$	1	2	5	10
D	0,1	8×10^{-3}	5×10^{-7}	$1,4 \times 10^{-8}$

З таблиці 7.2 видно, що для $U_0 - E = 5 \text{ eV}$, прозорість бар'єра має скінченні значення лише для a сумірних з атомними розмірами. При більших a , коли $a > a_0$, $D \rightarrow 0$.

Формулу для прозорості бар'єра можна узагальнити для бар'єра довільної форми, якщо на відстанях сумірних із довжиною хвилі де Бройля суттєво не змінюється швидкість електронів. У цьому випадку бар'єр можна розбити на безліч прямокутних дуже тонких бар'єрів, як це показано на рис.7.6. За формулою (7.36) прозорість бар'єра товщиною Δx дорівнює

$$D(x) = D_0 \exp \left\{ -(2/\hbar) \sqrt{2m(U(x) - E)} \Delta x \right\}.$$

Повний коефіцієнт прозорості бар'єра дорівнює добуткові парціальних коефіцієнтів прозорості

$$D = \prod_i D_i = D_0 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sum_i \sqrt{2m(U(x_i) - E)} \Delta x_i \right\}.$$

При малих значеннях Δx_i сума в показнику експоненти переходить в інтеграл. Тому в загальному вигляді

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m_0(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (7.37)$$

Звернемо увагу на такий *парадокс*. Коли в межах бар'єра повна енергія частинки менша за потенціальну енергію ($E < U_0$), то це означає, що кінетична енергія частинки від'ємна. Проте *парадокса ніякого не має*, тому що згідно співвідношення невизначеності невизначеність кінетичної енергії більша за $U_0 - E$. Дійсно,

$$\Delta T = \frac{\Delta p^2}{2m_0} > \frac{\hbar^2}{(2\Delta x)^2 2m_0} \approx \frac{\hbar^2}{8m_0 a} > U_0 - E.$$

Тунелювання можна спостерігати **експериментально**. Наведемо деякі приклади. Спочатку розглянемо **тунельну емісію електронів**. Нехай у першому наближенні потенціальний бар'єр на поверхні твердого тіла має форму сходинок висотою $e\phi$, як це показано на схематичному рис.7.6.

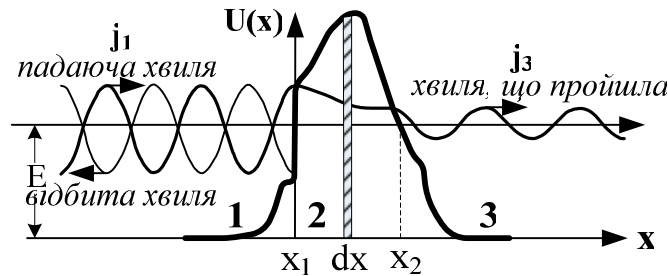


Рис.7.6. Потенціальний бар'єр довільної форми.

Прикладемо різницю потенціалів V між плоскими катодом та анодом. Вона створює електричне поле з напруженістю $E = V/x = U(x)/ex$. На рис.7.7 залежність $U(x) = -eEx + e\phi$ зображена прямою лінією, де E - напруженість електричного поля ($\text{tg} \alpha = E = V/x$). Як видно з рис.7.7, сумісна дія двох полів створює трикутний потенціальний бар'єр. Знайдемо коефіцієнт прозорості цього бар'єра за формулою (7.37). Для цього потрібно обчислити інтеграл у показнику ступеня

$$\int_0^{x_k} \sqrt{(U(x) - \varepsilon)} dx = \int_0^{x_k} \sqrt{-Ex + e\phi} \cdot dx = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{(e\phi)^3}}{E} \quad (7.38)$$

де розглянуто випадок, коли енергія електронів $E = 0$.

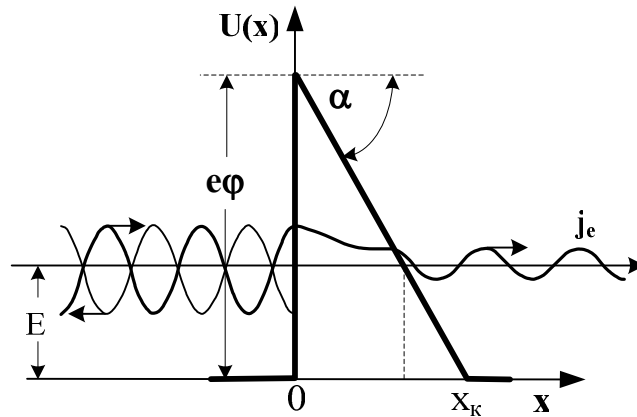


Рис.7.7. Трикутний потенціальний бар'єр.

Підставимо (7.38) у формулу (7.37) для прозорості бар'єра

$$D = D_0 \exp \left\{ -\alpha \frac{(e\phi)^{3/2}}{E} \right\} \quad (7.39)$$

де $\alpha = \frac{2}{3} \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_0}$.

Густина струму повинна бути прямо пропорційною коефіцієнту прозорості бар'єра ($J \sim D$) і струм може йти навіть при $T = 0$. **Експериментально дійсно спостерігається тунельний струм, який має такі властивості:**

- струм має скінченне значення навіть при $T=0$;
- не виявляється калоричного ефекту, тому що катод не охолоджується, тобто під час емісії не витрачається енергія;
- логарифм густини тунельного струму обернено пропорційний напруженості електричного поля ($\ln J \sim 1/E$). Усі ці властивості спостерігаються експериментально. Таким чином, тунельна емісія досить добре пояснюється за допомогою розгляду процесу проходження електронів крізь потенціальний бар'єр.

Тунельна емісія знайшла **практичне застосування:**

- по-перше, як джерело вільних електронів із дуже великою густиною струму ($10^6 \div 10^9 \text{ А} \times \text{см}^{-2}$),

- по-друге, як джерело інформації про структуру катода в автоелектронному проекторі,
- по-третє, як джерело інформації в растровому тунельному мікроскопі й спектрометрі тощо.

Тунелювання спостерігається не тільки для електронів але й для інших частинок і є загальною їхньою рисою, зв'язаною із хвильовими властивостями частинок. Наприклад, за допомогою тунелювання можна пояснити особливості α -розпаду атомних ядер, а також появу при цьому α -частинок малих енергій. При α -розпаді радіоактивних атомів полонію вилітає α -частинка Po^{210} з енергією $E=5,3 \text{ MeV}$ і часом напіврозпаду $\tau_{0,5} = 1,2 \times 10^7 \text{ секунд}$. Якщо допустити, що α -частинка знаходиться в ядрі розміром $r_a = 10^{-12} \text{ см}$, то її енергія буде $U_a = (84-2)e^2/r_a = 23 \text{ MeV}$. У той же час енергія α -частинки, що вилітає з ядра, значно менша за її енергію в ядрі. Така ситуація може бути лише в тому разі, якщо допустити, що α -частинка тунелює крізь потенціальний бар'єр, що існує на границі атомного ядра (рис.7.8). Задачу про тунелювання α -частинки вперше сформулював і розглянув уродженець міста Одеси, видатний російський учений Георгій Антонович Гамов (1904-1968 рр). Розв'язок такої задачі показав, що прозорість бар'єра для α -частинки має скінчене значення, достатнє для пояснення α -розпаду ядра. Кількість актів розпаду повинно бути пропорційною кількості ядер, що можуть розпадатись N , прозорості бар'єра для α -частинок D , кількості співударів α -частинки з бар'єром n і інтервалу часу dt

$$-dN = NnDdt \quad (7.40)$$

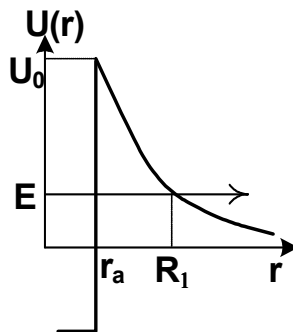


Рис.7.8. Схема потенціального бар'єра атомного ядра ($U_0= 23 \text{ MeV}$, $E =5\text{MeV}$).

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2M_\alpha} \int_R^{R_1} \sqrt{U - E} dr \right\} = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2M_\alpha} I \right\}; \text{ де}$$

$$I = \int_R^{R_1} \sqrt{U - E} dr = \int_R^{R_1} \sqrt{\frac{2(Z-2)e^2}{r} - \frac{2(Z-2)e^2}{r}} dr = \sqrt{E} \int_R^{R_1} \sqrt{\left(\frac{R_1}{r} - 1\right)} dr$$

, зробимо заміну змінних $r = R_1 x^2$; $dr = 2R_1 x dx$.

$$I = 2\sqrt{E} \int_{\sqrt{\frac{R}{R_1}}}^1 (1-x^2)^{1/2} dx = \left\{ \begin{array}{l} x = \sin \varphi \\ \sin \varphi_0 = \sqrt{\frac{R}{R_1}} \end{array} \right\} = 2R_1 \sqrt{E} \int_{\varphi_0}^{\pi/2} \cos^2 \varphi d\varphi =$$

$$= \frac{R_1 \sqrt{E}}{2} (\pi - 2\varphi_0 - \sin(2\varphi_0)); \text{ при } \frac{R}{R_1} \ll 1; \varphi_0 \cong \sin \varphi_0 = \sqrt{\frac{R}{R_1}};$$

$$I = R_1 \sqrt{E} \left\{ \frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{R_1}} \right\};$$

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2M_\alpha} I \right\} = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2M_\alpha} R_1 \sqrt{E} \left[\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{R_1}} \right] \right\} =$$

$$= \exp \left\{ -\frac{\sqrt{2M_\alpha} 2e^2 (Z-2)\pi}{\hbar \sqrt{E}} + \frac{4\sqrt{2M_\alpha} \sqrt{2e^2 (Z-2)R}}{\hbar} \right\} = \exp \left\{ -\frac{A_1}{\sqrt{E}} + B_1 \right\}$$

$$\lg \tau = \lg \frac{h}{M_\alpha r_\alpha^2} + 0,43 \ln D = \lg \frac{h}{M_\alpha r_\alpha^2} + 0,43 \frac{A_1}{\sqrt{E}} - 0,43 B_1 = \frac{A}{\sqrt{E}} - B$$

$$\text{Льв } A_1 = -\frac{\pi \sqrt{2M_\alpha} 2e^2 (Z-2)}{\hbar} \quad B_1 = \frac{8e \sqrt{M_\alpha (Z-2) r_\alpha}}{\hbar}$$

=====

Оцінимо швидкість α -частинки в ядрі v за допомогою співвідношення невизначеності ($v > h/M_\alpha r_\alpha$), тоді

$$n = v/r_\alpha = h/M_\alpha r_\alpha^2 \quad (7.41)$$

Підставляючи значення n у формулу (7.40) і розв'язуючи це диференціальне рівняння, отримаємо

$$N = N_0 \exp\{-t/\tau\} \quad (7.42)$$

$$\text{де } \tau^{-1} = D(h/M_\alpha r_\alpha^2). \quad (7.43)$$

Час радіоактивного розпаду τ можна знайти експериментально й порівняти його з розрахунковою величиною τ за формулою (7.43). Виявляється, що ці величини однакові за порядком величини. Розрахунок коефіцієнта прозорості показує, що $\lg D \sim \frac{1}{\sqrt{E_\alpha}}$ тому

$$\log \tau = \frac{A}{\sqrt{E_\alpha}} - B \quad (7.34)$$

Співвідношення (7.34) було знайдене експериментально й одержало назву *закону Гейгера-Нетала*. Таким чином, цей приклад показав, що має місце також і тунелювання α -частинок. У подальшому було експериментально показано наявність тунелювання й інших частинок.

7.5. Оператори

«В математиці немає символів
для неясних думок».

Анрі Пуанкаре

Повернемося тепер до розгляду рівняння Шредінгера для стаціонарних станів (7.7)

$$\Delta \psi(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi(r) = 0$$

або в операторному вигляді

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U \right) \psi = E \psi \quad (7.35)$$

$$\hat{H} \psi = E \psi; \quad \text{де}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U \quad (7.35^*)$$

Вираз $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + U$ - називається **гамільтоніаном**. Він є оператором, який включає диференціальний оператор Лапласа Δ і функцію координат $U(r)$.⁵ Цей оператор, як і будь-який інший оператор \hat{f} , діючи на довільну функцію φ , переводить її в іншу функцію g . Специфіка рівняння Шредінгера полягає в тому, що гамільтоніан \hat{H} , діючи на хвильову функцію ψ відтворює її з точністю до числового множника рівного E .

Аналізуючи плоску хвилю де Бройля, ми отримали такі вирази для імпульсу й енергії:

$$\begin{aligned} -i\hbar\nabla\psi &= p\psi \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi &= E\psi \end{aligned} \quad (7.36)$$

тому можна вважати, що операторами імпульсу й енергії у квантовій механіці будуть мати такий вигляд:

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla \quad (7.37)$$

$$\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (7.38)$$

Оператором будь-якої функції, яка залежить лише від координат у квантовій фізиці буде сама функція. Наприклад, оператором потенціальної енергії $U(r)$ буде сама функція $U(r)$. Знаючи оператори координат, імпульсів і енергій, можна знайти оператори інших фізичних величин, наприклад, моменту імпульсу і його проекцій

$$\begin{aligned} \hat{L} &= [\hat{r} \cdot \hat{p}]; \\ \hat{L}_{\theta,\varphi}^2 &= -\hbar^2\Delta_{\theta,\varphi} \\ \hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned} \quad (7.39)$$

⁵ $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Операторні рівняння (7.35÷7.38) указують, що середні значення фізичних величин у квантовій механіці визначатимуться за формулою

$$\langle f \rangle = \int \psi^* \hat{f} \psi d^3r \quad (7.40)$$

Формула (7.40) безпосередньо зв'язана з основним співвідношенням квантової механіки для власних значень фізичних величин

$$\hat{f}_{\text{III}} = f_{\text{III}} \quad (7.41)$$

Така формула була нами вже використана в §6.3 для знаходження середнього значення імпульсу.

Оператори фізичних величин повинні задовольняти умовам:
по-перше, лінійності, бо їхні власні функції задовольняють принципу суперпозиції;

по-друге, само спряженості $\left(\int \psi^* \hat{f} \psi dv = \int (\psi \hat{f})^* \psi dv \right)$, бо їхні середні значення – це дійсні спостережувальні фізичні величини. Такі оператори називаються **ермітовими операторами**.

Таким чином, у **квантовій механіці зв'язок між числовими значеннями фізичних величин замінюється операторним зв'язком цих величин**. При цьому визначаються власні значення й власні функції відповідних операторів. Рецепт побудови оператора фізичної величини $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z, t)$ полягає в тому. Що для операторів координат вибирають координати, а для проекцій імпульсів згідно (7.37) ($\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$). Наприклад, величина E являє собою можливе значення частинки в силовому полі $U(r)$, яке вимірюється з імовірністю, що визначатиметься квадратом модуля відповідної власної хвильової функції $|\psi^* \psi|$. Сукупність власних значень оператора дасть спектр допустимих значень фізичної величини цього оператора. Більш детально властивості операторів будуть вивчатись в курсі квантової механіки, але на закінчення цього розділу зауважимо, що коли оператори фізичних величин комутують, тобто виконується співвідношення

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi = 0, \quad (7.41a)$$

то можливе одночасне вимірювання фізичних величин цих операторів. Якщо ці оператори не комутують, тобто

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi \neq 0, \quad (7.42)$$

то не можливо одночасно вимірювати відповідні фізичні величини з довільним ступенем точності. Зокрема, оператори **імпульсу й координати не комутують, у чому просто впевнитись на прикладі плоскої хвилі де Бройля:**

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}x + xi\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi = -i\hbar\psi - i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi + i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi = -i\hbar\psi$$

Не комутують і інші оператори, наприклад, оператори енергії й часу (t) тощо. Некомутативність операторів є проявом співвідношень невизначеності.

7.6. Висновки

1. **Формули, які в класичній фізиці виводились для зв'язку між числовими значеннями фізичних величин, у квантовій механіці потрібно розглядати як формули, що зв'язують оператори цих величин. Зокрема, для середніх значень фізичних величин застосовуються співвідношення такого виду $\langle f \rangle = \int \psi^* \hat{f} \psi d^3r$, де \hat{f} - оператор відповідної фізичної величини f .**
2. **Стан, у якому деяка фізична величина f має певне значення f_0 описується ψ -функцією, яка є розв'язком операторного рівняння $\hat{f}\psi = f_0\psi$.**
3. **Операторні рівняння повинні давати дійсні значення фізичних величин, бо дійсні величини дає експеримент. Це означає. Що ці оператори повинні бути ермітовими.**
4. **Хвильові функції й власні енергії систем, що знаходяться в довільних полях, описуються в не релятивістському випадку рівнянням Шредінгера, яке є операторним рівнянням для енергії $\hat{E}\psi = E\psi$. Для стаціонарних станів воно має вигляд $\hat{H}\psi = E\psi$, де $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)$ - гамільтоніан, для не стаціонарних $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$.**
5. **Фізичний зміст мають лише $|\psi^*\psi|$ - квадрати модулів хвильових функцій і власні значення відповідних операторів.**

6. З усіх можливих розв'язків операторних рівнянь фізичний зміст мають лише однозначні, неперервні, скінчені й ортонормовані функції.
7. Оператори імпульсу й координат, а також енергії й часу некомутативні, тобто вони повинні задовольняти умові $(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi \neq 0$. Це є прояв співвідношень невизначеності, які вказують, що ці величини принципово не можливо одночасно вимірювати з довільною точністю.
8. Спектри власних значень операторів фізичних величин залежить від форми потенціалу $U(r)$ і може бути неперервним або дискретним. Дискретний спектр власних енергій системи утворюється у випадку потенціальних ям, квазіпружної сили (осцилятор), кулонівських ям точкових зарядів тощо.
9. Окремі приклади розв'язку рівняння Шредінгера показали, що спектр енергії стаціонарних станів може суттєво відрізнятися від станів класичної фізики. Крім того, виникають нові явища, що не мають місця в класичній фізиці такі, як тунелювання, квантовий розмірний ефект тощо.
10. У таблиці 7.3 наведені приклади ермітових операторів фізичних величин, які найбільш часто використовуються в атомній фізиці.

Таблиця 7.3. Оператори фізичних величин

Фізична величина	оператор
Координата $\vec{r}; x, y, z$ $\vec{r}; r, \theta, \varphi$	$\vec{r}; x, y, z$ $\vec{r}; r, \theta, \varphi$
Імпульс $\vec{p}; p_x, p_y, p_z$	$\hat{p} = -i\hbar\nabla$; $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$
Момент кількості руху $\vec{L} = [\vec{r} \cdot \vec{p}] = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$	$\hat{L} = [\hat{r} \cdot \hat{p}] = -i\hbar \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix}$

Квадрат моменту кількості руху $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$	$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$
Квадрат моменту кількості руху $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ у сферичних координатах	$\hat{L}^2 = \hat{L}_r^2 + \hat{L}_{\theta\varphi}^2 = -\hbar^2 \left\{ \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \right\} =$ $= -\hbar^2 \Delta_r - \hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}$
Проекція моменту кількості руху на вісь z $L_z \cos \theta$	$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$
Потенціальна енергія $V(\vec{r}, t)$	$V(\vec{r}, t)$
Кінетична енергія $T = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$	$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
Кінетична енергія в сферичних координатах $T = \frac{L^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(L_r^2 + \frac{L_\theta^2}{r^2} + \frac{L_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right)$	$\hat{T} = \frac{\hat{L}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \right),$ $\Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$
Повна енергія $E = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$	$\hat{E} = \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) =$ $= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}, t)$
Повна енергія в сферичних координатах $E = T + V = \frac{L_{r,\theta,\varphi}^2}{2m} + V(r, \theta, \varphi, t)$	$\hat{E} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{H} = \frac{\hat{L}_{r,\theta,\varphi}^2}{2m} + V(r, \theta, \varphi, t) =$ $= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \right\} =$ $= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \right.$ $\left. + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right\}$

11. Досить зручно в атомній фізиці використовувати атомні одиниці (а.о.), бо їхнє використання значно спрощує вигляд її рівнянь. Атомні одиниці наведені в таблиці 7.4.

Таблиця 7.4. Атомні одиниці.

назва	СГСЕ	А.О.	
маса	$m=9,8 \times 10^{-28} \text{ г}$	1	маса електрона
Довжина	$a_0=0,529217706 \times 10^{-8} \text{ см}$	1	радіус першої борівської орбіти
Заряд	$e=4,803242 \times 10^{-10}$	1	елементарний заряд (заряд електрона)
Енергія	$2R_H=27,2 \text{ еВ}$	1	R_H – стала Рідберга
швидкість	$c=2,99792 \times 10^{10} \text{ см/с}$	1	швидкість світла у вакуумі
Стала Планка	$\hbar = 1,0545887 \times 10^{-27} \text{ ерг}$	1	стала Планка, $\hbar = h/2\pi$

В атомних одиницях рівняння Шредінгера (7.4) і (7.7) мають вигляд:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{2} \Delta \psi + V(\vec{r}, t) \psi$$

$$\Delta \psi + 2(E - V(\vec{r}, t)) \psi = 0$$
(7.43)

7.7. Контрольні запитання та вправи

1. Висвітліть значення й особливості рівняння Шредінгера.
2. Які умови накладаються на рішення хвильового рівняння?
3. Особливості хвильового рівняння й хвильових функцій для стаціонарних станів.
4. Яке значення мають у квантовій механіці оператори фізичних величин, і як вони використовуються для обчислення власних значень фізичних величин?
5. Що означає ермітовість операторів фізичних величин?
6. Що означає некомутативність операторів фізичних величин?
7. Які особливості має енергетичний спектр стаціонарних станів частинок, що знаходяться в просторі, обмеженому потенціальними бар'єрами?
8. Яке значення й особливості має гармонічний осцилятор?

9. Покажіть, що розмірність $|\psi^*\psi|$ повинна бути см^{-3} , для того щоб воно описувало густину ймовірності.
10. Покажіть, що якщо відомі два рішення хвильового рівняння $\psi_1(xt)$ і $\psi_2(xt)$, то їхня лінійна комбінація також є рішенням цього рівняння.
11. Покажіть, що $\hat{p}_x \hat{e} - \hat{e} \hat{p}_x = -i\hbar$.
12. У чому полягає відмінність статистичних закономірностей квантової механіки від статистичних закономірностей класичної фізики?
13. Які стани називаються виродженими?
14. У рівняння Шредінгера входить маса частинки, а її заряд не входить. Покажіть як впливає на результати рішення заряд.
15. Оцініть, при якій товщині тонких металевих плівок при температурі 45,2К можна виявити дискретність енергетичного спектру електронів.
16. При яких кінетичних енергіях протонів можна досліджувати частинки розміром 10^{-13} см ?

Тестові завдання

1. ЧИМ ВІДРІЗНЯЄТЬСЯ РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА ВІД КЛАСИЧНОГО ХВИЛЬОВОГО РІВНЯННЯ?

- 1) нічим;
- 2) розв'язком рівнянь;
- 3) похідними по часу;
- 4) похідними по координаті.

2. ЯК ІНТЕРВАЛ МІЖ ДИСКРЕТНИМИ РІВНЯМИ ЧАСТИНКИ У НЕСКІНЧЕННІЙ ПОТЕНЦІАЛЬНІЙ ЯМІ ЗАЛЕЖИТЬ ВІД КВАНТОВОГО ЧИСЛА n ?

- 1) $\sim n$;
- 2) $\sim n^2$;
- 3) $\sim 1/n$;
- 4) $\sim 1/n^2$.

3. ЧИ МОЖНА ВИЗНАЧИТИ КОЕФІЦІЄНТ ВІДБИВАННЯ (A) ТА КОЕФІЦІЄНТ ПРОПУСКАННЯ (B) ДЛЯ ПОТЕНЦІАЛЬНИХ БАР'ЄРІВ ЧЕРЕЗ ВІДНОШЕННЯ КВАДРАТІВ ВІДПОВІДНИХ АМПЛІТУД, ЯКЩО ЕНЕРГІЯ ЧАСТИНКИ БІЛЬШЕ ВИСОТИ БАР'ЄРА?

- 1) так;
- 2) ні.

4. ВІД ЯКИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ПРОЗОРІСТЬ ПОТЕНЦІАЛЬНОГО БАР'ЄРУ?

- 1) енергії частинки;
- 2) заряду частинки;
- 3) маси частинки;
- 4) ширини бар'єру;
- 5) висоти бар'єру.

5. ЧАСТИНКА З ЕНЕРГІЄЮ $E_k = 20 \text{ eV}$ ПРОЛІТАЄ НАД ПОТЕНЦІАЛЬНИМ БАР'ЄРОМ ВИСОТОЮ $U = 15 \text{ eV}$. У СКІЛЬКИ РАЗІВ ЗМІНИТЬСЯ λ_d ЧАСТИНКИ ПРИ ПЕРЕХОДІ ЧЕРЕЗ БАР'ЄР?

- 1) зросте у 2 рази;
- 2) зменшиться у 2 рази;
- 3) не зміниться.

6. В ЯКИХ ВИПАДКАХ ПРОЯВЛЯЮТЬСЯ КВАНТОВО-РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ОДНОМІРНІЙ ПОТЕНЦІАЛЬНІЙ ЯМІ ШИРИНОЮ ℓ ?

- 1) $kT < \Delta E$;
- 2) $\lambda_D > \ell$;
- 3) $\lambda_D \leq \ell$;
- 4) $p \cdot \ell \sim \hbar$;
- 5) $\ell = n \cdot \lambda_D / 2$, де λ_D – довжина де Бройля, p – імпульс частинки.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. - М.: Высш. Шк., 1989, -489. (главы 4, 5 и 6).
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Часть 1. М.: Наука, - 1986. -416с. (глава IV).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. Киев, «Вища шк.» . - 1984. -271с. (§3.2...3.3)
4. Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч., Квантовая механика, - М.: Наука, -1979, -521с. (§2...7).
5. Вакарчук І.О. Квантова механіка: Підручник. 2-ге вид. доп. – Львів. ЛНУ імені Івана Франка, 2004, - 784 с. іл.

Глава 8. УЯВЛЕННЯ ПРО БУДОВУ АТОМА ВОДНЮ У КВАНТОВІЙ МЕХАНІЦІ

«Тим, хто не знає математики, важко досягти справжню, глибоку красу природи».

Р.Фейнман.

8.1. Схема рішення рівняння Шредінгера для атома водню. 8.2. Кутова частина рівняння Шредінгера. 8.3. Кутовий розподіл густини ймовірності знайти електрон в атомі водню. Електронна хмара. Атомні орбіталі. 8.4. Фізичний зміст квантових чисел m та ℓ . 8.5. Просторове квантування. 8.6. Радіальна частина хвильової функції електрона атома водню. 8.7. Квантові числа і їхній фізичний зміст. 8.8. Правила відбору квантових чисел. 8.9. Висновки. 8.10. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

8.1. Схема рішення рівняння Шредінгера для атома водню

Атом водню складається із протона і електрона. Їхні заряди $|e|$ майже точкові порівняно з розмірами атома, тому що $r_{\text{електр.}}, r_{\text{ядра}} < r_{\text{атома}}$. Досліди Резерфорда показали, що між електроном і ядром діють кулонівські сили. Їхній потенціал сил для точкових зарядів має вигляд

$$U(r) = -e^2 Z / r. \quad (8.1)$$

Маса ядра значно більша маси електрона ($M > m_0$), тому в першому наближенні знехтуємо впливом скінченної маси ядра на рух електронів. Це дозволяє розглядати атом у системі координат, що зв'язана із центром атомного ядра. Скінчену масу ядра згодом можна буде врахувати, замі-

нивши масу електрона m_0 приведеною масою $m' = \frac{m_0}{1 + m_0/M}$.

Запишемо рівняння Шредінгера для стаціонарних станів атома водню

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (8.2)$$

де $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ - оператор Гамільтона, що дорівнює

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(r) \quad (8.3)^1$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E \psi. \quad (8.4)$$

Оскільки $U(r)$ залежить лише від r , тобто симетричне відносно центру, то зручно перейти до сферичних координат.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{r,\theta,\varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(r, \theta, \varphi), \quad (8.5)$$

де

$$\Delta_{r,\theta,\varphi} = \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \quad (8.6)$$

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (8.7)$$

$$\Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (8.8)$$

Підставивши (8.5...8.8) у (8.5), маємо

$$\Delta_r \psi + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (8.9)$$

Помножимо ліву та праву частини рівняння (8.9) на r^2

$$r^2 \Delta_r \psi + \Delta_{\theta,\varphi} \psi + r^2 k^2(r) \psi = 0, \quad (8.10)$$

¹ \hat{T} і \hat{V} - оператори кінетичної і потенціальної енергій. Для сферичної системи

координат $\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \left(\hat{L}_r^2 + \frac{\hat{L}_\theta^2}{r^2} + \frac{\hat{L}_\varphi^2}{r^2 \sin \theta} \right) = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \Delta_{r,\theta,\varphi} = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \left\{ \Delta_r + \frac{\Delta_{\theta,\varphi}}{r^2} \right\}$

де

$$k^2(r) = \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right). \quad (8.10^*)$$

Розв'яжемо рівняння (8.10) методом розділення змінних. Для цього виберемо функцію $\psi(r, \theta, \varphi)$ у вигляді добутку двох функцій

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi). \quad (8.11)$$

Підставимо (8.11) у (8.10) і помножимо обидві частини цього рівняння на $1/R(r)Y(\theta, \varphi)$

$$r^2 \Delta_r R/R + r^2 k^2(r) + \Delta_{\theta, \varphi} Y/Y = 0. \quad (8.12)$$

Рівняння (8.12) можна розділити на два рівняння, одне з яких залежить від r , а друге лише від θ і φ . Дійсно,

$$r^2 \frac{\Delta_r R}{R} + r^2 k^2(r) = \lambda \quad (8.13)$$

$$\frac{\Delta_{\theta, \varphi} Y}{Y} = -\lambda. \quad (8.14)$$

Проаналізуємо окремо кутову (8.13) й радіальну (8.14) частини рівняння Шредінгера.

8.2. Кутова частина рівняння Шредінгера

$$\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0. \quad (8.14^*)$$

Рівняння (8.14) не залежить від $U(r)$, тому воно **справедливе для будь-якого випадку кулонівського поля центральних сил**.

Його розв'язок є в довідниках і підручниках, тому обмежимося лише аналізом розв'язку. Насамперед методом розділення змінних знайдемо частину розв'язку, яка залежить лише від кута φ . Для цього підставимо в (8.14) функцію $Y(\theta, \varphi)$ у вигляді добутку двох функцій $\Theta(\theta)$ і $\Phi(\varphi)$

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (8.15^*)$$

і помножимо ліву та праву частини (8.14^{*}) на $\sin^2 \theta / \Phi Y$. Це дає

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{\sin^2 \theta}{\Phi \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \lambda \cdot \sin^2 \theta = 0. \quad (8.15)$$

Рівняння (8.15) можна розділити на два рівняння, кожне з яких буде залежати лише від однієї змінної: одне - від θ а друге - від φ

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (8.16)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -m^2. \quad (8.17)$$

Загальний розв'язок (8.17) має вигляд

$$\Phi(\varphi) = C \exp\{im\varphi\}, \quad (8.18)$$

де C - довільна стала, яка знаходиться за умови нормування

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = C^2 2\pi = 1 \quad (8.19)$$

звідки

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad (8.20)$$

а функція $\Phi(\varphi)$ симетрична відносно осі z .

Хвильові функції повинні бути *однозначними, неперервними та скінченними*. За умови однозначності

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \quad (8.21)$$

визначимо число m або $\exp\{im\varphi\} = \exp\{im(\varphi + 2\pi)\} = \exp\{im\varphi\} \exp\{im2\pi\}$,
звідки число m може бути лише цілим числом:

$$m = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \pm 4; \dots \quad (8.22)$$

Тепер проаналізуємо рівняння (8.16)

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0. \quad (8.16)$$

Воно має **скінченні, однозначні й неперервні розв'язки** лише за таких значень параметра λ , коли

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \quad \text{при} \quad \ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (8.23)$$

Розв'язок рівняння (8.16) має вигляд поліномів Лежандра

$$\Theta_m(\theta) = C_m P_m(\cos \theta), \quad (8.24)^2$$

де C_m - нормуючі множники, що залежать, як і функціональні члени полінома Лежандра $P_m(\cos \theta)$, від квантових чисел m і ℓ , де

$$|m| \leq \ell. \quad (8.25)$$

Коли ℓ задано, число m набуває **$2\ell+1$ значень**: $m = \pm\ell; \pm(\ell-1); \pm(\ell-2); \pm(\ell-3); \dots 0$.

Наведемо приклади перших членів полінома Лежандра

$$\begin{aligned} P_0(\cos \theta) &= 1/2 \\ P_1(\cos \theta) &= (3/2)^{1/2} \cos \theta \\ P_2(\cos \theta) &= (3/4)^{1/2} \sin \theta \\ P_3(\cos \theta) &= (5/8)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ P_4(\cos \theta) &= (15/4)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \\ P_5(\cos \theta) &= (15/16)^{1/2} \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (8.26)$$

Підставивши (8.26) у (8.16) перетворимо рівняння (8.16) на тотожність, бо вони є розв'язком цього рівняння.

8.3. Кутовий розподіл густини ймовірності знайти електрон в атомі водню. Електронна хмара. Атомні орбіталі

Кутова залежність хвильової функції має вигляд

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \Theta_\ell^m(\theta) \Phi_m(\varphi) = C_\ell^m \cdot P_\ell^m(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (8.15^{**})$$

де $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, а $|m| \leq \ell$; $m = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots; \pm \ell$.

Визначимо кутову залежність густини ймовірності знайти електрон в інтервалі кутів від θ до $\theta + d\theta$ і від φ до $\varphi + d\varphi$

$$|Y_\ell^m|^2 = C_\ell^{m^2} (1/2\pi) |P_\ell^m(\cos \theta)|^2 \quad (8.27)$$

Аналіз виразу (8.27) дозволяє зробити такі **висновки**:

$$\begin{aligned} \Theta_\ell^m(\theta, \varphi) &= C_\ell^m P_\ell^m(\cos \theta) = C_\ell^m (\sin \theta)^m d^{\ell+m} (\cos^2 \theta - 1)^\ell / (d \cos \theta)^{\ell+m}; \\ C_\ell^m &= \frac{(-1)^m}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2(\ell+m)!}} \end{aligned}$$

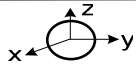
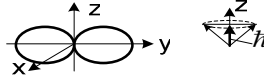
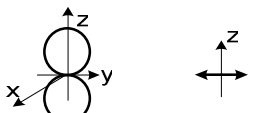
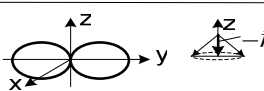
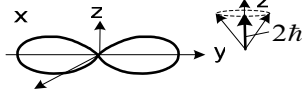
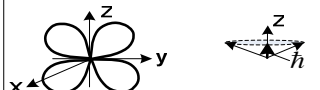
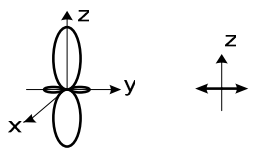
(1) *густина ймовірності кутового розподілу електронів у полі центральних сил $|Y_m^* Y_m|$ симетрична відносно осі z , тобто не залежить від кута φ ;*

(2) *густина ймовірності кутового розподілу електронів $|Y_m^* Y_m|$ залежить від кута θ . Існує скінченна ймовірність знайти електрон не тільки в площині $z=0$, але й при будь-яких кутах θ . Таким чином, можна уявляти розподіл електронів у атомі як електронну хмару з кутовим розподілом, що визначається через $|Y_m^* Y_m|$;*

(3) *збільшення ℓ і m наближає кутовий розподіл електронів до площини $Z = 0$.*

Одноелектронні хвильові функції $R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$ називаються **атомними орбіталами**. Для одноелектронного атома водню його атомні орбіталі збігаються з повними його хвильовими функціями. Однак, для багатоелектронних атомів хвильова функція більш складна. Принцип суперпозиції дозволяє за допомогою лінійної комбінації хвильових функцій атома водню, конструювати атомні орбіталі складних атомів. Особливе значення має кутовий розподіл електронної густини, що визначається кутовою частиною хвильової функції $Y_m(\cos\theta)$ або **кутовою частиною атомних орбіталей**. Вони визначають анізотропію розподілу електронної густини, що, як буде пізніше показано, виявляється корисним для описання хімічного зв'язку. Зокрема, анізотропія атомних орбіталей є причиною появи **направлених хімічних зв'язків**.

Таблиця 8.1. Кутова залежність хвильової функції електрона в атомі Н.

	ℓ	m	$Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$	$ Y_{\ell}^m ^2$		L	L_z
S	0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{4\pi}$		0	0
P	1	1	$\sim \sin \theta \cdot e^{i\varphi}$	$\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$		$\sqrt{2}h$	h
		0	$\sim \cos \theta$	$\frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$			0
		-1	$\sim \sin \theta \cdot e^{-i\varphi}$	$\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$			$-h$
D	2	± 2	$\sim \sin^2 \theta \cdot e^{\mp i2\varphi}$	$\frac{15}{32} \sin^4 \theta$		$\sqrt{6}h$	$\pm 2h$
		± 1	$\sim \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\mp i\varphi}$	$\frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$			$\pm h$
		0	$\sim (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{5}{16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)^2$			0

Наведемо приклади атомних орбіталей. Користуючись принципом суперпозиції, замість комплексних хвильових функцій сконструюємо їхні лінійні комбінації, які є дійсними функціями:

$$Y_{\ell}^{m'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{\ell}^m + Y_{\ell}^{-m}); \quad Y_{\ell}^{m''} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{\ell}^m - Y_{\ell}^{-m}). \quad (8.28)$$

Підставимо в (8.28) значення функцій Y_{ℓ}^m

$$Y_{\ell}^m = C_{\ell}^m \cdot P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{і} \quad Y_{\ell}^{-m} = C_{\ell}^{-m} \cdot P_{\ell}^{-m}(\cos \theta) e^{-im\varphi}.$$

Тоді

$$Y_{\ell}^{m'} = \frac{1}{\sqrt{2}} C_{\ell}^m P_{\ell}^m(\cos \theta) (e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}) = \frac{2}{\sqrt{2}} C_{\ell}^m P_{\ell}^m(\cos \theta) \cos(|m|\varphi)$$

$$Y_{\ell}^{m''} = \frac{1}{i\sqrt{2}} C_{\ell}^m P_{\ell}^m(\cos \theta) (e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}) = \frac{2}{\sqrt{2}} C_{\ell}^m P_{\ell}^m(\cos \theta) \sin(|m|\varphi)$$

лінійні комбінації хвильових функцій - це дійсні функції, якими зручно користуватися.

Скориставшись таблицею 8.1, наведемо приклади кутових залежностей атомних орбіталей для **s**, **p** і **d** станів:

1. **s - стан**; $Y_{\ell}^m \sim \text{Const}$; **s-орбіталь** сферично симетрична;
2. **p - стан**; $Y_{\ell}^{\pm m} \sim \sin \theta \cdot \exp\{\pm im\varphi\}$; лінійні комбінації дають 3 функції: $Y_{\ell}^1 = C \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$; $Y_{\ell}^{1''} = C \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$; $Y_{\ell}^0 \sim C \cdot \cos \theta$, які називаються **p_x , p_y , p_z -орбіталами**, тому що формули перетворення декартових координат у сферичні мають такий вигляд:
 $x = r \sin \theta \cdot \cos \varphi$;
 $y = r \sin \theta \cdot \sin \varphi$;
 $z = r \cos \theta$;

3. **d - стан**;

$$Y_{\ell=2}^{m=\pm 2} \propto \sin^2 \theta \cdot e^{\pm i2\varphi}; \quad Y_{\ell=2}^{m=\pm 1} \propto \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}; \quad Y_{\ell=2}^{m=0} \propto (3 \cos^2 \theta - 1);$$

лінійні комбінації дають 5 **d - атомних орбіталей**, назви яких зв'язані, як і для p – орбіталей, з формулами перетворення декартових координат на сферичні. Формули для них наведені у таблиці 8.2.

Таблиця 8.2. Формули для d - орбіталей

$d_{x^2-y^2}$	$\sim \sin^2\theta \cdot \cos 2\varphi = \sin^2\theta \cdot \cos^2\varphi - \sin^2\theta \cdot \sin^2\varphi = (x^2 - y^2) \cdot (r^{-2})$
d_{xy}	$\sim \sin^2\theta \cdot \sin 2\varphi = 2 \sin\theta \cdot \sin\varphi \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi = xy \cdot 2(r^{-2})$
d_{xz}	$\sim \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \cos\varphi = xz \cdot (r^{-2})$
d_{yz}	$\sim \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \sin\varphi = yz \cdot (r^{-2})$
d_{z^2}	$\sim 3(\cos^2\theta - 1) = z^2 \cdot (r^{-2})$

На рис.8.1 схематично наведено просторовий розподіл атомних орбіталей, з якого видно, що кутовий розподіл електронних хмар анізотропний. Існують напрямки, вздовж яких, головним чином, **направлений кутовий її розподіл**.

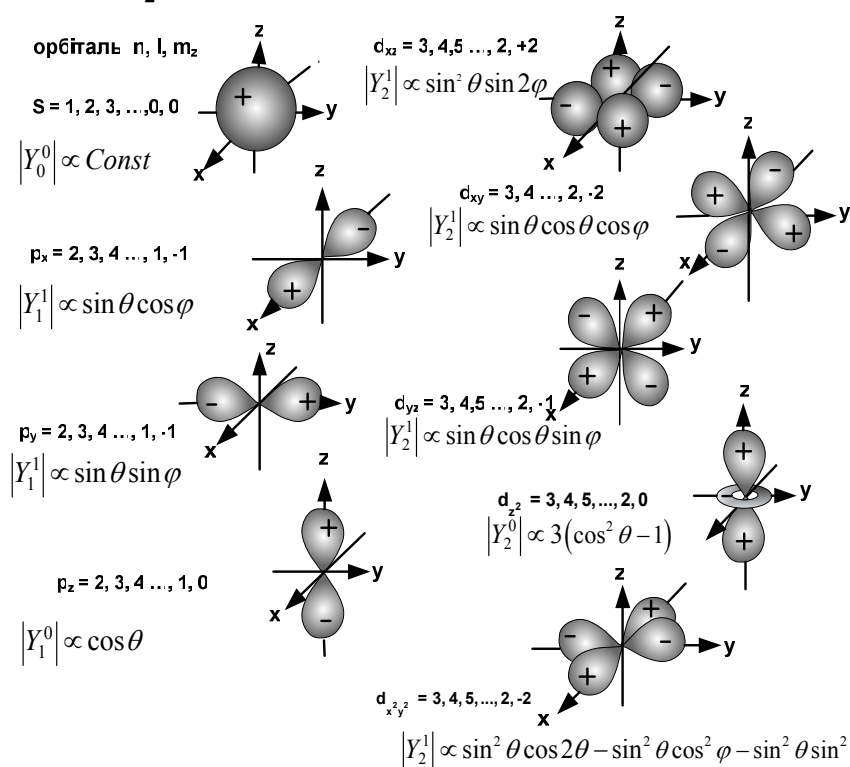


Рис.8.1. Поверхні, що обмежують s-, p- і d- орбіталі. Знаки визначаються знаками орбіталей.

8.4. Фізичний зміст квантових чисел m та ℓ

Запишемо вираз для кінетичної енергії електрона в сферичних координатах

$$T = \frac{m_0}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2) = \frac{1}{2m_0} \left(L_r^2 + \frac{L_\theta^2}{r^2} + \frac{L_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) = \quad (8.29)$$

$$= \frac{1}{2m_0} (L_r^2 + L_{\theta,\varphi}^2)$$

де
$$L_r^2 = m_0^2 \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \quad (8.30)$$

$$L_{\theta,\varphi}^2 = \left(m_0 r^2 \frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \left(m_0 r^2 \sin^2 \theta \frac{d\varphi}{dt} \right)^2. \quad (8.31)$$

Оператор кінетичної енергії має вигляд

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{r,\theta,\varphi} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_r - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{\theta,\varphi}. \quad (8.32)^3$$

Порівнюючи вираз для кінетичної енергії (8.29) з виразом для її оператора (8.32), можемо встановити, що оператор кутового моменту кількості руху має вигляд

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} = -\hbar^2 \Delta_{\theta,\varphi}. \quad (8.33)$$

Його власні функції знаходяться із рівняння:

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi \quad (8.34)$$

або

$$-\hbar^2 \Delta_{\theta,\varphi} \psi = L^2 \psi. \quad (8.34^*)$$

Кутова частина рівняння Шредінгера мала подібний до (8.34*) вигляд

$$\Delta_{\theta,\varphi} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) + \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = 0 \quad (8.16)$$

Порівнюючи (8.16) і (8.34*), бачимо, що вони тотожні тоді, коли

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1) \quad \text{і} \quad \psi = Y_{\ell m}(\theta, \varphi).$$

$$^3 \hat{T} = \frac{1}{2m_0} (\hat{L}_r^2 + \hat{L}_{\theta,\varphi}^2) = \frac{1}{2m_0} \left(\hat{L}_r^2 + \frac{\hat{L}_\theta^2}{r^2} + \frac{\hat{L}_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\Delta_r + \frac{\Delta_\theta}{r^2} + \frac{\Delta_\varphi}{r^2 \sin^2 \theta} \right)$$

Тому можна дійти до **висновку**, що **квадрат моменту кількості руху електрона в полі центральних сил визначається квантовим числом ℓ**

$$L^2 = \hbar^2 \ell (\ell + 1) , \quad (8.35)$$

де квантове число ℓ набуває значення

$$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

В спектроскопії стаціонарні стани руху з різними квантовими числами ℓ позначаються буквами, а саме:

ℓ	0	1	2	3	4
стан	s	p	d	F	g

В стані з $\ell = 0$, тобто в s-стані, момент кількості руху дорівнює нулю ($L_{\ell=0} = 0$).

Можна також показати, що оператор проекції моменту кількості руху на вісь z має вигляд

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (8.36)$$

Дійсно, $\hat{L} = [\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}][\vec{r} \cdot -i\hbar \nabla]$, а $\hat{L}_z = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \right)$. Якщо тепер перейти

від декартових до сферичних координат за допомогою таких співвідношень $x = r \sin \theta \cos \varphi$; $y = r \sin \theta \sin \varphi$; $z = r \cos \theta$, то отримаємо формулу (8.36).

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} = -r \sin \theta \cdot \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cdot \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y},$$

$$\text{тому } L_z = -i\hbar \left(-y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Тепер запишемо основне рівняння квантової механіки для проекції моменту кількості руху

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi \quad (8.37)$$

або з урахуванням (8.36)

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = L_z \psi \quad (8.37^*)$$

Рівняння (8.37*) має такий розв'язок:

$$\psi = C \exp\{im\varphi\}, \quad (8.38)$$

який збігається з виглядом хвильової функції електрона від кута φ в атомі водню $\Phi_m(\varphi) = C \exp\{im\varphi\}$. Підставивши її в рівняння (8.37), отримаємо:

$$\hbar m = L_z. \quad (8.39)$$

Формула (8.39) визначає, що проекція моменту кількості руху на вісь z залежить від квантового числа m . Його **фізичний зміст полягає в тому, що воно визначає проекцію моменту кількості руху електрона на напрямок осі z** . Воно набуває такі значення:

$$m = l, l-1, l-2, l-3, \dots, 0, -1, -2, -3, \dots, -l$$

тобто воно при заданому квантовому числі m може мати $2l+1$ значень. **Квантове число m називається магнітним квантовим числом**. Ця назва виникла тому, що, згідно (4.21*) між магнітним і механічним моментами існує зв'язок:

$$\left| \frac{\mu_z}{L_z} \right| = g \frac{e}{2 m_0 c}, \quad (8.40)$$

де g - гіромагнітний фактор рівний 1 для орбітального моменту кількості руху ($g_L = 1$). Із співвідношення (8.40) можна записати

$$\mu_z = g m \mu_0 \quad (8.41)$$

де $\mu_0 = \frac{e}{2 m_0 c} = 9,2741 \cdot 10^{-21} \text{ ерг} \cdot \text{Гс}^{-1}$ магнетон Бора.

Магнітний момент визначається за формулою

$$\mu = \oint \mathbf{j} d\mathbf{s} = \oint \frac{ie\hbar}{2m_0} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi).$$

Його проекції мають вигляд:

$$\mu_r = \frac{1}{c} \oint j_r ds; \quad \mu_\theta = \frac{1}{c} \oint j_\theta ds; \quad \mu_\varphi = \frac{1}{c} \oint j_\varphi ds,$$

$$j_r = \frac{ie\hbar}{2m_0} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \right); \quad j_\theta = \frac{ie\hbar}{2m_0 r} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right);$$

$$\text{де } j_{\varphi} = \frac{ie\hbar}{2m_0 r \sin \theta} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \varphi} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right).$$

Оскільки $\psi = R(r)\theta(\theta)\Phi(\varphi)$ і $R(r)\theta(\theta)$ - дійсна функція, то із всіх проекцій лише $\mu_{\varphi} \neq 0$. Тоді

$$j_{\varphi} = \frac{e\hbar}{m_0 r \sin \theta} |\psi_{n,l,m}|^2;$$

$$\begin{aligned} \mu_z &= \frac{1}{c} \int j_{\varphi} (\pi r^2 \sin^2 \theta) d\sigma = \frac{e\hbar}{2m_0 c} m \int \frac{2\pi r^2 \sin^2 \theta}{r \sin \theta} |\psi_{n,l,m}|^2 d\sigma = \\ &= \frac{e\hbar}{2m_0 c} m \int |\psi_{n,l,m}|^2 2\pi r \sin \theta d\sigma = \frac{e\hbar}{2m_0 c} m \int |\psi_{n,l,m}|^2 dV = \frac{e\hbar}{2m_0 c} m; \\ \left| \frac{\mu_z}{L_z} \right| &= g \frac{e}{2m_0 c}. \end{aligned}$$

За допомогою хвильових функцій ми отримали відношення проекції магнітного моменту до механічного таке, як і раніше в теорії Бора.

=====
 Таким чином, формула (8.41) вказує, що **фізичний зміст квантового числа m полягає в тому, що воно визначає проекцію магнітного моменту на напрямок осі z .**

8.5. Просторове квантування

Формула (8.39) є умовою просторового квантування. ***Просторове квантування полягає в тому, що при вимірюванні проекції моменту кількості руху L_z ми обов'язково отримаємо значення, кратне \hbar , і цих проекцій буде стільки, скільки значень має магнітне число m .***

До вимірювання L_z хвильова функція будь-якого фізичного стану $\psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r)\Theta_m(\theta)\Phi_m(\varphi)$ може бути представлена у вигляді суперпозиції $2\ell+1$ власних значень оператора проекції моменту кількості руху L_z , які розрізняються значеннями магнітного квантового числа m .

$$\Psi_{\partial o} = R_n^\ell(r) \Theta_\ell^m(\theta) \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} C_m \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{im\varphi\} . \quad (8.42)$$

До вимірювання вектор \mathbf{L} не має визначеної орієнтації у просторі.

Після вимірювання, в процесі якого треба обов'язково прикласти силове поле вздовж осі z , фіксується певне значення проекції моменту кількості руху L_z . Ймовірність знайти цю проекцію визначається величиною $|C_m|^2$. Тому, після вимірювання хвильова функція ($\psi_{\text{після}}$) відрізняється від її значення ($\psi_{\text{до}}$) до вимірювання ($\psi_{\partial o} \neq \psi_{\text{після}}$). У квантовій механіці строго доводиться, що оператори проекцій моментів кількості руху на вісях x , y і z \mathbf{L}_x , \mathbf{L}_y , \mathbf{L}_z **не комутують між собою, тобто виконуються такі співвідношення**

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x &= i\hbar \hat{L}_z \\ \hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x &= i\hbar \hat{L}_y \\ \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y &= i\hbar \hat{L}_x \end{aligned} \quad (8.43)$$

Ці співвідношення можна досить просто довести, якщо згадати, що оператори моменту кількості руху і його проекції мають такий вигляд

$$\hat{\mathbf{L}} = [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}] = [\hat{\mathbf{r}}, (-i\hbar\vec{\nabla})]$$

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y$$

$$\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z$$

$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$$

а
$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$

Некомутативність, або виконання співвідношень (8.43), означає, що одночасно **не можна точно вимірювати хоча би дві проекції моменту кількості руху**. Вимірювання проекції моменту кількості руху уявно допускає, що для цього потрібно включити поле, щоб визначити напрям осі, на яку проектується момент кількості руху. Наявність поля призводить до появи моменту сил, під дією якого починається *прецесія моменту кількості руху навколо цієї осі*.

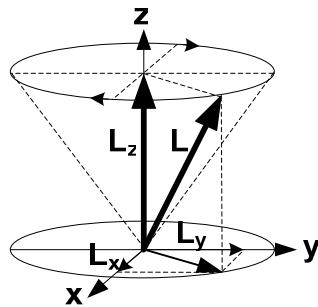


Рис.8.2. Прецесія моменту кількості руху.

одночасно вимірювати, тому що

$$\Delta r \Delta p > \hbar.$$

Разом з тим **одночасно можна визначити L^2 і L_z , тому що вони комутують**

$$\begin{aligned}\hat{L}_x \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_x &= 0 \\ \hat{L}_y \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_y &= 0 \\ \hat{L}_z \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_z &= 0\end{aligned}\tag{8.44}$$

Ці співвідношення можна також перевірити підставивши вирази для проекцій моменту кількості руху (8.43) і вираз для оператора квадрата моменту кількості руху (8.33) у (8.44).

Комутативність \hat{L}^2 і однієї із його проекцій $\hat{L}_{x,y,z}$ означає, що їх можна одночасно вимірювати, але вимірювання призведе до невизначеності двох інших проекцій моменту кількості руху. Покажемо це на такому прикладі. Нехай задано значення квантового числа ℓ . Воно визначить величину квадрата моменту кількості руху

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1)$$

або його абсолютну величину при будь-якому $\ell > 0$

$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} > L_{z,\max} = m_{\max}\hbar = \ell\hbar. \quad (8.45)$$

Із співвідношення (8.45) видно, що вимірювання максимального значення проекції моменту кількості руху, наприклад L_z , призводить до того, що L_x і L_y стають невизначеними, бо

$$L^2 = \langle L_x^2 \rangle + \langle L_y^2 \rangle + \langle L_z^2 \rangle > L_z^2. \quad (8.46)$$

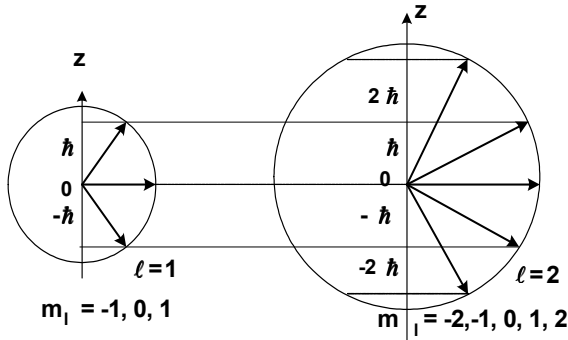


Рис.8.3.

Можливість вимірювати одночасно момент кількості руху і одну із його проекцій називається просторовим квантуванням. Як видно, просторове квантування в квантовій механіці суттєво відрізняється від просторового квантування в моделі Бора-Зомерфельда тим, що L_z і L не повністю визначає орієнтацію моменту кількості

руху у просторі. До вимірювання ми їх не знаємо. Після вимірювання ми знаємо лише $|\mathbf{L}|$ і одну із його проекцій $L_{x,y,z}$. На схематичному рис. 8.3 наведені, наприклад, можливі випадки вимірювання абсолютного значення моменту кількості руху і його проекції для двох випадків: для $\ell = 1$ і $\ell = 2$. Процесія вектора \mathbf{L} під час вимірювання однієї з проекцій (рис.8.2) створює невизначеність для двох останніх його проекцій.

8.6. Радіальна частина хвильової функції електрона атома водню

«Не обізнаний з математикою
не входить у цей дім»

Напис над воротами
академії Платона

Рівняння радіальної частини хвильової функції електрона в атомі водню має вигляд:

$$\Delta_r R(r) + k^2(r)R(r) - \frac{\lambda}{r^2}R(r) = 0, \quad (8.47)$$

де $\lambda = \ell(\ell+1)$; $k^2(r) = \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} \right)$, а $\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$.

Тоді

$$\Delta_r R + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^2} \right) R = 0, \quad (8.48)$$

де

$$\hbar^2 \ell(\ell+1) = L_{\theta\varphi}^2.$$

Спочатку проаналізуємо у формулі (8.48) вираз у дужках,

$$U'(r) = -\frac{e^2 Z}{r} + \frac{L_{\theta\varphi}^2}{2m_0 r^2} = V(r) + \frac{L_{\theta\varphi}^2}{2m_0 r^2}. \quad (8.49)$$

Його можна розглядати як ефективний потенціал $U'(r)$, до складу якого, крім електростатичного потенціалу, входить також енергія кутового руху. Залежність цього потенціалу від відстані між електроном і ядром зображена на схематичному рис.8.4.

Для $E > 0$ ефективний потенціал має форму потенціального бар'єра, тому енергетичний спектр власних значень E буде неперервним, як у вільного електрона.

Для $E < 0$ ефективний потенціал має форму потенціальної ями.

Електрон в цій ямі матиме дискретний спектр власних енергій.

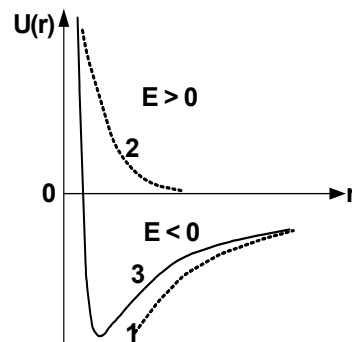


Рис.8.4. Залежність потенціалу $U(r)$ від відстані r :

$$1 - U_1(r) = -\frac{e^2 Z}{r}; \quad 2 - U_2(r) = \frac{L_{\theta\varphi}^2}{2m_0 r^2}; \quad 3 - U'(r) = U_1 = U_2.$$

Розв'язок рівняння (8.48) знаходять у вигляді спеціальних **поліномів Лягера**:

$$R_{n,\ell} \left(\rho = \frac{r 2 Z}{a_0 n} \right) = C_{n,\ell} e^{-0,5 \rho} \rho^\ell Q_{n+1}^{2\ell+1}(\rho), \quad (8.50)$$

де окремі члени у (8.50) зв'язані співвідношенням

$$Q_{n+1}^{2\ell+1}(\rho) = \frac{d^{(2\ell+1)}}{d\rho^{(2\ell+1)}} Q_{n+1}(\rho)$$

$$Q_{n+1}^{2\ell+1}(\rho) = a_0 \rho^{\ell+1} \left[1 - \frac{n-\ell-1}{1!(2\ell+2)} \left(\frac{2Z\rho}{n} \right) + \frac{(n-\ell-1)(n-\ell-2)}{2!(2\ell+2)(2\ell+3)} \left(\frac{2Z\rho}{n} \right)^2 + \dots \right. \\ \left. + (-1)^{n-\ell-1} \frac{(n-\ell-1)(n-\ell-2)\dots 1}{2!(2\ell+2)(2\ell+3)\dots(2\ell+n-\ell-1+1)} \left(\frac{2Z\rho}{n} \right)^{n-\ell-1} \right]$$

Проаналізуємо власні значення **E** рівняння (8.48). Введемо позначення: $-\alpha^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2}$; $a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m_0}$. Тоді рівняння (8.48) стає наступним:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(-\alpha^2 + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (8.48^*)$$

Розглянемо асимптотичні розв'язки (8.48*). При $r \rightarrow \infty$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} - \alpha^2 R = 0; \quad R \propto \exp\{-\alpha r\}, \text{ де } a > 0, \text{ бо при } a < 0 \quad R \rightarrow \infty.$$

Розглянемо випадок, коли $r \rightarrow 0$. У цьому разі у (8.48*) повинні залишитися члени з максимальним показником степені

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} R = 0. \quad (8.49)$$

Розв'язок (8.49) будемо шукати у вигляді $R \propto r^{-\gamma}$. Це дає наступне:

$$\gamma^2 - \gamma - \ell(\ell+1) = 0 \quad (8.50)$$

$$\gamma = +\frac{1}{2} \pm \left(\ell + \frac{1}{2} \right) = \begin{cases} \ell+1 \\ -\ell \end{cases} \quad (8.51)$$

Залишаємо лише перший корінь, бо при $\gamma = -\ell$ і $r \rightarrow 0 \quad R \rightarrow \infty$. Тому залишається тільки $R \rightarrow r^\ell$.

Будемо шукати розв'язок (8.48*) при $r \rightarrow 0$ таким чином:

Підставивши (8.49) у (8.48*) , отримаємо наступний вираз:

$$R = \frac{W(r)}{r} e^{-ar} \quad (8.51a)$$

$$\frac{d^2 W}{dr^2} - 2\alpha \frac{dW}{dr} + \frac{2Z}{a_0 r} W - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} W = 0 \quad (8.52)$$

Нехай

$$W(r) = \sum_{k=\nu}^{\infty} a_k r^k . \quad (8.53)$$

Нижчий член ряду (8.51) при $k=\square$, для нього, як і в (8.50),

$$\nu(\nu-1) - \ell(\ell+1) = 0 \quad (8.54)$$

З рівняння маємо наступне:

$$\nu = \begin{cases} \ell+1 \\ -\ell \end{cases} . \quad (8.55)$$

І так як згідно (8.55), ℓ не може бути від'ємним, то залишається лише значення $\ell+1$, тобто ряд повинен починатися членом r^{+1}

$$W(r) = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{\nu} r^{\ell+1+\nu} \quad (8.56)$$

Підставивши (8.56) у (8.52) , одержимо тотожність

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \left\{ \left[(\ell+1+\nu)(\ell+\nu) - \ell(\ell+1) \right] r^{\nu+\ell-1} - \left[2\alpha(\nu+\ell+1) - \frac{2Z}{a_0} \right] r^{\nu+\ell} \right\} = 0$$

Прирівняємо коефіцієнти при однакових показниках ступеней

$$\begin{aligned} a_{\nu+1} \left[(\ell+1+\nu+1)(\ell+1+\nu) - \ell(\ell+1) \right] r^{\nu+\ell-1} = \\ = a_{\nu} \left[2\alpha(\nu+\ell+1) + \frac{2Z}{a_0} \right] r^{\nu+\ell} \end{aligned} \quad (8.57)$$

Звідки отримаємо рекурентне співвідношення:

$$\frac{a_{\nu+1}}{a_{\nu}} = \frac{2\alpha(\nu+\ell+1) + \frac{2Z}{a_0}}{\left[(\ell+1+\nu+1)(\ell+1+\nu) - \ell(\ell+1) \right]} . \quad (8.59)$$

Для того щоб ряд (8.56) був скінченним, потрібно, щоб з певного номера його коефіцієнти дорівнювали нулеві, тобто за умовою

$$-2\alpha(\nu + \ell + 1) + \frac{2Z}{a_0} = 0. \quad (8.60)$$

Скориставшись позначеннями, що були використанні в рівнянні (8.48*), маємо:

$$\alpha^2 = -\frac{2Ea_0}{e^2} = -\frac{E}{E_1}. \quad (8.61)$$

Комбінуючи (8.60) і (8.61), остаточно запишемо вираз для власного значення енергії електрона

$$E = -\frac{E_1 Z^2}{(n_r + \ell + 1)^2}, \quad (8.62)$$

де $|E_1| = \frac{e^2}{2a_0}$. Позначимо $n = n_r + \ell + 1$, тоді

$$E = -\frac{e^2 Z^2}{2a_0 n^2}, \quad (8.63)$$

де $n = n_r + \ell + 1$ - **головне квантове число**. Його фізичний зміст полягає в тому, що **воно визначає власні енергії (енергії стаціонарних станів)** електрона в атомі водню. Головне квантове число **n набуває** всі значення від нуля до ∞

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

Розглянемо найпростіший випадок, коли $\ell = 0$, $n_r = 0$ а $n = 0 + 0 + 1 = 1$. Для нього із (8.51) та (8.56) можна записати

$$R = \frac{W(r)}{r} e^{-\alpha r} = \frac{e^{-\alpha r}}{r} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} r^{\nu+\ell+1} = \frac{e^{-\alpha r}}{r} a_{\nu=0} r^{0+0+1} = C e^{-\alpha r}.$$

(8.64)

Перевіримо чи (8.64) є розв'язком рівняння (8.46). Для цього підставимо (8.64) в (8.48)

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2dR}{rdr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^2} \right) R = 0$$

$$\alpha^2 R - \frac{2}{r} \alpha R + \frac{2m_0}{\hbar^2} E R + \frac{2m_0 e^2 Z}{\hbar^2 r} R = 0$$

Воно стає тотожністю, коли коефіцієнти при членах з однаковими степенями від $1/r$ стають рівними нулеві

$$\alpha^2 + \frac{2m_0}{\hbar^2} E = 0 ; \quad -2\alpha + \frac{2Z}{a_0} = 0$$

або $\alpha = Z/a_0$. Тоді $E_1 = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2m_0 e^2} = -Z^2 \frac{e^2}{2a_0}$, де a_0 – радіус Бора. Таким

чином, ми отримали вираз для енергії основного стану електрона в атомі водню, коли $n = 1$.

Тепер проаналізуємо **радіальний розподіл електронної хмари** $|R^*(r)R(r)|4\pi r^2 dr$ або ймовірність того, що електрон знаходиться в інтервалі значень r від r до $r+dr$. Вона є добутком густини ймовірності $|R^*(r)R(r)|$ і елементу об'єму $4\pi r^2 dr$. Спочатку знайдемо її для стану **1s**, в якому $Z = 1$, $n = 1$, $\ell = 0$

$$w(r)dr = R_1^0 R_1^0 e^{-\frac{2r}{a_0}} 4\pi r^2 dr = C^2 4\pi r^2 \exp\left\{-\frac{2r}{a_0}\right\} dr \quad (8.65)$$

Ймовірність $w(r)$ має екстремум. Знайдемо його положення

$$\frac{dw}{dr} = C^2 8\pi r \exp\left\{-\frac{2r}{a_0}\right\} + C^2 4\pi \left(-\frac{2}{a_0}\right) r^2 \exp\left\{-\frac{2r}{a_0}\right\} = 0.$$

$$2r - \frac{2r^2}{a_0} = 0.$$

Екстремум знаходиться за умовою $r_{max} = a_0$, тобто найбільша ймовірність знайти електрон у стані 1s атома водню має місце на відстані першої борівської орбіти a_0 .

Наведемо радіальний розподіл електронної хмари або *радіальну частину атомних орбіталей в атомі водню*. Він залежить від квантових чисел n і ℓ (таблиця 8.2).

Приклади розподілу $R_{n,\ell}(r)$, $R_{n,\ell}^2(r)$ і $4\pi r^2 R_{n,\ell}^2(r)$ для декількох квантових чисел n і ℓ наведені на рис. 8.5. Радіальна частина хвильової функції може зменшуватись і змінювати знак, а густина радіального розподілу завжди позитивна і має характерні максимуми найбільш вірогідного знаходження електронної густини. На рис.8.6 радіальний розподіл електронної густини зображений у масштабі відстаней r .

Збільшення квантових чисел зсуває максимум електронної густини на більші відстані від ядра. Для того, щоб уявити собі повний просторовий розподіл електронної густини, користуються хвильовою функцією $\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ і просторовий розподіл графічно зображають іншими способами. Один із прикладів такого зображення хвильової функції стану $2p_x$ представлений на рис.8.7. Рис.8.7.а дає уявлення про трьохвимірний розподіл хвильової функції, а рис.8.7.б - про контурну карту хвильової функції, на якій кривими з'єднані точки з однаковими значеннями $\psi/2p_x$.

Видно, що просторовий розподіл електронної густини в стані $2p_x$ направлений вздовж осі x . Це означає, що атомні р-орбіталі направлені вздовж певних осей.

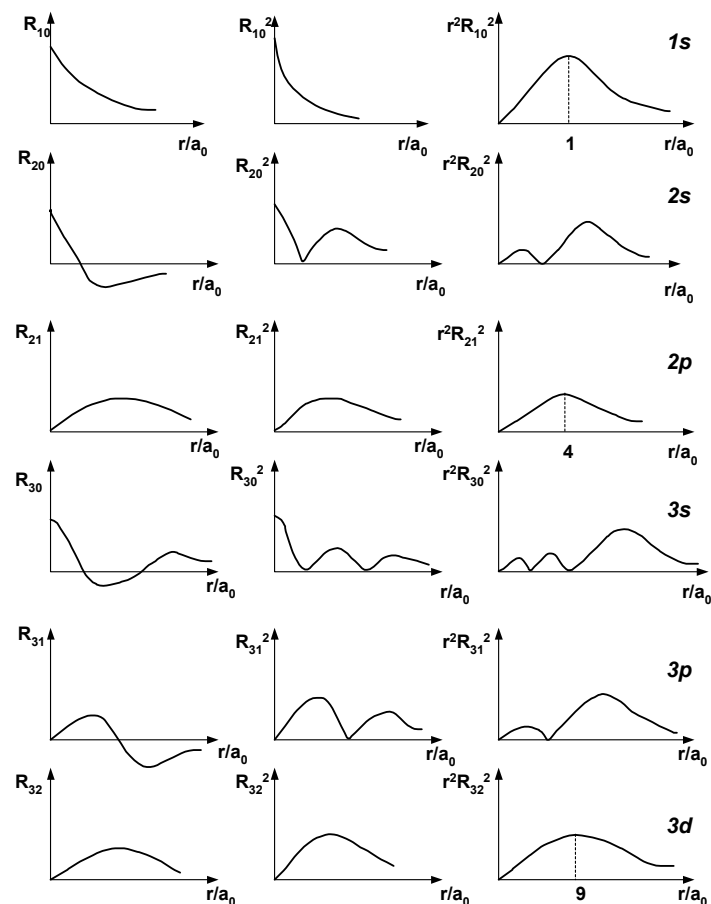


Рис.8.5. (1) - $R_{n,l}(r/a_0)$ атома H, (2) - $R_{n,l}^2(r/a_0)$ та (3) - $4\pi r^2 R_{n,l}^2(r/a_0)$.

На рис.8.7.в зображена залежність ψ_{2px} -хвильової функції від x . Вона змінює знак. Тому, при побудові атомних орбіталей їм приписують знак хвильової функції. Наприклад, на рис.8.7.б вздовж осі $x > 0$ атомній орбіталі приписують знак +, при $x < 0$ - знак мінус.

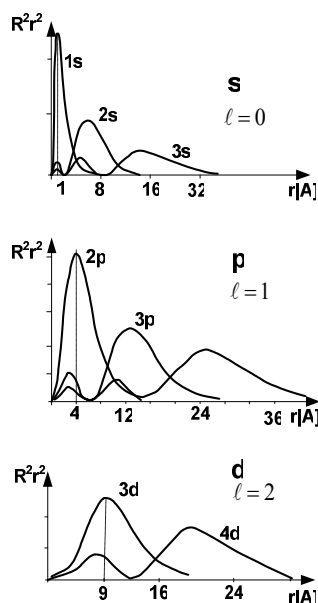


Рис.8.6. Радіальний розподіл електронної густини в атомі водню $|R|^2 r^2$.

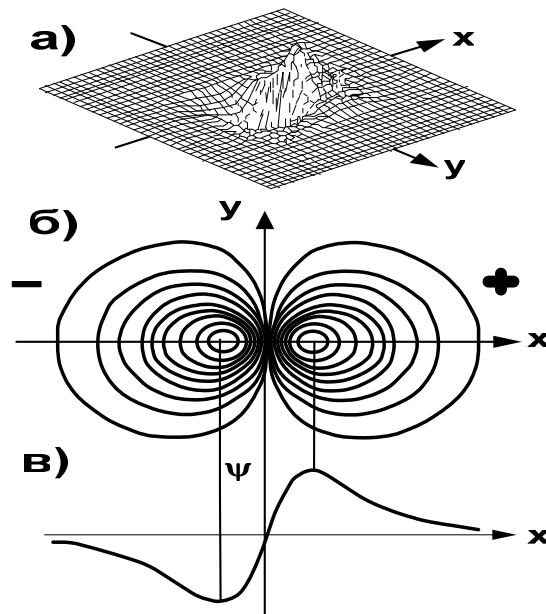


Рис. 8.7. Радіальний розподіл електронної густини $|R|^2 r^2$ в атомі Н для $2p_x$ стану: а - $|R|^2 r^2$; б - контурна карта; в - хвильова функція.

Таблиця 8.2. Радіальна частина хвильових функцій атома водню для $n = 1, 2, 3$; $\rho = r/a_0$

	n	ℓ	$R(\rho)$	$R^2(\rho)$	$\rho^2 R^2(\rho)$
1s	1	0	$e^{-\rho}$	$e^{-2\rho}$	$\rho^2 e^{-2\rho}$
2s	2	0	$0,177(2-\rho)e^{-\rho/2}$	$0,031(2-\rho)^2 e^{-\rho}$	$\rho^2 0,031(2-\rho)^2 e^{-\rho}$
2p	2	1	$0,102\rho e^{-\rho/2}$	$0,010\rho^2 e^{-\rho}$	$\rho^2 0,010\rho^2 e^{-\rho}$
3s	3	0	$0,007(27-18\rho+2\rho^2)e^{-\rho/3}$	$0,000005(27-18\rho+2\rho^2)^2 e^{-\rho}$	$\rho^2 0,000005(27-18\rho+2\rho^2)^2 e^{-\rho}$
3p	3	1	$0,01\rho(6-\rho)e^{-\rho/3}$	$0,0001(6-\rho)^2 e^{-2\rho/3}$	$\rho^2 0,0001(6-\rho)^2 e^{-2\rho/3}$
3d	3	2	$0,004e^{-\rho/3}$	$0,0000016e^{-2\rho/3}$	$\rho^2 0,0000016e^{-2\rho/3}$

8.7 . Квантові числа та їхній фізичний зміст

Нерелятивістська модель атома водню на основі рівняння Шредінгера визначає стаціонарні стани трьома квантовими числами n , ℓ і m .

Головне квантове число n визначає енергію стаціонарного стану

$$E_n = - \frac{e^2 Z^2}{2 a_0 n^2} \quad (8.64)$$

де

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m_0}$$

а n набуває значень:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty \quad (8.65)$$

Побічне або орбітальне квантове число ℓ визначає квадрат моменту кількості руху $L^2 = [r, p]^2$

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \quad (8.66)$$

і набуває таких дискретних значень $0 \leq \ell \leq n-1$

$$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, n - 1 \quad (8.67)$$

Воно подібне до числа n_φ в моделі Бора-Зомерфельда, проте $\ell = n_\varphi - 1$. Так як енергія стану визначається лише головним квантовим числом, то при даному n **має місце n -кратне виродження** (при даній енергії є n станів руху з різними ℓ , тобто з різними моментами кількості руху $L = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)}$).

Магнітне квантове число m визначає проекцію моменту кількості руху на вісь z

$$L_z = m \hbar \quad (8.68)$$

і набуває таких дискретних значень

$$m = \pm 0; \pm 1; \pm 3; \pm 4; \dots, \pm \ell, \quad (8.69)$$

тобто для даного значення ℓ має $2\ell + 1$ значень, що ілюструє таблиця 8.3.

Таблиця 8.3. Кількість станів із різними значеннями квантового числа m в станах, що визначаються квантовим числом ℓ .

Стан	s	p	d	f
ℓ	0	1	2	3
$2\ell+1$	1	3	5	7

При заданому значенні n може бути n^2 станів із різними значеннями квантових чисел ℓ та m , тобто має місце **n^2 - кратне виродження**. Дійсно:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = \frac{1 + \{2(n-1) + 1\}}{2} n = n^2.$$

Таким чином, **у сучасній атомній фізиці квантові числа відіграють дуже важливу роль. Вони визначають параметри стаціонарних електронних станів у атомі: енергію, момент кількості руху та магнітний момент, зв'язаний з ним. Квантові числа дозволяють визначати ці величини, а також можливу кількість станів. Виродження можна зняти за допомогою силових полів магнітного, електричного тощо.** Зняття виродження ми розглянемо в іншому розділі. Переходи між окремими стаціонарними станами супроводжуються випромінюванням квантів електромагнітних хвиль і, щоб знайти їх, потрібно використати **правила відбору**.

8.8. Правила відбору квантових чисел

Розглянемо перехід з одного стаціонарного стану з E_n і ψ_n до іншого з E_k і ψ_k . Хвильові функції цих стаціонарних станів мають вигляд

$$\psi_{t,n,k} = \psi_{n,k}(x) e^{-i \frac{E_{n,k}}{\hbar} t} \quad (8.70)$$

Знайдемо середнє значення $\langle x \rangle$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{t,n,k}^* x \psi_{t,n,k} dx = \int \psi_{n,k}^* x \psi_{n,k} dx \quad (8.71)$$

З формули (8.71) видно, що в стаціонарних станах середнє значення $\langle x \rangle$ не залежить від часу. Тому й середній дипольний момент **$e\langle x \rangle$** не

залежить від часу. Незалежність дипольного моменту від часу означає, що в цьому випадку не відбувається випромінювання електромагнітних хвиль.

Розглянемо тепер перехід з одного стаціонарного стану із квантовим числом n до іншого з квантовим числом k . У перехідному стані виникає змішаний стан, який є суперпозицією цих двох станів n і k із хвильовою функцією ψ_t

$$\psi_t = C_n \psi_{t,n} + C_k \psi_{t,k} , \quad (8.72)$$

де $|C_n^* C_n|$ та $|C_k^* C_k|$ - імовірності системи знаходитись в стані n або в стані k . Умова нормування дає

$$C_n^* C_n + C_k^* C_k = 1. \quad (8.73)$$

Обчислимо тепер середнє значення $\langle x \rangle$ для змішаного стану

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} (C_n^* \psi_{t,n}^* + C_k^* \psi_{t,k}^*) x (C_n \psi_{t,n} + C_k \psi_{t,k}) dx = \\ &= C_n^2 \int \psi_n^* x \psi_n dx + C_k^2 \int \psi_k^* x \psi_k dx + \\ &+ C_k^* C_n \int \psi_k^* x \psi_n e^{i \frac{t}{\hbar} (E_k - E_n)} dx + C_n^* C_k \int \psi_n^* x \psi_k e^{-i \frac{t}{\hbar} (E_k - E_n)} dx \end{aligned} \quad (8.74)$$

В окремому випадку зв'язаної системи із двома станами цю задачу можна спростити, бо для такої системи

$$\psi_n^* \psi_k = \psi_k^* \psi_n \quad \text{і} \quad C_n^* C_k = C_k^* C_n$$

і формула (8.74) набуває вигляду

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= C_n^2 \langle x \rangle_n + C_k^2 \langle x \rangle_k + C_n^* C_k \langle x \rangle_{n,k} (e^{i \omega_{kn} t} + e^{-i \omega_{kn} t}) = \\ &= C_n^2 \langle x \rangle_n + C_k^2 \langle x \rangle_k + 2 C_n^* C_k \langle x \rangle_{nk} \cos(\omega_{kn} t) \end{aligned}$$

де
$$\omega_{kn} = \frac{1}{\hbar} (E_k - E_n)$$

$$\langle x \rangle_{kn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^* x \psi_n dx . \quad (8.75)$$

Вираз (8.75) називається **матричним елементом переходу** електрона з одного стану із квантовим числом n до іншого стану з квантовим числом k . Якщо під час цього переходу матричний елемент $\langle x \rangle_{kn}$ не дорівнює нулеві ($\langle x \rangle_{kn} \neq 0$), то й дипольний момент $e \langle x \rangle_{kn} \neq 0$. Це означає, що при такому переході диполь випромінює електромагнітні хвилі із частотою, яка визначається за правилом частот Бора $\hbar \omega = E_k - E_n$.

Таким чином, **матричний елемент визначає дозволені й заборонені переходи, тобто правила відбору:**

$$\begin{aligned} x_{mn} &= 0 && \text{заборонені переходи;} \\ x_{mn} &\neq 0 && \text{дозволені переходи.} \end{aligned} \quad (8.76)$$

Визначимо для прикладу правило відбору для магнітного числа m для дипольних переходів у випадку хвильових функцій електрона в атомі водню, для якого

$$\psi_{n,\ell,m} = R_n(r)\Theta_\ell^m(\theta)\Phi_m(\varphi) . \quad (8.77)$$

Знайдемо середнє значення $x = r \sin \theta \cos \varphi$

$$\langle x \rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_n^* R_n^\ell \Theta_\ell^{*m} \Theta_\ell^m \cdot r \sin \theta \cos \varphi \cdot \Phi_m^* \Phi_m \cdot r^2 \sin \theta d\theta d\varphi . \quad (8.78)$$

Інтеграли в (8.78) можна записати як добуток трьох інтегралів по r , θ і φ , тому що функції $R(r)$, $\Theta(\theta)$ і $\Phi(\varphi)$ залежать лише від своєї змінної r , θ або φ . За умовою, що $\langle x \rangle \neq 0$, знаходимо дозволений перехід. Це означає, що всі три інтеграли в (8.78) повинні не дорівнювати нулеві. Обмежимося розглядом інтеграла за змінною φ .

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \cos \varphi \Phi_m d\varphi &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \cos \varphi d\varphi = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) d\varphi = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} [e^{i(m-m'+1)\varphi} + e^{i(m-m'-1)\varphi}] d\varphi \neq 0 \end{aligned} \quad (8.79)$$

Умова (8.79) виконується лише, коли

$$\Delta m = \pm 1 \quad (8.80)$$

За умовою, що $\langle z \rangle \neq 0$, де $z = r \cos \theta$, таким же способом отримаємо ще одну умову відбору

$$\Delta m = 0 \quad (8.80^*)$$

Тому **правило відбору для магнітного квантового числа m для дипольних переходів має наступний вигляд**

$$\Delta m = 0; \pm 1 . \quad (8.81)$$

Аналогічно, аналізуючи інтеграл за θ , знайдемо **правила відбору для орбітального числа ℓ , яке має такий вигляд**

$$\Delta \ell = \pm 1 \quad (8.82)$$

Зміна головного квантового числа n не обмежується. Воно може змінюватись на будь-яке число одиниць.

Ці правила відбору справедливі лише для спонтанних дипольних переходів. Вони іноді називаються правилами відбору Лапорта. Для

інших випадків більш складних переходів, наприклад, квадрупольних та для вимушених переходів ці правила відбору ускладнюються.

8.9. Висновки

1. Електрони в атомі водню та ізоводневих атомів мають дискретні стаціонарні стани, енергія яких визначається головним квантовим числом $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2} Z^2, \quad (8.83)$$

де a_0 - радіус першої борівської орбіти.

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m_0}.$$

2. Для $E > 0$ спектр енергії електронів неперервний

$$E = \frac{p^2}{2m_0} \quad (8.84)$$

3. Скінчена маса ядра викликає ізотопічний зсув E_n і спектральних ліній

$$E_n = -Z^2 \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) \frac{1}{(1 + m_0/M)} \frac{1}{n^2} \quad (8.85)$$

4. Електрон в атомі "розмазаний" у просторі у вигляді "електронної хмари". Імовірність знайти електрон в елементарному об'ємі $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ визначається

$$R_n^{\ell*}(r) R_n^{\ell}(r) Y_{\ell}^{m*}(\theta, \varphi) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (8.86) \text{ і}$$

залежить не тільки від r , ℓ та m . При $n = 1$ і $Z = 1$ вона має максимум на відстані $r_{\max} = a_0$ і при збільшенні n r_{\max} збільшується.

5. Стаціонарні стани визначаються трьома квантовими числами:

n - визначає енергію і набуває таких значень: $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$,

ℓ - визначає абсолютну величину моменту кількості руху

$$L^2 = \hbar^2 \ell (\ell + 1)$$

і набуває таких значень: $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$;

m - визначає проекцію моменту кількості руху на вісь z

$$L_z = m \hbar$$

l набуває таких значень : $m_l = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots; \pm l$.

6. Для даного квантового числа ℓ число m_l набуває $(2\ell + 1)$ значень

ℓ	0	1	2	3	4	5
Стан	s	p	D	f	g	H
$2\ell+1$	1	3	5	7	9	11

7. При даному значенні n існує n^2 станів

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = \frac{1 + [2(n-1)+1]}{2} n = n^2, \quad (8.87)$$

або n^2 - виродження.

8. В атомі водню існує стан з орбітальним квантовим числом $\ell = 0$, у якого момент кількості руху дорівнює нулеві

$$L_{\ell=0} = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} = 0. \quad (8.88)$$

9. Стан з орбітальним квантовим числом $\ell = 0$ не має також орбітального магнітного моменту

$$|\mu| = |L| \frac{e}{2m_0c} = \frac{e\hbar}{2m_0c} \sqrt{\ell(\ell+1)} = \mu_0 \sqrt{\ell(\ell+1)} = 0. \quad (8.89)$$

$$|\mu_z| = |L_z| \frac{e}{2m_0c} = \frac{e\hbar}{2m_0c} \sqrt{\ell(\ell+1)} = \mu_0 m_\ell = 0.$$

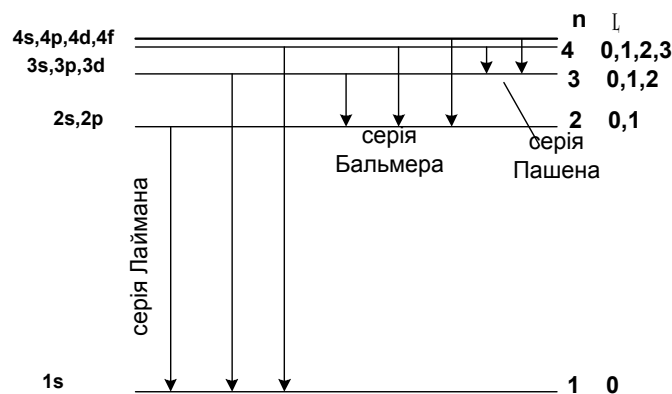


Рис.8.6. Схема термів і основних електронних переходів атома водню.

- 10. Виродження по орбітальному числу ℓ знімається магнітним полем, тому що енергія електрона в атомі, що знаходиться в магнітному полі з напруженістю H , залежить від магнітного квантового числа m ,**

$$E'_n = E_n + \mu_0 H m, \quad (8.90)$$

яке може мати $2\ell+1$ значень.

- 11. Спектральні серії спектра атома водню залежать лише від головного квантового числа n , тому що енергія електрона в атомі водню не залежить від орбітального квантового числа, тобто має місце виродження по орбітальному числу ℓ . Якщо відсутнє зовнішнє магнітне поле, то існує також виродження і по магнітному квантовому числу.**

8.10. Контрольні запитання та вправи

1. Як відображається специфічні властивості атома при розгляді його будови в квантовій механіці?
2. Як відображаються особливості поля центральних сил на просторовому розподілі ймовірності знаходження електронів в атомах?
3. Дайте визначення атомної орбіталі й наведіть приклади орбіталей атому водню.
4. Який фізичний зміст квантових чисел n , ℓ і m ?
5. У чому полягає просторове квантування?
6. Проаналізуйте комутативність і не комутативність квадрату моменту кількості руху і його проекцій.
7. Знайдіть середні значення $\langle r \rangle$ і $\langle 1/r \rangle$ для електрона в атомі водню.
8. Знайдіть середні значення кінетичної й потенціальної енергій електрона в атомі водню в стані $1s$.
9. Покажіть для атому водню, що $L_x \psi \neq k_1 \psi$ і $L_y \psi \neq k_2 \psi$, де k_1 і k_2 - сталі. Який зміст має цей результат?
10. Знайдіть різницю $\Delta\lambda$ між довжинами хвиль серії Бальмера в дейтерію, що виникає при переході електронів із рівня $n = 3$ на рівень з $n = 2$.
11. У чому причина появи правил відбору квантових чисел?
12. Знайдіть потенціал іонізації воднеподібного мезоатома з $Z = 10$.

13. Знайдіть енергію й момент імпульсу електронів в атомі водню, в станах 2p, 3p і 3d?
14. Покажіть, що розмірність $|\psi^*\psi|$ повинна бути см^{-3} для того, щоб вона вірно описувала густину ймовірності.
15. Покажіть, що якщо кожна з функцій $\psi_1(x)$ і $\psi_2(x)$ є розв'язком рівняння Шредінгера, то і їхня лінійна комбінація $\psi(x) = a_1\psi_1(x) + a_2\psi_2(x)$ теж є рішенням того самого рівняння.
16. Обчисліть значення r , для якого $|\psi^*\psi| r^2$ в 1s стані атома водню має максимум.
17. Знайдіть середнє значення хвильової функції в 1s стані атома водню. (Відповідь: $3a_0/2$)
18. Покажіть, що сума $|\psi^*\psi|$ для всіх станів з 2p залежить лише від r і не залежить від θ і φ .
19. Знайдіть магнітний момент атома водню в стані 3d.
20. Знайдіть енергію стаціонарного стану 2p для воднеподібного атома з $Z = 79$.

Тестові завдання

1. ЯКІ ЧИСЛОВІ ЗНАЧЕННЯ МОЖУТЬ НАБУВАТИ НАЗВАНІ КВАНТОВІ ЧИСЛА АТОМІВ ІЗОЕЛЕКТРОННОГО РЯДУ ВОДНЮ?

- 1) головне квантове число n ;
- 2) внутрішнє квантове число електрона j ;
- 3) орбітальне квантове число електрона l ;
- 4) спінове квантове число електрона s ;
- 5) магнітне орбітальне квантове число електрона;
- 6) магнітне спінове квантове число електрона;
- 7) внутрішнє квантове число атома F ;
- 8) магнітне внутрішнє квантове число електрона;
- 9) магнітне внутрішнє квантове число атома.

квантові числа можуть набувати числові значення з наступними характеристиками:

- 1) позитивні;
- 2) від'ємні;
- 3) цілі (0,1,2,3,...);
- 4) цілі числа, виключаючи 0 ;

- 5) що дорівнюють тільки 0 ;
- 6) що дорівнюють $1/2$;
- 7) що дорівнюють $+1/2$;
- 8) що дорівнюють $-1/2$;
- 9) число у вигляді змішаного дробу.

2. В ЯКИХ ІНТЕРВАЛАХ МОЖУТЬ ЗМІНЮВАТИСЬ НИЖЧЕ ВКАЗАНІ КВАНТОВІ ЧИСЛА: 1) n , 2) l , 3) m_l , 4) S , 5) m_s , 6) J , 7) m_j .

Квантове число може змінюватися у межах:

- 1) $0 \div \infty$;
- 2) $0 \div n-1$;
- 3) $\pm 1/2$;
- 4) $1/2$;
- 5) $l \pm s$;
- 6) від j до $-j$;
- 7) $j \pm 1/2$;
- 8) $-(j+1/2)$ до $j+1/2$;
- 9) $1 \div \infty$;
- 10) від $-(j-1/2)$ до $j-1/2$.

3. ВКАЖІТЬ, ЯКИМИ КВАНТОВИМИ ЧИСЛАМИ ОПИСУЄТЬСЯ СТАН АТОМА ІЗОЕЛЕКТРОННОГО РЯДУ ВОДНЮ В НАБЛИЖЕННІ:
А) НЕ ОПИСУЄ ТОНКУ СТРУКТУРУ СПЕКТРАЛЬНИХ ТЕРМІВ;
Б) ОПИСУЄ ТОНКУ СТРУКТУРУ СПЕКТРАЛЬНИХ ТЕРМІВ.

У наближенні, що розглядається, стан вільного атома ізоелектронного ряду водню повністю описується наступним набором квантових чисел:

- 1) головне квантове число n ;
- 2) орбітальне квантове число l ;
- 3) магнітне орбітальне квантове число m_l ;
- 4) спінове квантове число S ;
- 5) магнітне спінове квантове число m_s ;

- 6) внутрішнє квантове число j ;
- 7) магнітне внутрішнє квантове число m_j ;
- 8) спінове число ядра атома;
- 9) магнітне квантове число атома m_F ;
- 10) орбітальне квантове число атома F .

4. ВІД ЯКИХ КВАНТОВИХ ЧИСЕЛ ЗАЛЕЖАТЬ У ЯВНОМУ ВИГЛЯДІ ФІЗИЧНІ ВЕЛИЧИНИ, ХАРАКТЕРНІ ДЛЯ АТОМА ВОДНЮ:

- А) енергія електрона;
- Б) власний момент руху електрона;
- В) повний момент електрона;
- Г) повний момент атома;
- Д) проекція повного моменту електрона.

Фізична величина залежить у явному вигляді від:

- 1) головного квантового числа n ;
- 2) орбітального квантового числа l ;
- 3) спінового квантового числа електрона S ;
- 4) спінового числа ядра атома;
- 5) внутрішнього квантового числа j ;
- 6) магнітного квантового числа m_j ;
- 7) орбітального квантового числа атома F .

5. В ЯКИХ ВИПАДКАХ ТРЕБА ВРАХУВАТИ ПРАВИЛА ВІДБОРУ ДЛЯ КВАНТОВИХ ЧИСЕЛ:

- 1) при дипольних переходах;
- 2) при квадрупольних переходах;
- 3) при іонізації атомів;
- 4) при катодолюмінісценції;
- 5) в спектрах поглинання;
- 6) в спектрах випромінювання;
- 7) при фотолюмінесценції;
- 8) при термічному збудженні;
- 9) при збудженні електронним ударом.

6. ЯКІ ЗНАЧЕННЯ НАБУВАЮТЬ ДЛЯ ТЕРМУ $2^3P_{3/2}$ В ОДИНИЦЯХ СТАЛОЇ ПЛАНКА НАСТУПНІ МОМЕНТИ ТА ЇХ ПРОЕКЦІЇ:

- 1) спіновий;
- 2) орбітальний;
- 3) повний момент;
- 4) ефективний магнітний момент.

7. ЯКУ КІЛЬКІСТЬ ЗНАЧЕНЬ НАБУВАЮТЬ ПРОЕКЦІЇ А) СПІНОВОГО МОМЕНТУ, Б) ОРБІТАЛЬНОГО МОМЕНТУ, В) ПОВНОГО МОМЕНТУ ЕЛЕКТРОНІВ ДЛЯ АТОМА В СТАНІ 3S_1 .

А)	Б)	В)

8. ВКАЖІТЬ, ЯКІ МОЖЛИВІ ПЕРЕХОДИ З РІВНЯ $4^2S_{1/2}$ АТОМА У ТАКІ СТАНИ:

- 1) $5^2S_{1/2}$;
- 2) $3^2P_{1/2}$;
- 3) $3^2P_{3/2}$;
- 4) $4^2P_{1/2}$;
- 5) $4^2P_{3/2}$;
- 6) $4^2D_{3/2}$;
- 7) $6^2P_{3/2}$;
- 8) $2^2S_{1/2}$;
- 9) $2^2P_{3/2}$.

9. З ЯКИХ МІРКУВАНЬ ВИВОДЯТЬСЯ ПРАВИЛА ВІДБОРУ ДЛЯ КВАНТОВИХ ЧИСЕЛ?

- 1) матричний елемент переходу не повинен залежати від часу;
- 2) матричний елемент переходу повинен залежати від часу;
- 3) матричний елемент переходу може дорівнювати 0 ;
- 4) матричний елемент переходу не повинен дорівнювати 0 ;

- 5) треба враховувати тип переходів;
- 6) треба враховувати тип симетрії хвильових функцій енергетичних станів;
- 7) враховувати закон збереження імпульсу системи атом-фотон;
- 8) врахувати, що при інверсії координат матричний елемент переходу не повинен змінюватись;
- 9) врахувати, що при інверсії координат матричний елемент переходу може змінюватись;
- 10) врахувати, що хвильова функція електрона антисиметрична;
- 11) врахувати принцип Паулі;
- 12) треба знати аналітичний вид хвильових функцій різних енергетичних станів;
- 13) звернути увагу на тип збудження спектрів.

10. ВКАЖІТЬ, ЯКІ МОЖЛИВІ СТАНИ З НИЖЧЕ ПЕРЕРАХОВАНИХ ДЛЯ ВОДНЕВОПОДІБНИХ АТОМІВ: А) $^2S_{1/2}$, Б) 3S_1 , В) 3P_0 , Г) $^2F_{5/2}$, Д) 1P_1 .

- 1) А;
- 2) Б;
- 3) В;
- 4) Г;
- 5) Д.

11. ЯКА МОЖЛИВА МУЛЬТИПЛЕТНІСТЬ ТЕРМУ $P_{3/2}$?

- 1) 4 ;
- 2) 2 ;
- 3) 3 ;
- 4) 6 .

12. ЯКА КРАТНІСТЬ ВИРОДЖЕННЯ ТЕРМІВ: А) 2S , Б) $^2P_{3/2}$?

- 1) 2 ;
- 2) 3 ;
- 3) 5 ;
- 4) 4 .

Література

- 1.** Матвеев А.Н. Атомная физика. - М.: Высш. шк. ,1989. –489с. (глава 7, §30 і 31).
- 2.** Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Часть 1.- М.: Наука. - 1986. 416 с. (§27, §30...33).
- 3.** Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. Киев: «Вища шк.» . - 1984. -271с. (§5.1.....5.3)
- 4.** Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч. Квантовая механика. М.:Наука, - 1979, - 528, (§10....12).

Глава 9. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ПРО БУДОВУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ АТОМІВ

*«Если смотреть прямым путем, хаос лишь виден,
При взгляде вкось рисуется закон».*

В.Шекспир

9.1. Структура атомів лужних металів, валентний електрон.
9.2. Зняття виродження за квантовим числом ℓ . 9.3. Спектральні серії атомних спектрів лужних металів. 9.4. Дублетна структура термів та спектральних ліній атомів лужних металів. 9.5. Спін електрона. 9.6. Сума моментів кількості руху. 9.7. Тонка структура спектрів складних атомів як наслідок спін-орбітальної взаємодії. 9.8. Особливості тонкої структури атомних спектрів лужних металів. 9.9. Надтонка структура спектральних термів атомів лужних металів. 9.10. Висновки. 9.11. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

9.1. Структура атомів лужних металів, валентний електрон

Розрахунки енергетичної структури багатоелектронних атомів є складною задачею. Однак узагальненням властивостей атомів водню вдається досить добре пояснити властивості атомів лужних металів: літію (Li_3), натрію (Na_{11}), калію (K_{19}), рубідію (Rb_{37}), цезію (Cs_{55}) і францію (Fr_{87}).

- Їхні спектральні серії описуються узагальненою формулою-Бальмера (4.10) з ефективним зарядом ядра $Z_{\text{ef}} < Z$ та ефективною масою $m' = m_0 M / (m_0 + M)$

$$\nu^* = R \frac{Z_{\text{ef}}^2}{(1 + m_0/M)} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (9.1)$$

де R_∞ - стала Рідберга ($R_\infty = e^2/2a_0hc$), M - маса атомного ядра, $a_0 = \hbar^2/e^2m_0$ - радіус першої борівської орбіти, а n і n_1 - квантові числа.

- Їхні перші потенціали іонізації - малі, а другі та треті потенціали іонізації значно більші (таблиця 9.1).

Таблиця 9.1. Перші і другі потенціали іонізації лужних металів

	H	Li	Na	K	Rb	Cs
eV _i eV	13,6	5,37	5,12	4,32	4,16	3,88
eV _{i2} eV	-	121,9	71,3	31,45	27,14	23,3

$$V_{i3} > V_{i2} > V_{i1}.$$

- Вони *одновалентні* по відношенню до Н й утворюють сполуки: LiF, NaCl, CsCl, RbBr тощо.

Всі ці факти свідчать, що **атоми лужних металів можна розглядати як воднеподібні атоми із одним валентним електроном**, що знаходиться в кулонівському полі атомного ядра, екранованого сильно зв'язаними електронами ($Z_{\text{еф}} < Z$).

9.2. Зняття виродження за квантовим числом ℓ

Стаціонарні стани валентного електрона в атомах лужних металів залежать від тих квантових чисел що і в атомі водню: n, ℓ, m . Але вони мають інші властивості внаслідок двох причин. По-перше, внаслідок екранування атомного ядра сильно зв'язаними електронами змінюється електричне поле, яке діє на зовнішній валентний електрон, що враховується ефективним зарядом ядра $Z_{\text{еф}} < Z$. По-друге, валентний електрон поляризує атомний остов, який складається з ядра і сильно зв'язаних електронів, створюючи з нього диполь, квадруполь тощо (рис.9.1), що також змінює внутрішньоатомне електрич-

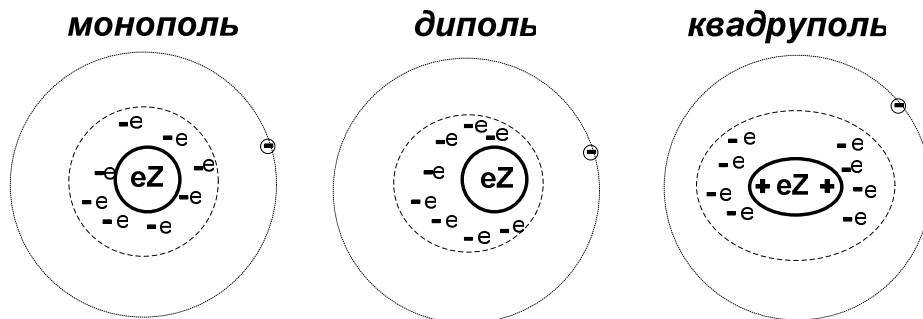


Рис.9.1. Схема збурення атомного остову валентним електроном.

не поле в області руху валентного електрона. Потенціал внутрішньо-атомного електричного поля такої збуреної системи атомного остову зручно представити у вигляді наступного ряду

$$U(r) = -\frac{e^2 Z_a}{r} - C_1 \frac{e^2 Z_a}{r^2} - C_2 \frac{e^2 Z_a}{r^3} - , \quad (9.2)$$

де C_1 та C_2 - розмірні коефіцієнти (C_1 [см] і C_2 [см²]). Перший член - дипольний, другий- квадрупольний і т.д.

$$\left| \frac{C_2}{r^2} \right| < \left| \frac{C_1}{r} \right| < 1 \quad \text{для } r \sim a_0.$$

Обмежившись дипольним членом, підставимо (9.2) у радіальну частину рівняння Шредінгера для стаціонарних станів, а кутова частина рівняння Шредінгера (8.14) залишається незмінною, бо до неї не входить $U(r)$

$$\Delta_r R + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{e^2 Z_a}{r} + C_1 \frac{e^2 Z_a}{r^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^3} \right\} R = 0. \quad (9.3)$$

Введемо нове квантове число ℓ^* за допомогою співвідношення

$$C_1 \frac{e^2 Z_a}{r^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^3} = - \frac{\hbar^2 \ell^*(\ell^*+1)}{2m_0 r^3}. \quad (9.4)$$

Із (9.4) знайдемо ℓ^*

$$\ell^{*2} + \ell^* - \left(\ell^2 + \ell - C_1 \frac{2Z_a}{a_0} \right) = 0 \quad (9.5)$$

$$\ell^* = -\frac{1}{2} \left[1 - (1+2\ell) \sqrt{1 - \frac{8C_1 Z_a}{a_0(1+2\ell)^2}} \right] \cong -\frac{1}{2} \left[-2\ell + \frac{4C_1 Z_a}{a_0(1+2\ell)} \right]. \quad (9.5^*)$$

У (9.5*) використаний перед коренем квадратним знак плюс, бо $\ell^* > 0$, тому знак мінус не має фізичного змісту.

$$\ell^* = \ell - \frac{C_1 Z_a}{a_0 \left(\ell + \frac{1}{2} \right)} = \ell - \sigma^*, \quad (9.6)$$

де квантовий дефект σ^* дорівнює

$$\sigma^* = \frac{C_1 Z_a}{a_0 (\ell + 1/2)}. \quad (9.7)$$

Енергія стаціонарного стану для воднеподібних атомів визначається за формулою

$$E_{n,\ell} = -Z_a^2 \frac{1}{(1+m_0/M)} \frac{e^2}{2a_0(n_r+1+\ell^*)^2}. \quad (9.8)$$

Підставивши значення ℓ^* із (9.6) в (9.8) і використавши вираз (8.63) для головного квантового числа атома водню ($n=n_r+1+\ell$), отримаємо:

$$n_r+1+\ell^* = n_r+1+\ell-\sigma^* = n - \sigma^*. \quad (9.9)$$

Підставимо (9.9) у (9.8)

$$E_{n,\ell} = -Z_a^2 \frac{1}{\left(1 + m_0/M\right)} \frac{e^2}{2a_0 n^2 \left(\ell - \frac{\sigma^*}{n}\right)^2} \quad (9.10)$$

або

$$E_{n,\ell} = - \frac{Z_{\text{еф}}^2}{\left(1 + \frac{m_0}{M}\right)} \frac{e^2}{2a_0 n^2}, \quad (9.11)$$

де

$$Z_{\text{еф}} = \frac{Z_a}{\left(1 - \frac{\sigma^*}{n}\right)} \approx Z_a + \frac{\sigma^*}{n} Z_a = Z_a + \frac{C_1 Z_a^2}{a_0 \left(\ell + \frac{1}{2}\right)} \quad (9.12)$$

Таким чином, виявляється, що енергія стаціонарних станів в атомах лужних металів залежить не тільки від головного квантового числа n але й від **орбітального квантового числа ℓ** , бо наявність екрануючих електронів та поляризації атомного остову створює **внутрішнє поле в атомі, яке знімає виродження в атомах лужних металів.**

9.3. Спектральні серії атомних спектрів лужних металів

Система термів - енергій стаціонарних станів валентного електрона атомів лужних металів, що залежать **від двох квантових чисел n і ℓ** , наведена в таблиці 9.2 та на енергетичних діаграмах (рис.9.1-9.3). Між термами можуть відбуватись дипольні переходи,

Таблиця 9.2. Система термів лужних металів.

	S	p	D	f	g	h
n \ \ell	0	1	2	3	4	5
1	1S	-	-	-	-	-
2	2S	2P	-	-	-	-
3	3S	3P	3D	-	-	-
4	4S	4P	4D	4F	-	-
5	5S	5P	5D	5F	5G	-
6	6S	6P	6D	6F	6G	6H

коли виконуються правила відбору орбітального квантового числа $\Delta \ell = \pm 1$. Дипольні переходи мають місце, коли розміри атомів менші за

довжину хвилі фотона, що випромінюється ($a_0 < \lambda$). У цьому разі ймовірність переходу пропорційна матричному елементу дипольного переходу

$$w = \frac{4\omega^3 |d_{12}|^2}{3c^3 \hbar}, \quad (9.13)$$

де $d_{12} = \int \psi_1^* e x \psi_1 d^3 r$ - дипольний момент.

Окремі лінії можна згрупувати в серії (рис.9.2).

Головна серія (principal) включає переходи між P і S станами

$\nu_{Li}^* = 2S - nP$, де $n = 2, 3, 4, \dots$

$\nu_{Na}^* = 3S - nP$, де $n = 3, 4, 5, \dots$

$\nu_K^* = 4S - nP$, де $n = 4, 5, 6, \dots$

$\nu_{Rb}^* = 5S - nP$, де $n = 5, 6, 7, \dots$

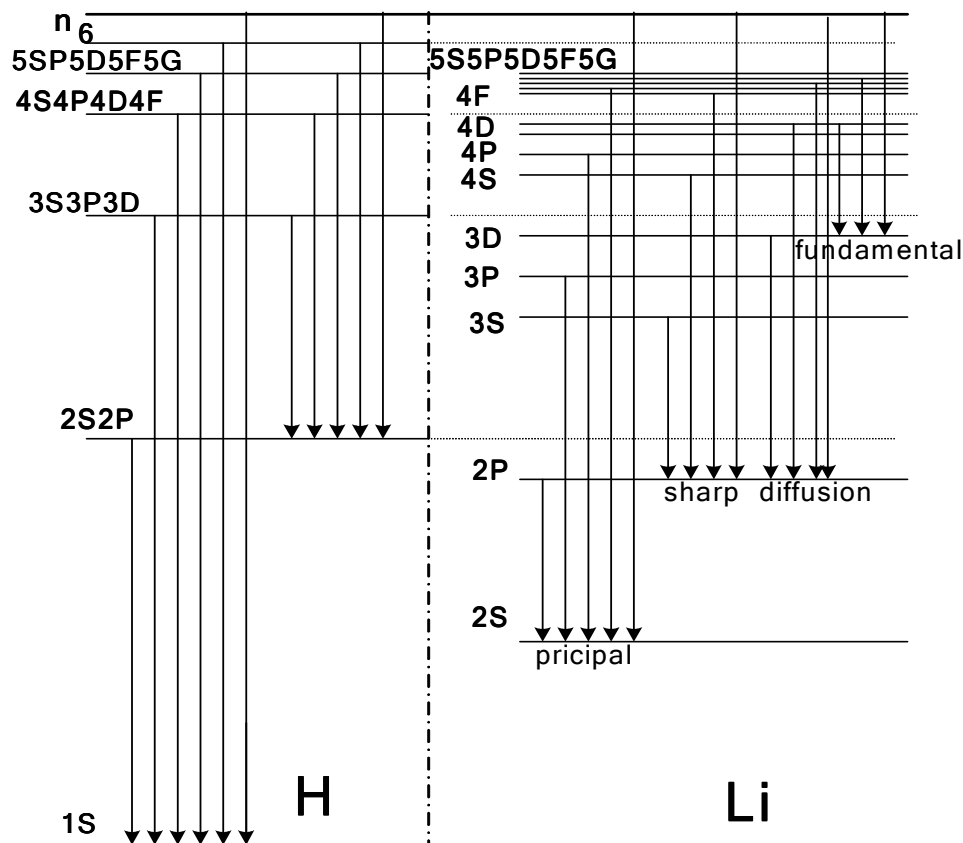


Рис.9.2. Схема термів і переходів між ними для атомів водню і літію.

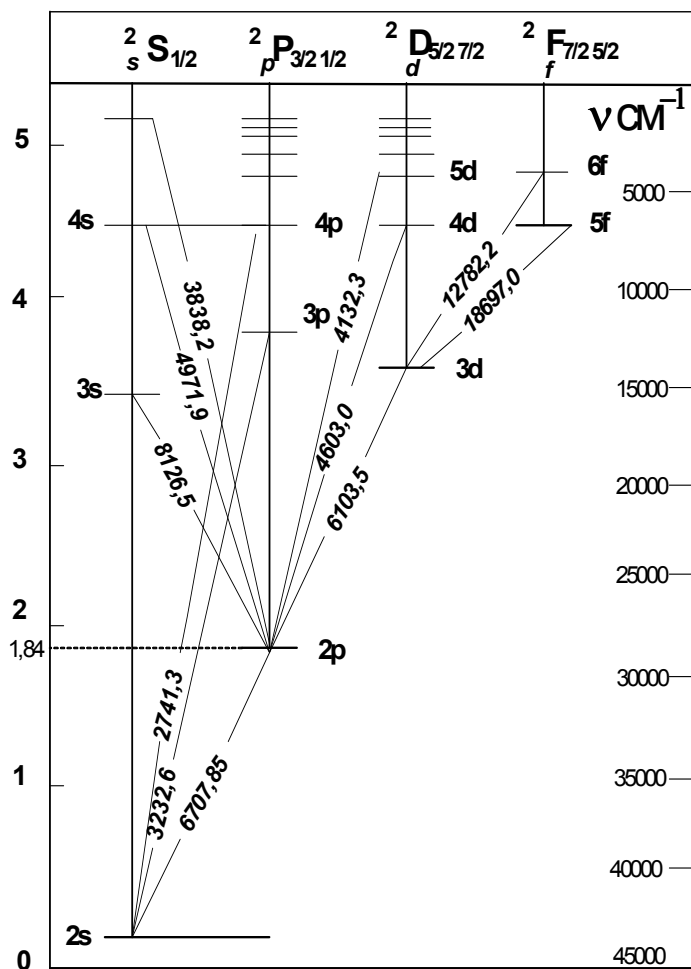


Рис.9.3.Схема рівнів енергії і переходів для атома літію.

$\nu^*_{Cs} = 6S - nP$, де $n = 6, 7, 8, \dots$

Довжини хвиль ліній випромінювального спектра цієї серії рівні довжинам хвиль відповідних ліній спектра поглинання . Такі лінії в спектроскопії називаються *резонансними*.

Різка серія (sharp) або *друга побічна* включає переходи між S і P станами

$\nu^*_{Li} = 2P - nS$ $n = 3, 4, 5, \dots$

$\nu^*_{Na} = 3P - nS$ $n = 4, 5, 6, \dots$

$\nu^*_{K} = 4P - nS$ $n = 5, 6, 7, \dots$

$\nu^*_{Rb} = 5P - nS$ $n = 6, 7, 8, \dots$

$\nu^*_{Cs} = 6P - nS$ $n = 7, 8, 9, \dots$

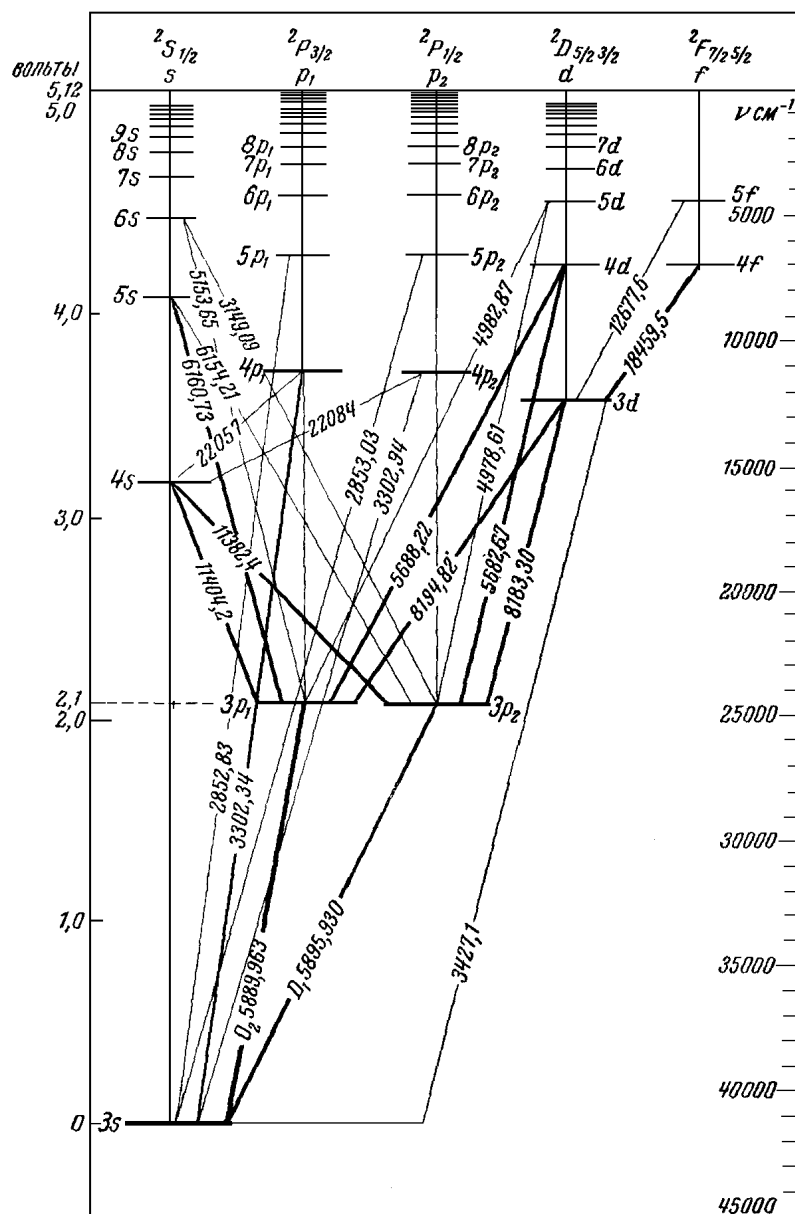


Рис.9.4. Схема енергетичних рівнів і переходів між ними для атомів натрію.

Лінії цієї серії різкі. Вони знаходяться в більш довгохвильовому діапазоні довжин хвиль, ніж лінії головної серії. В спектрах не збуджених „холодних” парів лужних металів не спостерігається інверсії (обертання) ліній, тобто в холодних парах не спостерігається спектрів

поглинання (вбирання) цієї серії. В збуджених (нагрітих) парах з'являються лінії спектра поглинання (вбирання).

Дифузна серія (diffusion) або *перша побічна* виникає при переході валентного електрона із nD рівнів на $(n - 1)P$ рівні.

$$\nu_{Li}^* = 2P - nD \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\nu_{Na}^* = 3P - nD \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

$$\nu_K^* = 4P - nD \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

$$\nu_{Rb}^* = 5P - nD \quad n = 6, 7, 8, \dots$$

$$\nu_{Cs}^* = 6P - nD \quad n = 7, 8, 9, \dots$$

Лінії цієї серії дещо розмиті.

Фундаментальна серія (fundamental) виникає при переходах валентного електрона із nF рівнів на $(n - 1)D$ рівні.

$$\nu_{Li}^* = 3D - nF \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

$$\nu_{Na}^* = 3D - nF \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

$$\nu_K^* = 4D - nF \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

$$\nu_{Rb}^* = 5D - nF \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

$$\nu_{Cs}^* = 6D - nF \quad n = 6, 7, 8, \dots$$

9.4. Дублетна структура термів та спектральних ліній атомів лужних металів

Дослідним шляхом було встановлено, що спектральні лінії атомних спектрів лужних металів мають складну тонку структуру. Кожна лінія головної і різкої серій – дублети, бо складається із двох близьких ліній, а **лінії дифузної й фундаментальної серій - триплету**. Різниці частот між окремими лініями тонкої структури по різному залежать від головного квантового числа n : у дублетів головної серії вона зменшується із збільшенням квантового числа ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 \sim n^{-3}$), у ліній різкої серії $\Delta\nu$ не залежить від n , у триплетів дифузної серії різниця частот $\Delta\nu_{12} = \nu_1 - \nu_2$ не залежить від n а $\Delta\nu_{23} = \nu_2 - \nu_3 \sim n^{-3}$ зменшується обернено пропорційно кубу головного квантового числа тощо. *Наявність тонкої структури свідчить, що **енергія електронів залежить не тільки від квантових чисел n і ℓ*** . Мультиплетна структура не знайшла пояснення в межах не релятивістської теорії, що базується на основі рівняння Шредінгера. Треба було шукати нових причин появи тонкої структури термів та мультиплетності спектральних ліній. Виникла *необхідність припустити, що електрону притаманна внутрішній ступінь свободи*.

9.5. Спін електрона

В 20-х роках XX століття виникла гіпотеза, що електрон має власний момент кількості руху - **спін**. До цього спонукали такі експериментальні факти, які без уведення спіну не вдавалось пояснити:

- мультиплетна структура спектральних ліній;
- експериментального значення гіромагнітного фактору $g = 2$, замість розрахованого для орбітального моменту $g_{\text{розрах}} = 1$

$$\left| \frac{\mu_{\ell,z}}{L_{\ell,z}} \right| = \frac{e}{2m_0c} g_{\ell}, \text{ де } g_{\ell} = 1;$$

- наявність у не збудженого атома Н в стані 1S магнітного моменту ($\mu_{1S,H} \neq 0$), тоді як водень не повинен його мати ($\mu_{1S,H} = 0$);
- розщеплення атомних спектральних ліній в неоднорідному магнітному полі (досліди Штерна і Герлаха розділ 15.5) на парну кількість складових компонентів, тоді як атоми з орбітальними магнітними моментами можуть розщепитись лише на непарне число компонент.

Всі ці факти примусили припустити, що **електрон має власний магнітний момент кількості руху L_s , який був названий спіном**. Цю гіпотезу в 1925 році висунули американські вчені **Юленбек і Гаудсміт**. Згідно їхньої гіпотези спін електрона за абсолютною величиною дорівнює

$$|L_s| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (9.14)$$

де s - спінове квантове число, яке для електрона рівне

$$s = \frac{1}{2} \quad (9.15)$$

Проекція спіну на вісь z визначається за формулою

$$L_z = m_s \hbar, \quad m_s = s, s-1 = \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, \quad (9.16)$$

де m_s - магнітне спінове число, яке може мати 2 значення: $1/2$ і $-1/2$.

Електронному спіну відповідає спіновий магнітний момент, який за абсолютною величиною визначається із співвідношення

$$\left| \frac{\mu_s}{L_s} \right| = g_s \frac{e}{2m_0c}, \quad (9.17)$$

де $g_s = 2$ - гіромагнітний фактор спіну. Аналогічно для проекції спінового магнітного моменту маємо

$$\left| \frac{\mu_{z,s}}{L_{z,s}} \right| = g_s \frac{e}{2m_0 c} \quad (9.18)$$

Нагадаємо, що в рівнянні Шредінґера спі́н не враховувався, бо воно не релятивістське. **Спі́н є квантовою величиною і не має класичного аналога**, хоча іноді його намагаються представити як власний момент кількості руху електрона, в якому маса, що рівномірно розподілена по колу радіуса r , рухається навколо осі з лінійною швидкістю v . Однак, за допомогою класичних образів описати поведінку спіну не вдасться

9.6. Сума моментів кількості руху

Коли атом має орбітальний момент \vec{L}_ℓ і спі́н \vec{L}_s , то вони векторно складаються і утворюють сумарний момент кількості руху (сумарний кутовий момент) (рис.9.5).

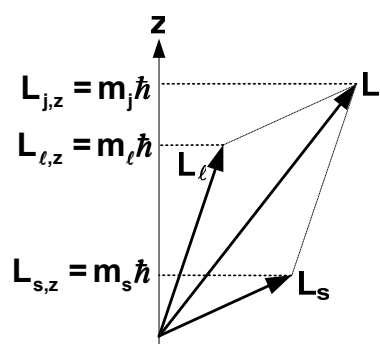
$$\vec{L}_j = \vec{L}_\ell + \vec{L}_s. \quad (9.19)$$


Рис.9.5. Схема складання орбітального і спінового моментів.

Кожний із векторів цієї суми квантований, тобто повинен визначатись за абсолютною величиною квантовими числами ℓ , s , j

$$|L_\ell| = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}, \quad (9.20)$$

$$|L_s| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (9.21)$$

$$|L_j| = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad (9.22)$$

де введено **нове квантове число j , яке визначає сумарний момент кількості руху за абсолютною величиною. Проекції моментів кількості руху, як і раніше, визначаються магнітними квантовими числами m_l, m_s, m_j за формулами**

$$\begin{aligned} L_z &= m_l \hbar, \\ L_{sz} &= m_s \hbar, \\ L_{jz} &= m_j \hbar, \end{aligned} \quad (9.23)$$

де

$$\begin{aligned} m_l &= 0; \pm 1; \pm 2; \dots \pm \ell \\ m_s &= \pm \frac{1}{2} \\ m_j &= j; j-1; j-2; \dots, -(j-1); -j. \end{aligned} \quad (9.24)$$

Кожний із векторів $\vec{L}_\ell, \vec{L}_s, \vec{L}_j$ здійснює прецесію¹ навколо осі z , тому визначеними будуть лише їхні абсолютні величини і проекції на вісь z .

Тепер знайдемо максимальне і мінімальне значення квантових чисел j_{\max} та j_{\min} . Максимальне значення квантового числа j_{\max} отримаємо, коли вектори \vec{j}_{\max} і \vec{j}_{\min} паралельні. В цьому випадку

$$j_{\max} = m_{l\max} + m_{s\max} = \ell + s.$$

Коли ці вектори антипаралельні, то маємо j_{\min}

$$j_{\min} = |m_{l\max} - m_{s\max}| = |\ell - s|.$$

Таким чином, **квантове число j повинно знаходитись у межах**

$$|\ell - s| \leq j \leq \ell + s. \quad (9.25)$$

Нерівність (9.27) дозволяє визначити всі можливі значення квантового числа j , бо вони відрізняються одне від іншого на ціле число. Для перевірки цього твердження запишемо кількість станів вектора \vec{L}_ℓ .

Вона визначається кількістю можливих станів числа m_l тобто числом $(2\ell+1)$. Кількість станів вектора \vec{L}_s визначається співвідношенням

¹ Прецесія (від лат. *precessio* - передування, виступ попереду) - рух твердого тіла, що має нерухому точку, який складається із обертання навколо осі, жорстко зв'язаної з тілом, і обертання навколо деякої іншої осі, яка проходить крізь цю нерухому точку. Прецесією гіроскопа називається обертання осі гіроскопа навколо нерухомої осі. Вісь гіроскопа описує при цьому круговий конус.

$2S+1$. Повна кількість станів з двома незалежними значеннями векторів \vec{L}_ℓ і \vec{L}_s є добутком

$$(2\ell + 1)(2s + 1).$$

Знайдемо тепер повну можливу кількість станів вектора \vec{L}_j , коли квантове число j набуває всі можливі значення, що визначаються нерівністю (9.27). Коли $\ell > s$, кількість таких станів буде

$$\sum_{j=\ell-s}^{j=\ell+s} (2j+1) = \frac{2(\ell-s)+1+2(\ell+s)+1}{2} (2s+1) = (2\ell+1)(2s+1),$$

а коли $\ell < s$,

$$\sum_{j=s-\ell}^{j=s+\ell} (2j+1) = \frac{2(s-\ell)+1+2(s+\ell)+1}{2} (2\ell+1) = (2s+1)(2\ell+1).$$

Таким чином, для двох випадків ($\ell < s$ і $\ell > s$) ми отримали однакову кількість станів сумарного вектора моменту кількості руху \vec{L}_j , яка дорівнює кількості станів незалежних векторів L_ℓ та L_s . Тому нерівність (9.27) дійсно дозволяє знаходити можливі значення квантового числа j , котре набуває такі значення:

$$J = \ell+s; \ell+s-1; \ell+s-2; \dots; \ell+s-2s = \ell-s \geq 0 \quad \text{для } \ell > s$$

$$J = \ell+s; \ell+s-1; \ell+s-2; \dots; \ell+s-2\ell = s-\ell \geq 0 \quad \text{для } \ell < s.$$

9.7. Тонка структура спектрів складних атомів як наслідок спин-орбітальної взаємодії

Взаємодія спін з орбітальним моментом електрона характеризується енергією взаємодії ΔE . Її можна оцінити, розглядаючи взаємодію магнітних моментів між собою або одного з магнітних моментів з магнітним полем, зв'язаним з другим магнітним моментом, наприклад, спінового магнітного моменту $\vec{\mu}_s$ з магнітним полем орбітального магнітного моменту $\vec{\mathcal{H}}_\ell$:

$$\Delta E = -(\vec{\mu}_s \cdot \vec{\mathcal{H}}_\ell) = -\mu_{s,z} \mathcal{H}_\ell = -g_s m_s \mu_0 \mathcal{H}_\ell. \quad (9.25)$$

Оскільки $g_s=2$, а $m_s = 1/2, -1/2$, зміна енергії ΔE збільшується або зменшується в залежності від орієнтації спін, що визначає знак

квантового числа m_s ($\Delta E = \pm \mu_0 \mathcal{H}_\ell$). Щоб оцінити величину цієї енергії, необхідно знати магнітне поле \mathcal{H}_ℓ . Для його визначення розглянемо орбітальний рух електрона навколо атомного ядра в системі координат, зв'язаній з електроном (рис.9.6.б). У цій системі координат електрон знаходиться у спокої, а атомне ядро рухається навколо нерухомого електрона. Рух позитивно зарядженого ядра створює магнітне поле з напруженістю $\vec{\mathcal{H}} = \frac{eZ[\vec{v}\vec{r}]}{cr^3}$ або для випадку атома водню $Z = 1$ і $|\vec{\mathcal{H}}| = \frac{ev}{cr^2}$. Позначимо швидкість електрона у стані 1s

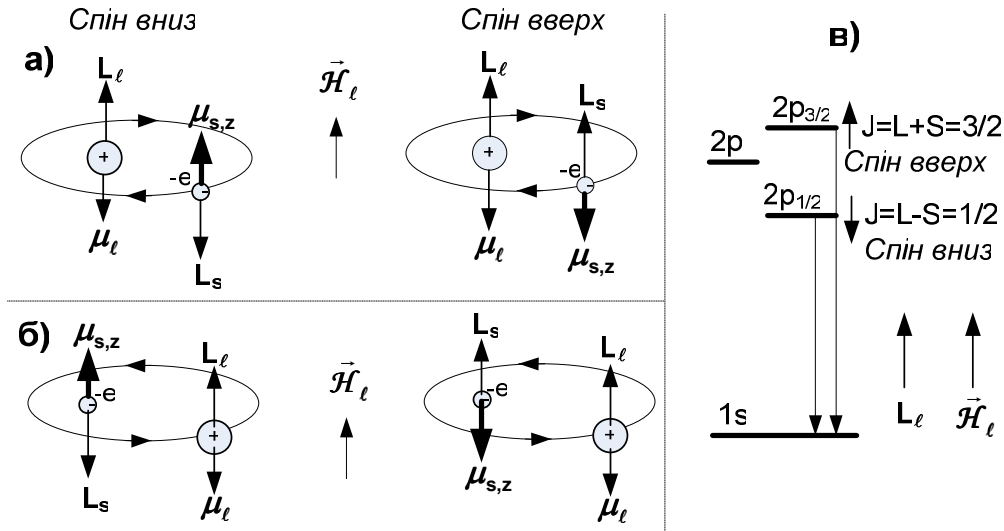


Рис.9.6. Схема спіно-орбітального зв'язку: а) – електрон на початку координат, б) – ядро на початку координат, в) – розщеплення рівнів.

через $\alpha c = v$ і підставимо її у вираз $\frac{m_0 v^2}{2} = \frac{e^2}{2a_0}$, то $\frac{m_0 \alpha^2 c^2}{2} = \frac{e^2}{2a_0}$.

Із цього співвідношення отримаємо вираз для **сталой тонкої структури α**

$$\alpha = \sqrt{\frac{e^2}{a_0 m_0 c^2}} = \sqrt{\frac{e^2 e^2 m_0}{\hbar^2 m_0 c^2}} = \frac{e^2}{\hbar c}. \quad (9.26)$$

Стала тонкої структури - фундаментальна фізична стала, яка визначає величину розщеплення спектральних ліній. У рамках напівквантової теорії Бора для атома водню вона характеризує швидкість електрона на першій борівській орбіті $v = \alpha c = (1/137)c$.

Визначимо абсолютну величину напруженості магнітного поля \mathcal{H}_ℓ , що створюється рухом ядра навколо електрона, через сталу тонкої структури

$$|\mathcal{H}_\ell| = \frac{e\alpha c}{cr^2} = \frac{e\alpha}{r^2} \quad (9.27)$$

Підставивши (9.29) у вираз для енергії спин-орбітальної взаємодії для атома водню (9.25) остаточно отримаємо:

$$\Delta E = -g_s m_s \mu_0 \mathcal{H} = \pm \frac{e\hbar}{2m_0 c} \frac{e\alpha}{r_{1s}^2} = \pm \alpha^2 E_{1s}. \quad (9.28)$$

Енергія ΔE спин-орбітальної взаємодії залежить від квадрата сталої тонкої структури $\alpha^2 \sim 5 \times 10^{-5}$, яка згідно (9.26), – мала величина $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137 \sim 7 \times 10^{-3}$, тому спин-орбітальна взаємодія значно менша за енергію стаціонарного стану $\Delta E/E_{1s} \sim 5 \times 10^{-5}$. Але вона збільшується у Z^3 разів для воднеподібних систем із зарядом ядра Z , що вже відчутно для спектрів лужних металів.

Енергія спин-орбітальної взаємодії залежить від магнітного спінового квантового числа m_s , яке може мати два значення $\pm 1/2$. Це означає, що спин-орбітальна взаємодія розщеплює енергетичний рівень стаціонарного стану на два підрівні з енергіями $E + \Delta E(m_s = 1/2)$ і $E - \Delta E(m_s = -1/2)$. Ці два рівні енергії відповідають двом значенням квантового числа сумарного моменту кількості руху j ,

$$|\ell - s| \leq j \leq \ell + s$$

або

$$|\ell - 1/2| \leq j \leq \ell + 1/2$$

Для кожного числа ℓ одноелектронного атома є два значення числа j :

$$j = \begin{cases} \ell + \frac{1}{2} \\ \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (9.29)$$

В окремому випадку, коли $\ell = 0$ (**1S** - стані)

$$j = s + \frac{1}{2} \quad (9.30)$$

Таким чином, **стаціонарні стани водневоподібних атомів лужних металів з одним валентним електроном визначаються трьома квантовими числами n , ℓ і j** . Їхні терми прийнято позначати:

$$(n^{2s+1})_{\ell}^j$$

де $2s+1$ - називається **мультиплетністю термів**, а n - головне квантове число.

9.8. Особливості тонкої структури атомних спектрів лужних металів

Розглянемо терми валентного електрона атомів лужних металів на прикладі атома Na з атомним номером $Z = 11$. Його валентний електрон знаходиться в не збудженому стані на енергетичному рівні з головним квантовим числом $n = 3$. Де-кілька його термів

наведені в таблиці 9.3, де для їх характеристик використані стандартні позначення термів. Терми натрію мають бути дублетними, тому що $s = 1/2$, а **мультиплетність термів дорівнює $a \ 2s+1 = 2(1/2) + 1 = 2$** . Між енергетичними рівнями можуть мати місце спонтанні переходи, якщо виконуються правила відбору. Застосування **правила відбору для дипольних переходів**

$$\Delta \ell = \pm 1; \Delta j = 0; \pm 1$$

дозволило отримати такі спектральні серії (рис.9.7).

Головна серія (principal)

$$\nu^*_{1} = 3^2 S_{1/2} - n^2 P_{1/2} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\nu^*_{2} = 3^2 S_{1/2} - n^2 P_{3/2} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

лінії цієї серії дублети, в яких $\Delta \nu^*_{1,2} \sim n^{-3}$.

Друга побічна серія (sharp)

$$\nu^*_{1} = 3^2 P_{1/2} - n^2 S_{1/2}; \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

Таблиця 9.3. Терми Na			
n	ℓ	j	терм
3	0	1/2	3²S_{1/2}
	1	1/2	3²P_{1/2}
		3/2	3²P_{3/2}
	2	3/2	3²D_{3/2}
		5/2	3²D_{5/2}
4	0	1/2	4²S_{1/2}
	1	1/2	4²P_{1/2}
		3/2	4²P_{3/2}
	2	3/2	4²D_{3/2}
		5/2	4²D_{5/2}
	3	5/2	4²F_{5/2}
		7/2	4²F_{7/2}

$$\nu^*_{2} = 3^2P_{3/2} - n^2S_{1/2}; \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

різниця хвильових чисел дублетів цієї серії не залежить від квантового числа n .

Дифузна серія (diffusion) або перша побічна

$$\nu^*_{1} = 3^2P_{1/2} - n^2D_{3/2} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\nu^*_{2} = 3^2P_{3/2} - n^2D_{3/2} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\nu^*_{3} = 3^2P_{3/2} - n^2D_{5/2} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

лінії цієї серії- триплети, у яких $\Delta\nu^*_{1,2}$ не залежить від квантового числа n , а $\Delta\nu^*_{2,3} \sim n^{-3}$.

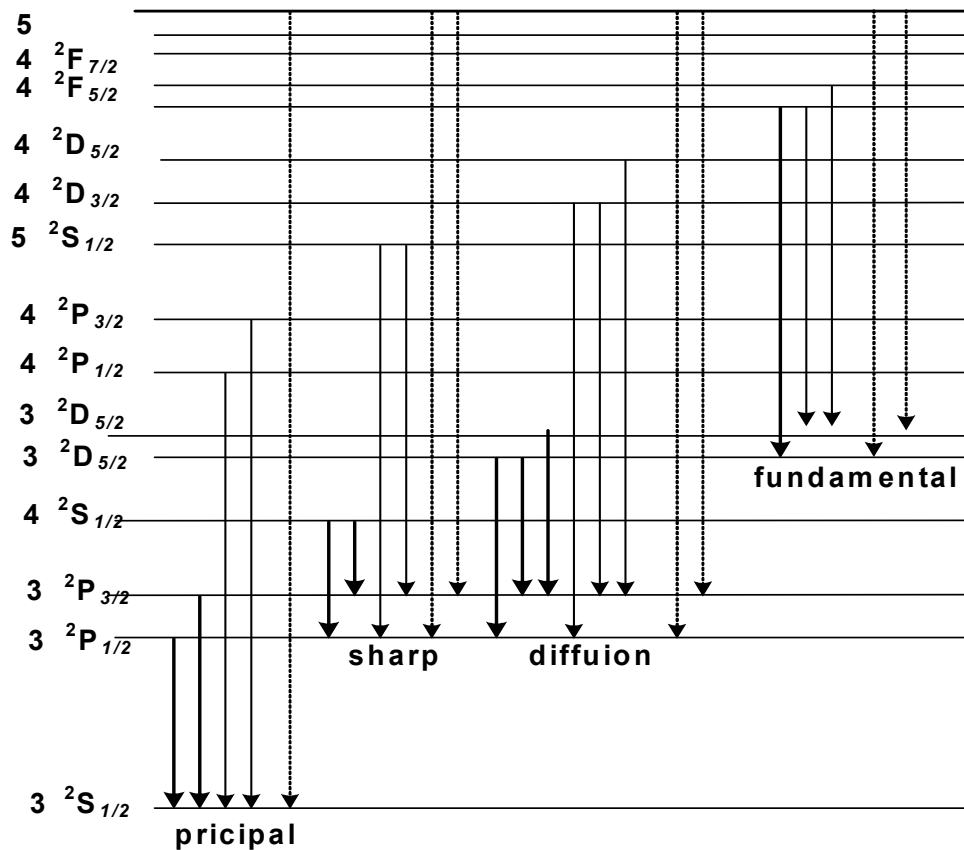
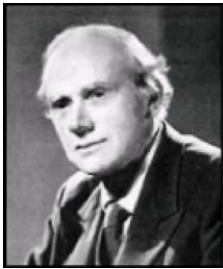


Рис.9.7. Схема термів і переходів між ними для атомів Na.

Таким чином, ми встановили мультиплетну структуру ліній основних серій спектрів атомів лужних металів і якісно вказали на залежність величини розщеплення лінії від головного квантового числа. Все

це дає підставу стверджувати, що причиною виникнення тонкої структури термів і спектральних ліній атомних спектрів лужних металів є спін-орбітальна взаємодія. Під час розгляду складних багатеелектронних атомів потрібно враховувати обертальну складову енергії $\hbar^2 \ell(\ell+1)/2m_0 r^2$. Їхній вплив призводить до появи залежності E не тільки від n , але й від квантового числа ℓ , тому можуть мати місце випадки, коли $|E4^2 S_{1/2}| > |E3^2 D_{3/2}|$. Цей ефект збільшується пропорційно $1/n^2$. Рівняння Шредінгера не дає кількісних величин розщеплення термів, бо воно не релятивістське, а в основі спін-орбітальної взаємодії лежить релятивістська магнітна взаємодія спінового і орбітального магнітних моментів. Для врахування магнітної взаємодії потрібно знайти нове фундаментальне рівняння, яке повинно бути інваріантним по відношенню до перетворень Лоренца. Таке рівняння було запропоновано нобелівським лауреатом **Полем Діраком**.



ДІРАК ПОЛЬ АДРІЄН МОРЮ (1902-1984)

Англійський фізик.

У 1921 закінчив з відзнакою Брістольський університет за фахом електротехніка. У 1923 поступив в аспірантуру Кембріджського університету до Р.Фаулера, який познайомив його з новими ідеями у фізиці. Зацікавившись роботами Гейзенберга по матричній механіці, Дірак розвив власний оригінальний підхід до квантової проблематики і виклав його в серії статей, опублікованих в 1925-1926 у «Працях Лондонського королівського товариства» («Proceedings of the Royal Society of London»). У 1926 одержав ступінь доктора філософії. Протягом року працював у Н.Бора в Копенгагені й у М.Борна в Геттінген. В 1932 став професором Кембріджського університету, одержавши кафедру, яку колись займав Ньютон. У 1933-1934 працював у Принстонському інституті фундаментальних досліджень, потім повернувся в Кембридж. У 1968 пішов у відставку з посади професора Кембріджського університету і після нетривалої роботи в якості запрошеного професора університету штату Нью-Йорку Стоні-Брук та університету Майамі, став професором фізики університету Флориди в Талахасі. Роботи Дірака присвячені квантовій механіці, квантовій електродинаміці, теорії поля, теорії елементарних частинок, статистичній фізиці. У 1926-1927 він розробив математичний апарат квантової механіки. У 1927 застосував принципи квантової механіки до електромагнітного поля і побудував модель квантованого поля, закріпивши основи квантової електродинаміки. Разом з Гейзенбергом у 1928 висунув ідею обмінної взаємодії. У 1928 Дірак вирішив проблему, яку не вдалося вирішити Шредінгеру - вивів релятивістське рівняння для електрона. Це рівняння мало важливу особливість - з нього випливало поняття спіну, яке було відсутнє в нерелятивістському рівнянні Шредінгера; крім того, воно пояснювало тонку структуру спектрів атома водню й ефект Зеемана. У 1931 Дірак висунув гіпотезу про існування елементарного магнітного заряду - монополя, у 1933 - антиречовини. Дірак вніс великий вклад у створен-

ня квантової статистики. У 1926 незалежно від Е.Фермі розробив статистику частинок з напівцілим спіном (статистика Фермі-Дірака). У 1931 обґрунтував можливість існування симетричної квантової електродинаміки, яка базується на концепції елементарних магнітних зарядів.

У 1937 Дірак висловив гіпотезу про зміну гравітації в часі. У 1962 розробив теорію мюона, розглядаючи останній як коливальний стан електрона, займався проблемою гамільтонового формулювання теорії гравітації з метою подальшого квантування гравітаційного поля. Лауреат Нобелівської премії 1933р. з фізики «за створення квантової механіки».

Розв'язок цього рівняння для найпростішого атома водню з урахуванням спін-орбітальної взаємодії дало величину енергії розщеплення термів, значення якої досить добре збігається з експериментальним. Воно виявилось прямо пропорційним квадрату сталої тонкої структури і квадрату атомного номера Z

$$\Delta E \sim E_n Z^2 \alpha^2 \quad (9.31)$$

або точніше

$$\Delta E_{n,j} = E_{n,j(\alpha=0)} \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (9.32)$$

де $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \cong \frac{1}{137}$ - стала тонкої структури, а $E_{n,j(\alpha=0)} = \frac{e^2 Z^2}{2a_0 n^2}$ - ене-

ргія стаціонарного стану при $\alpha = 0$. З формули (9.36) видно, що величина спін-орбітального розщеплення залежить лише від двох квантових чисел n і j і не залежить для атома водню від орбітального квантового числа ℓ . Тому у атома водню зберігається виродження за ор-

бітальним квантовим числом ℓ . При переході від атома водню до атомів лужних металів з одним валентним електроном виродження за числом ℓ знімається, а величина розщеплення збільшується в Z^2 разів.

Тому *тонка структура спектрів*, причиною виникнення якої є спін-орбітальна взаємодія, значно легше спостерігається в атомних спектрах лужних металів, ніж у атомному спектрі водню. Для спостереження за тонкою структурою спектрів атомів водню необхідно мати спектрограф з дуже великою роздільною здатністю такою, щоб $\Delta\lambda/\lambda < \alpha^2 \sim 10^{-5}$. Така тонка структура дійсно була знайдена і ΔE збільшувалось із збільшенням Z .

9.9. Надтонка структура спектральних термів атомів лужних металів

Використання спектрографів з надзвичайно великою роздільною здатністю ($\Delta\lambda/\lambda \leq \alpha^2 \sim 10^{-5}$) виявило не тільки тонку, але й *надтонку структуру* спектральних ліній атомних спектрів лужних металів, а згодом і атомів водню. Наприклад, з'ясувалось, що дублет головної лінії головної серії атомного спектра натрію (D_1 і D_2) є сукупністю 10 близько розташованих ліній. **Природа цієї надтонкої структури пояснюється взаємодією сумарного моменту кількості руху електрона L_j з ядерним спіном L_I .**

Спін протона відповідає магнітний момент протона, що дорівнює

$$\mu_p = g_p \frac{e\hbar}{2m_p c}, \quad (9.33)$$

де $m_p = 1836,15 \cdot m_0$ - маса протона. Маса протона в 1836,1525 разів більша за масу електрона, тому магнітний момент протона буде в 1836,1525 разів менший за магнетон Бора ($\mu_p/\mu_0 = m_p/m_0 = 1/1836,1525$).

Спін протона може мати дві проекції на вісь z :

$$\begin{aligned} \mu_{pz} &= \pm 1/2 \, |\mu_p| \\ L_{pz} &= \pm 1/2 \, \hbar. \end{aligned} \quad (9.34)$$

Ядерний спін повинен векторно складатися з сумарним моментом кількості руху електрона в атомі, і сумарний момент визначає терм. Застосуємо цю ідею до розгляду надтонкої структури термів атома натрію, у якого ядерний спін дорівнює $3/2$ ($I = 3/2$). Абсолютна величина ядерного спіну визначається за формулою

$$|L_I| = \hbar \sqrt{I(I+1)} = \hbar \sqrt{\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right)} = \hbar \sqrt{\frac{15}{4}}$$

Ядерний спін L_I повинен взаємодіяти з сумарним спін-орбітальним моментом електрона L_j , утворюючи при цьому повний момент L_F

$$\vec{L}_F = \vec{L}_j + \vec{L}_I \quad (9.35)$$

$$L_{zF} = \hbar m_F \quad (9.36)$$

Нове квантове число F , що характеризує модуль повного моменту кількості руху $|L_F|$, визначається нерівністю

$$|j - I| \leq F \leq j + I. \quad (9.37)$$

Користуючись цією нерівністю розглянемо терми $3^2S_{1/2}$; $3^2P_{1/2}$; $3^2P_{3/2}$, переходи між якими утворюють дублет D_1 і D_2 .

Таким чином, терм $3^2S_{1/2}$ розщеплюється на два підтерми з квантовими числами $F = 2$ і 1 ; терм $3^2P_{1/2}$ - на два підтерми з $F = 2$ і 1 ; терм $3^2P_{3/2}$ - на 4 підтерми з квантовими числами $F = 3; 2; 1; 0$.

$$3^2S_{\frac{1}{2}}; j = \frac{1}{2}; I = \frac{3}{2}; F = \frac{1}{2} + \frac{3}{2}; \frac{1}{2} + \frac{3}{2} - 1 = 2; 1$$

$$3^2P_{\frac{1}{2}}; j = \frac{1}{2}; I = \frac{3}{2}; F = 2; 1$$

$$3^2P_{\frac{3}{2}}; j = \frac{3}{2}; I = \frac{3}{2}; F = 3; 2; 1; 0$$

Ця система термів зображена на схематичній діаграмі на рис. 9.8. Правило відбору для квантового числа F подібне до правил відбору магнітного квантового числа

$$\Delta F = 0; \pm 1 \quad (9.38)$$

Застосування цього правила відбору до переходів між термами атома натрію, як це показано на рис. 9.8, дає 10 окремих ліній. Перша лінія дублета D_1 розпадається на 4 окремих лінії, а друга лінія дублета D_2 - на 6 окремих ліній.

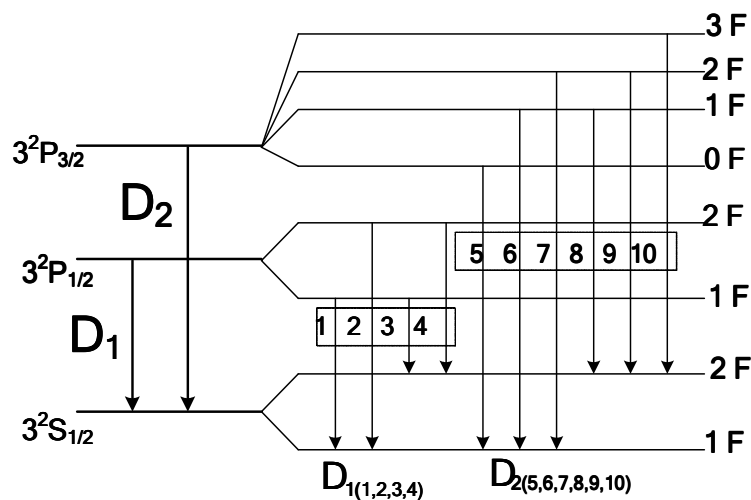


Рис.9.8. Схема рівнів атома Na з урахуванням впливу ядерного спіну.

9.10. Висновки

1. **Властивості атомів лужних металів вдається вдало пояснити в рамках моделі квазіодноелектронного атома, у якого навколо екранованого атомного ядра з ефективним зарядом $+eZ_{\text{еф}} < +eZ$ рухається один слабо зв'язаний валентний електрон.**
2. **Сильно зв'язані електрони створюють внутрішньоатомні електрично поля, які змінюють потенціал атомного ядра на периферії атома, де рухається валентний електрон. Внаслідок зміни потенціалу атомного ядра під дією екранування та поляризації атомного остову (9.2) знімається виродження за орбітальним квантовим числом ℓ . Енергія стаціонарних станів, на відміну від атома водню, стає залежною від двох квантових чисел: головного n і орбітального ℓ .**
3. **Для пояснення тонкої структури спектральних ліній (їхньої мультиплетності) існуюча модель атома була доповнена гіпотезою про спін електрона – власний момент кількості руху, для якого: $|L_S| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$, де $s = 1/2$; $L_{S,z} = m_s \hbar$, де $m_s = \pm 1/2$ і $|\mu_s/L_s| = g_s (e/2m_0c)$, де $g_s = 2$.**
4. **Внаслідок взаємодії спіна (L_S) з орбітальним моментом (L_ℓ), він орієнтується паралельно або антипаралельно орбітальному моменту, що враховується магнітним квантовим числом $m_s = \pm 1/2$ або значенням квантового числа $j = \ell + m_s$, яке визначає сумарний кутовий момент електрона $\vec{L}_j = \vec{L}_\ell + \vec{L}_s$, де $|L_j| = \hbar \sqrt{j(j+1)}$, $j = \ell + 1/2, \ell - 1/2$, $L_{j,z} = m_j \hbar$, де $m_j = j, j-1, \dots, -j$.**
5. **Внаслідок спін-орбітальної взаємодії, залежної від орієнтації спіну енергія стаціонарного стану збільшується або зменшується на $\Delta E(n, \ell, j, Z)$. Терм розщеплюється на два підтерми, тобто він у лужних металів стає дублетним.**
6. **Величина розщеплення визначається квадратом сталої тонкої структури (α^2), де $\alpha = e^2/\hbar c \cong 1/137$. Вона стано-**

вить $\sim 10^{-5}$ від не розщепленого терма і тому отримала назву тонкої структури термів.

- 7. Розщеплення термів і спектральних ліній збільшується із зростанням атомного номера Z (9.36).*
- 8. Рівняння Шредінгера не придатне для пояснення тонкої структури термів і спектральних ліній, бо воно не релятивістське. Для врахування впливу спіна потрібно було знайти нове рівняння – рівняння Дірка, інваріантне до перетворень Лоренца. Воно блискуче пояснило тонку структуру термів атома водню за абсолютною величиною.*
- 9. В спектрах атомів водню і лужних металів спостерігається також надтонка структура (на 2 порядки величини менша за тонку структуру), яка також пояснюється взаємодією сумарного моменту кількості руху електрона з ядерного спіну.*

9.11. Контрольні запитання та вправи

1. В чому причина зняття виродження за квантовим числом ℓ у атомах лужних металів?
2. Чому розщеплення термів більше в атомах лужних металів по відношенню до атома водню?
3. Дайте визначення спіна електрона.
4. Як складаються вектори моментів кількості руху в квантовій механіці?
5. Що таке стала тонкої структури і чому вона дорівнює?
6. Сформулюйте правила відбору для переходів оптичного електрона в лужних металах.
7. Якими переходами обумовлено випромінювання резонансної лінії, головної серії, першої побічної серії, другої побічної серії?
8. В чому полягає суть спин-орбітальної взаємодії?
9. Як утворюються дублетний характер ліній атомарного спектра атомів лужних металів? Чи може утворюватись більш складна структура спектральних ліній при наявності дублетних рівнів енергії?
10. Які значення може набувати проекція сумарного моменту кількості руху? Чому рівний модуль моменту кількості руху?
11. В атомі рубідію (ізоотоп з масовим числом 85) електрон знаходиться в основному стані $s_{1/2}$, і ядро має спінове квантове число $\ell = 3/2$. Скільки рівнів надтонкої структури відповідає основному

квантовому стану електрона і які значення набуває квантове число F ?

12. Перехід $2p \rightarrow 2s$ в атомі літію дає спектральну лінію з $\lambda = 6708 \text{ \AA}$. Яка енергія $2p$ -стану? Чому вона ближча до енергії водневого стану $2p$, ніж енергія літію в $2s$ -стані до водню в $2s$ -стані?

Тестові завдання

1. ВКАЖІТЬ ОСНОВНИЙ ТЕРМ АТОМА: А) Na ; Б) K .

- 1) $1^2S_{1/2}$;
- 2) $2^2S_{1/2}$;
- 3) $3^2S_{1/2}$;
- 4) $4^2S_{1/2}$;
- 5) $2^2P_{1/2}$.

2. ВІД ЯКИХ КВАНТОВИХ ЧИСЕЛ ЗАЛЕЖИТЬ КВАНТОВИЙ ДЕФЕКТ?

- 1) n ;
- 2) l ;
- 3) s ;
- 4) j .

3. ЯК ЗМІНЮЄТЬСЯ КВАНТОВИЙ ДЕФЕКТ Δ ДЛЯ ТЕРМІВ Na : $3^2S_{1/2}$, $4^2S_{1/2}$, $5^2S_{1/2}$?

- 1) збільшується;
- 2) зменшується;
- 3) не змінюється.

4. ЯК МОЖНА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ВИМІРЯТИ КВАНТОВИЙ ДЕФЕКТ Δ_s ДЛЯ АТОМА Na ?

- 1) визначити потенціал іонізації Na ;
- 2) виміряти частоту головної лінії різкої серії;
- 3) виміряти частоту декількох ліній головної серії.

5. ЯКІЙ ВЕЛИЧИНІ ДОРІВНЮЄ ВЕЛИЧИНА Z У ФОРМУЛІ, ЩО ВИЗНАЧАЄ ЕНЕРГІЮ ТЕРМА АТОМА ЛУЖНОГО МЕТАЛУ

$$E = \frac{hcRZ^2}{(n + \Delta)^2} ?$$

- 1) заряду ядра;
- 2) 1;
- 3) ефективному заряду атома.

6. ЯКІ ПРИЧИНИ ТОНКОЇ СТРУКТУРИ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ В СПЕКТРАХ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ?

- 1) врахування взаємодії валентного електрона з "атомним залишком";
- 2) врахування релятивістської маси електрона;
- 3) врахування спин-орбітальної взаємодії;
- 4) взаємодія валентного електрона з ядром.

7. НА СКІЛЬКИ РІВНІВ РОЗЩЕПИТЬСЯ ОСНОВНИЙ ТЕРМ АТОМА Na , ЯКЩО СПІНОВЕ ЧИСЛО НУКЛІДА ^{23}Na ДОРІВНЮЄ $3/2$?

- 1) 2;
- 2) 4;
- 3) 5.

8. СКІЛЬКИ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ ВИНИКАЄ ПРИ ПЕРЕХОДІ АТОМА ЛІТІЮ ДО ОСНОВНОГО СТАНУ ЗІ СТАНУ $4^2P_{1/2}$?

- 1) 2;
- 2) 3;
- 3) 4;
- 4) 6.

9. ЯК ЗМІНЮЄТЬСЯ ВІДСТАНЬ МІЖ КОМПОНЕНТАМИ ДУБЛЕТІВ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ РІЗКОЇ СЕРІЇ ЗІ ЗБІЛЬШЕННЯМ ЧАСТОТИ?

- 1) зростає зі збільшенням квантового числа n ;
- 2) зменшується зі збільшенням квантового числа n ;
- 3) не змінюється зі збільшенням квантового числа n .

10. ВКАЖІТЬ, ДО ЯКИХ СПЕКТРАЛЬНИХ СЕРІЙ ВІДНОСЯТЬСЯ СПЕКТРАЛЬНІ ЛІНІЇ АТОМА НАТРІЮ, ЩО ВИНИКАЮТЬ ПРИ НАСТУПНИХ КВАНТОВИХ ПЕРЕХОДАХ: А) $3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$, Б) $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$, В) $2^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$, Г) $4^2D_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$.

- 1) головна серія;
- 2) різка серія;
- 3) дифузійна серія;
- 4) резонансна серія;
- 5) фундаментальна серія.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. - М.: Высш.- шк. ,1989. –489с. (глава 7, §33 і 34, 71).
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Часть 1.- М.:” Наука., - 1986. -416с. (§34, §38...40).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. –Киев: “Вища шк.” . -1984. -271с. (§6.3.....6.4.1)
4. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т.11.- М.: “Наука”. - 1974, - 447с, (§60, 61, 68, 71....76).

Глава 10. ТОНКА СТРУКТУРА АТОМНОГО СПЕКТРА ВОДНЮ

«Велика трагедія науки – знищення прекрасної гіпотези потворним фактом».

Імануїл Кант – родоначальник німецької класичної філософії

10.1. Тонка структура ліній спектра атомів водню. Спін-орбітальна взаємодія. 10.2. Надтонка структура ліній атомного спектра водню. Вплив ядерного спіну. 10.3. Досліди Лемба і Різерфорда по вимірюванню зміщення енергетичних рівнів атомів водню. 10.4. Поняття про нульові коливання та поляризацію вакууму як причини лембівського зсуву. 10.5. Висновки. 10.6. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

10.1. Тонка структура спектральних ліній атомного спектра водню. Спін-орбітальна взаємодія

Причиною появи тонкої структури термів ($\sim 10^{-5}$) та спектральних ліній атомів водню є **спін-орбітальна взаємодія**. Енергії стаціонарних станів були отримані шляхом розв'язку рівняння Дірака. Вони залежать від двох квантових чисел: головного n і числа j , яке визначає сумарний момент кількості руху електрона в атомі.

$$E_{n,j} = -Z^2 \frac{e^2}{2a_0 n^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{m_0}{M}\right)} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right], \quad (10.1)$$

де $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \cong \frac{1}{137}$ - стала тонкої структури, $v = \alpha c$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m_0}$.

Це означає, що терми атома водню вироджені за числом ℓ . На схематичному рис.10.1 зображені терми та деякі переходи між ними

дорівнюють $1^2S_{\frac{1}{2}}, \left(2^2S_{\frac{1}{2}}, 2^2P_{\frac{1}{2}} \right)$ і $2^2P_{\frac{3}{2}}$, зсунуті згідно (10.1), на

$\frac{\alpha^2}{4}, \frac{\alpha^2 5}{16}$ і $\frac{\alpha^2}{16}$ відповідно.

Правила відбору при дипольних переходах

$$\Delta\ell = \pm 1 \quad \text{і} \quad \Delta j = 0; \pm 1 \quad (10.2)$$

дають дублетні лінії спектральної серії Лаймана

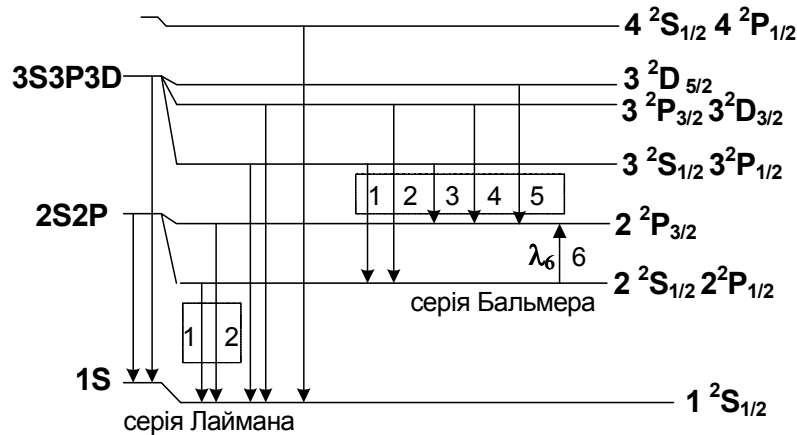


Рис.10.1. Схема енергетичних рівнів атома водню з урахуванням спин-орбітальної взаємодії.

$$\nu^*_1 = 1^2S_{1/2} - n^2P_{1/2}$$

$$\nu^*_2 = 1^2S_{1/2} - n^2P_{3/2}$$

і квінтети для ліній серії Бальмера

$$\nu^*_1 = 2^2S_{1/2} - n^2P_{1/2} \quad n=3, 4, \dots$$

$$\nu^*_2 = 2^2S_{1/2} - n^2P_{3/2} \quad n=3, 4, \dots$$

$$\nu^*_3 = 2^2P_{3/2} - n^2S_{1/2} \quad n=3, 4, \dots$$

$$\nu^*_4 = 2^2P_{3/2} - n^2D_{3/2} \quad n=3, 4, \dots$$

$$\nu^*_5 = 2^2P_{3/2} - n^2D_{5/2} \quad n=3, 4, \dots$$

Крім того, з'являється ще одна шоста лінія, котра знаходиться в радіодіапазоні довжин хвиль з $\lambda_6 = 2,74 \text{ см}$

$$\nu^*_6 = 2^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$$

Таблиця 10.1. Теоретичні та експериментальні дані для розщеплення рівнів $2^2P_{3/2}$ і $2^2P_{1/2}$, $2^2S_{1/2}$

	Розрахунок	Експеримент
ν_6	10,956026 ГГц	10,969127 ГГц
$h\nu_6 = h\nu_{\text{thin}}$	44 10^{-6} eV	45 10^{-6} eV
ν^*_6	0,3645 см^{-1}	0,361 см^{-1}
λ_6	2,74 см	2,77 см

Розрахунок за формулою Дірака (10.1) дає значення λ^1 , ν і ν^* , котрі зведені в таблиці 10.1, з якої видно, що між розрахунком та експериментальними даними є певна розбіжність, яка дивувала фізиків. Вона хоча й не дуже велика, проте фізики намагались докладати зусиль для того, щоб установити з чим вона пов'язана.

10.2. Надтонка структура ліній атомного спектра водню

Використання спектральних приладів дуже великої роздільної здатності дозволило встановити, що спектральні лінії атомного спектра водню складаються з декількох ліній, тобто вони мають *надтонку структуру* ($\Delta h\nu \sim 10^{-6} \text{eV}$). Наприклад, дублет головної лінії серії Лаймана розщеплюється на 7 окремих складових (ліній).

Для пояснення цієї надтонкої структури спектральних ліній не потрібно було використовувати нові гіпотези. Вона знайшла вдале пояснення на основі **спін-ядерної взаємодії**. З незалежних дослідів відомо, що спін протона дорівнює $I = 1/2$. У цьому разі сумарний момент кількості руху \mathbf{L}_F буде векторною сумою сумарного спін-орбітального моменту електрона \mathbf{L}_j , абсолютне значення якого залежить від квантового числа j , і спіном протона \mathbf{L}_I , абсолютне значення якого залежить від квантового числа I :

$$\bar{\mathbf{L}}_F = \bar{\mathbf{L}}_j + \bar{\mathbf{L}}_I.$$

Абсолютна величина сумарного моменту $|\mathbf{L}_F|$ визначатиметься **новим квантовим числом F** , яке знаходиться за допомогою правил складання моментів у квантовій механіці (глава 11). Воно дає таку нерівність для квантового числа F

$$|j - I| \leq F \leq j + I$$

або для $I = 1/2$

$$|j - 1/2| \leq F \leq j + 1/2$$

У таблиці 10.2 наведено приклад значень квантового числа F для трьох станів атома водню $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$. Кожному значенню квантового числа F повинен відповідати свій енергетичний рівень. На рис. 10.2 схематично зображено розщеплення термів атома водню з урахуванням впливу ядерного спіну.

Таблиця 10.2.

стан	F	F
$^2S_{1/2}$	0	1
$^2P_{1/2}$	0	1
$^2P_{3/2}$	1	2

¹ $\hbar\omega_6 = E_{2,3/2} - E_{2,1/2} = \frac{e^2}{2a_0 4} \alpha^2 \left(\frac{1}{3/2 + 1/2} - \frac{3}{4 \times 2} - \frac{1}{1/2 + 1/2} + \frac{3}{4 \times 2} \right) = 4,4 \times 10^{-5} \text{eV}$

Для знаходження ліній на рис.10.2 використані такі правила відбору $\Delta F = 0; \pm 1$, крім $0 \rightarrow 0$.

Вони дозволили отримати 7 окремих ліній, з яких складається дублет головної лінії серії Лаймана атомного спектру водню. Крім 7-ми складових, **у радіодіапазоні в спектрах вбирання атомарного водню знаходять ще одну 8-му лінію з довжиною хвилі $\lambda_8 = 20,8$ см.**

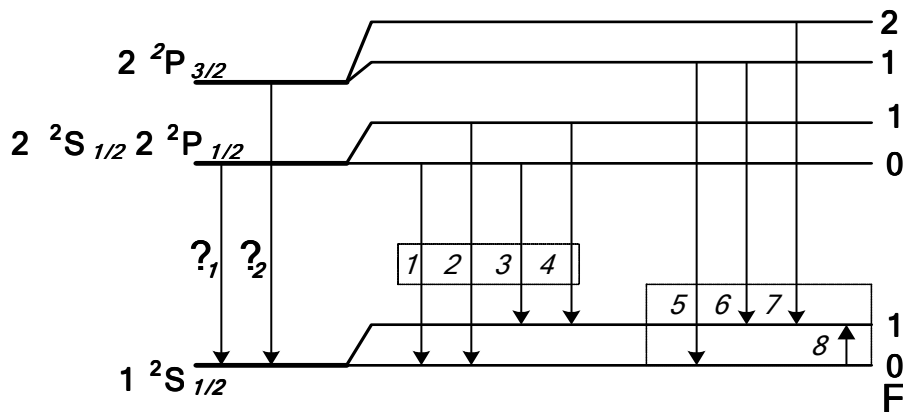


Рис. 10.2. Схема рівнів атома водню з урахуванням спин-орбітальної та спин-ядерної взаємодій.

10.3. Досліди Лемба і Різерфорда по вимірюванню зміщення енергетичних рівнів атомів водню

Метою цих дослідів була перевірка виродженості термів $2^2S_{1/2}$ та $2^2P_{1/2}$. Спочатку припустимо, що ці енергетичні рівні не вироджені, тобто вони не збігаються один з одним, як це наведено на рис.10.3. Енергетичний рівень $2^2S_{1/2}$ - це метастабільний рівень, тому що перехід на більш глибокий енергетичний рівень $1^2S_{1/2}$ заборонений правилами відбору. Отже, збуджений на рівень $2^2S_{1/2}$ електрон знаходиться на ньому досить довгий час, бо $\tau(2^2S_{1/2}, 2^2S_{1/2}) > \tau$, де τ - час спонтанного переходу. Перехід із рівня $2^2S_{1/2}$ на рівень $2^2P_{1/2}$ дозволений правилами відбору $\Delta \ell = 1$. Проте він малоімовірний, тому що ймовірність переходу, згідно (9.13), пропорційна кубу частоти ($\sim \nu^3$) кванта $h\nu$, що випромі-

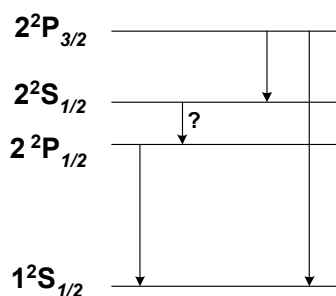


Рис.10.3. Схема енергетичних рівнів атома водню.

нюється під час переходу, а енергія цього кванта мала. Таким чином, електрон у збудженому стані $2^2S_{1/2}$ має великий час життя ($\tau \sim$ декілька років). Водночас відомо, що ймовірності вимушених переходів значно більші від ймовірностей спонтанних переходів. Тому при опромінюванні атомів водню електромагнітними хвилями з $h\nu = E(2^2S_{1/2}) - E(2^2P_{1/2})$ суттєво зростає ймовірність вимушених переходів між цими енергетичними рівнями, що у свою чергу викликає спонтанний перехід на рівень $1^2S_{1/2}$, і утворюється не збуджений атом водню. Таким чином, у дослідях У. Лемба і Р. Різерфорда **вивчається можливість виникнення вимушених переходів $2^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2}$** . Для того, щоб визначити існування цих вимушених переходів, потрібно мати у своєму розпорядженні: 1) джерело збуджених на рівень $2^2S_{1/2}$ атомів водню (H^*), 2) детектор збуджених атомів водню H^* і 3) джерело електромагнітних хвиль із частотами, близькими до $\nu = [E(2^2S_{1/2}) - E(2^2P_{1/2})]/h$ для збудження в H^* вимушених переходів.

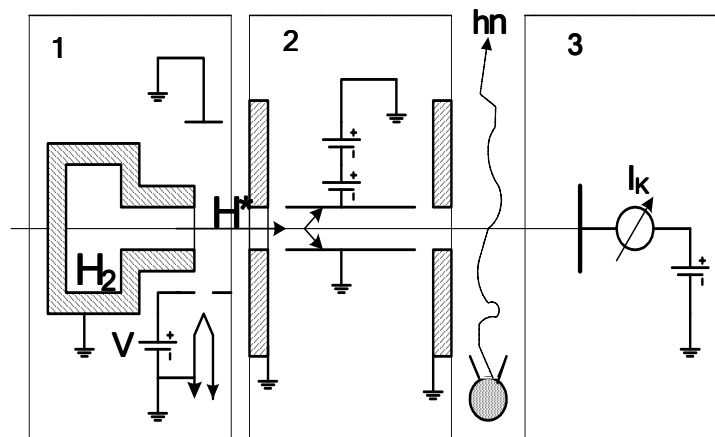
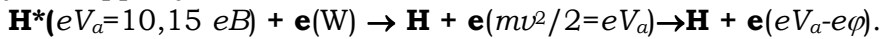


Рис. 10.4. Схема приладу в дослідях Лемба і Різерфорда.

Джерелом збуджених атомів водню (H^*) була атомна гармата. Вона складалась із замкнутого об'єму з капілярним отвором. В об'єм напускався водень H_2 при певному тискові. Стінки камери з воднем розжарювалися до температури 2000 К. На розжарених стінках камери молекулярний водень дисоціює на атоми, і крізь капіляр у вакуум іде потік атомів водню. Потік атомів водню перетинався електронним променем. Енергія електронів вибиралась більшою, ніж потенціал збудження атомів водню на рівень $2^2S_{1/2}$ ($eV \leq eV_a$). За допомогою конденсатора з пучка збуджених атомів водню вилучались іони

та інші заряджені частинки, так що до колектора могли доходити лише нейтральні частинки, серед яких була значна кількість збуджених атомів водню H^* . Детектором потоку збуджених атомів H^* був вольфрамовий колектор. Атоми H^* , що стикаються з поверхнею вольфраму, віддають йому свою енергію збудження eV_a . Вона достатня для того, щоб електрони вольфраму змогли подолати його поверхневий потенціальний бар'єр і вийти у вакуум, бо $eV_a > e\phi$, де $e\phi$ - робота виходу вольфраму.



Поява вільних електронів біля поверхні вольфраму свідчить, що на ній відбулась релаксація збуджених на метастабільний рівень атомів H^* . Внаслідок появи вільних електронів виникає струм у колі колектора ($I_k \neq 0$). Таким чином, вимірюється залежність струму колектора від частоти електромагнітних хвиль ($I_k(\nu)$), які опромінують потік атомів H^* . Ця залежність наведена на схематичному рис.10.5. Во-

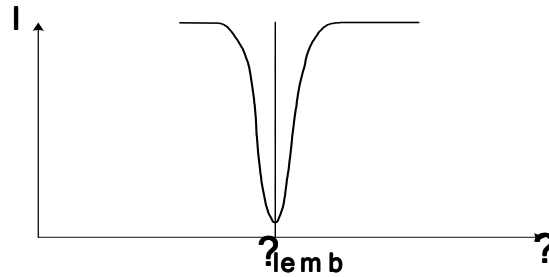


Рис.10. 5. Залежність струму детектора від частоти електромагнітних хвиль, що опромінують потік збуджених атомів водню.

на має вигляд, притаманний резонансним явищам. Резонансна частота виявилась такою, що дорівнює $\nu_{\text{рез}} = 1,0579 \text{ ГГц}$, $h\nu = 4,3 \times 10^{-6} \text{ eV}$, $\lambda = 28 \text{ см}$. Таким чином, ці досліді дозволили дійти до висновку, що рівні $2^2S_{1/2}$ і $2^2P_{1/2}$ не вироджені, тобто вони зсунуті один відносно одного на величину $4,3 \times 10^{-6} \text{ eV}$. Цей зсув на порядок величини менший від зсуву, що викликається тонкою структурою ($\Delta E_{\text{Лемба}} < \Delta E_{\text{тон. стр.}}$).

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Лемба}} &= m_0 c^2 \alpha^5 \ln(1/\alpha) \\ \frac{\Delta E_{\text{Лемба}}}{\Delta E_{\text{тон}}} &\approx \alpha \ln \alpha \approx 4 \times 10^{-2}, \end{aligned} \quad (10.3)$$

де α - стала тонкої структури. На рис.10.6 наведено структуру деяких термів атома водню, його тонка і надтонка структури а також Лембівський зсув термів.

Сучасні дослідження лембівського зсуву в подібних до водню системах, таких, як багатократно іонізовані атоми аргону (Ar^{+17}), показали, що лембівський зсув збільшується пропорційно четвертій степені атомного номера Z .

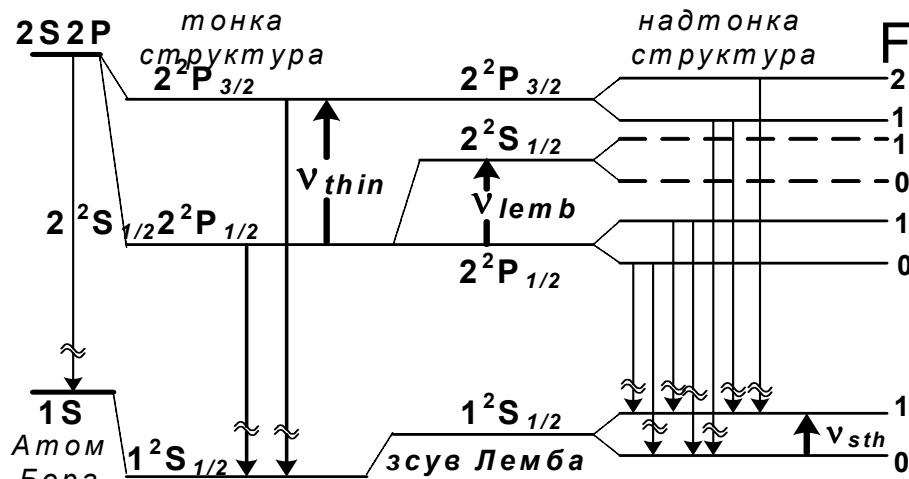
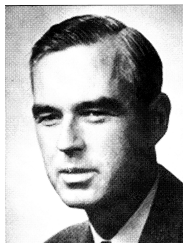


Рис.10.6. Схема термів, на якій показаний лембівський зсув.



ВІЛІС ЮДЖИН ЛЕМБ (1913-1955)

Американський фізик.

Закінчив Каліфорнійський університет в Берклі. Був аспірантом Дж. Р. Оппенгеймера. У 1938 р. одержав докторський ступінь. Дисертація була присвячена електромагнітним властивостям ядерних частинок. Протягом усієї своєї наукової кар'єри Лемб викладав фізику в різних університетах США. Наукові роботи його стосуються квантової й статистичної механіки, ядерної і атомної фізики, мікрохвильової спектроскопії, квантової електроніки, прискорювальної техніки. Лауреат Нобелівської премії 1955 р. з фізики «за відкриття, пов'язані з тонкою структурою спектра водню». Премію Лемб поділив з П. Кушем, який точно виміряв магнітний момент електрона. Лемб був членом Національної академії США і Американського фізичного товариства, почесний доктор багатьох престижних університетів.

10.4. Поняття про нульові коливання та поляризацію вакууму як причини лембівського зсуву

Лембівський зсув не знайшов пояснення у квантовій механіці. Навіть релятивістське рівняння Дірака не давало розщеплення термів $2^2S_{1/2}$ і $2^2P_{1/2}$. Воно було пояснено лише за допомогою квантової еле-

ктродинаміки, коли вдалося врахувати взаємодію із флуктуаціями вакууму.

Згідно співвідношення невизначеності $\Delta E \Delta t > \hbar$ енергія частинки вимірюється з невизначеністю ΔE , яка залежить від часу між двома послідовними вимірами, тобто часу перебування системи в збудженому стані. Тому, крім дійсних частинок, для яких має місце закон збереження енергії

$E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4$, існують **віртуальні частинки**,² які за час Δt , що проходить від їхнього виникнення до загибелі, можуть мати енергію, яка не визначається законом збереження енергії, бо невизначеність енергії ΔE може бути сумірною й навіть більшою за енергію E при $\Delta t \rightarrow 0$

$$E \sim \hbar \nu = \Delta E \sim \hbar / \Delta t.$$

Таблиця 10.3. Результати дослідів Лемба і Різерфорда

Н. Бор	Тонка структура ν_{th}	Зсув Лемба ν_{Lemb}	Надтонка структура ν_{sth}
$\Delta E = 10,15 \text{ eV}$	$\hbar \nu_{th} = 45 \text{ мкеВ}$	$\hbar \nu_L = 4,3 \text{ мкеВ} \times 10^{-6} \text{ eV}$	$\hbar \nu = 5,2 \text{ мкеВ}$
$\lambda = 112,3 \text{ нм}$	$\lambda_6 = 2,74 \text{ см}$ $\nu_{th} = 10969 \text{ МГц}$	$\lambda_L = 28 \text{ см}$ $\nu_L = 1057,9 \text{ МГц}$	$\lambda_8 = 20,8 \text{ см}$ $\nu_{st} = 1420 \text{ МГц}$

Віртуальні частинки існують дуже короткий час. Але це не перешкоджає експериментальному визначенню їхньої взаємодії з реальними частинками. Для характеристики цієї взаємодії виникло поняття **фізичного вакууму**, якому не надається ніяких механічних властивостей. Фізичний вакуум не є „пустотою”. Він заповнений віртуальними фотонами та іншими віртуальними частинками. Згідно квантової те-

² Віртуальний (лат. virtualis) - можливий, такий що може або повинен проявитися. Віртуальними станами в квантовій теорії називають проміжні стани мікросистеми з коротким часом життя, в яких порушується звичайний зв'язок між енергією, імпульсом і масою системи. Вони здебільшого виникають при взаємодії мікрочастинок. Віртуальними частинками називають кванти релятивістських полів, котрі беруть участь у вакуумних флуктуаціях. Віртуальні частинки можна розглядати як частинки, котрі виникають у проміжних станах процесів переходу і взаємодії частинок. Віртуальні частинки мають такі самі квантові числа, як і звичайні реальні частинки і формально відрізняються від них тим, що для них не виконується співвідношення $E^2 - p^2 c^2 \neq m_0^2 c^4$. Віртуальні частинки є носіями взаємодії. Наприклад, розсіяння частинок і навіть електростатична взаємодія зарядів є результатом **обміну частинок віртуальними фотонами**.

орії поля **фізичним вакуумом** називається основний стан квантових полів, який має енергію, мінімальний імпульс, кутовий момент, електричний заряд та інші квантові числа. Він є суперпозицією нульових коливань квантового поля.

Розрізняють декілька фізичних вакуумів: електромагнітний (або фотонний), електронно-позитронний, π -мезонний, тощо. Кожна дійсна частинка у фізичному вакуумі оточена віртуальними частинками – „привидами”. Між дійсними та віртуальними частинками існує взаємодія, наслідки якої виявляються спеціальними експериментами. Для пояснення лембівського зсуву достатньо обмежитися розглядом електромагнітного (фотонного) вакууму. Електромагнітне поле віддає свою енергію квантами $h\nu$ до тих пір, поки їхня кількість не стає нульовою, але енергія поля в цьому стані не дорівнює нулю, а дорівнює $\hbar\omega_0/2$. Цей стан називається електромагнітним (або фотонним) вакуумом. Кожний електрон у ньому оточений хмарою віртуальних фотонів, які він випромінює та вбирає. Обмін віртуальними фотонами відповідає за появу дальнодіючих кулонівських сил. Поля у вакуумі зсувають дійсні та віртуальні частинки, що призводять до поляризації вакууму.

Вперше теоретичне пояснення лембівського зсуву запропонував німецький фізик, лауреат Нобелівської премії 1966 року Ганс Бете. У подальшому воно неодноразово перевірялося та вдосконалювалося іншими авторами й було встановлено, що основною причиною появи лембівського зсуву є взаємодія електронів у атомі із флуктуаціями електромагнітного поля, тобто взаємодія з електромагнітним вакуумом. Випромінювання та вбирання віртуальних фотонів призводить до „розмазування” електрона. Електрон під час свого руху в атомі наближається й віддаляється від атомного ядра. Він начебто „тремтить”. При цьому змінюється його потенціальна енергія.

$$\Delta U = \frac{e^2}{r \pm \Delta r} - \frac{e^2}{r} = \frac{e^2}{r \left(1 \pm \frac{\Delta r}{r}\right)} - \frac{e^2}{r} \cong \frac{\pm \Delta r e^2}{r^2}. \quad (10.6)$$

З формули (10.6) видно, що чим ближче електрон до атомного ядра, тим більше зміна ΔU при „тремтінні”. Електрон у $^2S_{1/2}$ стані знаходиться в середньому ближче до ядра, ніж у $^2P_{1/2}$ стані, тому $^2S_{1/2}$ стан буде сильніше зсуватись при його взаємодії з вакуумом, ніж стан $^2P_{1/2}$.

Оцінімо величину лембівського зсуву. Внаслідок “тремтіння” або розмазаності електрона кулонівський потенціал поблизу атомного ядра буде змінюватись. Запишемо рівняння Пуассона

$$U + \delta U = e\Phi(r + \Delta r) \quad (10.7)$$

Розкладемо ліву частину (10.7) у ряд

$$U + \delta U = e\{\Phi(r) + \Delta r \nabla \Phi(r) + 1/2(\Delta r)^2 \nabla^2 \Phi(r) + \dots\} \quad (10.8)$$

З (10.8) маємо

$$\delta U = e\Delta r \nabla \Phi(r) + (1/2)e(\Delta r)^2 \nabla^2 \Phi(r) + \dots \quad (10.9)$$

Знайдемо середнє значення правої та лівої частин співвідношення (10.9) за тремтінням електрона, враховуючи, що

$$\langle \Delta r \rangle = 0, \quad \langle \Delta x \rangle^2 = \langle \Delta y \rangle^2 = \langle \Delta z \rangle^2 = 1/3 \langle \Delta r \rangle^2$$

Тоді

$$\langle \delta U \rangle = (e/6) \langle \Delta r \rangle^2 \nabla^2 \Phi(r) \quad (10.10)$$

Рівняння Пуассона для $\Phi(r)$ має вигляд

$$\nabla^2 \Phi(r) = 4\pi e \delta_1(r) \quad (10.11)$$

де $\delta_1(r)$ - дельта функція Дірака. Підставивши (10.11) у (10.10), маємо

$$\langle \delta U \rangle = \frac{4\pi e^2}{6} \langle \Delta r^2 \rangle \delta_1(r) \quad (10.12)$$

Середнє значення енергії електрона, що “тремтить”

$$\begin{aligned} \delta E &= \int \psi^*(r) \langle \delta U \rangle \psi(r) d^3x = \frac{4\pi e^2}{6} \langle \Delta r^2 \rangle \int \psi^*(r) \delta_1(r) \psi(r) d^3x = \\ &= \frac{4\pi e^2}{6} \langle \Delta r^2 \rangle |\psi(0)|^2 \end{aligned}$$

або

$$\delta E = (4\pi e^2/6) \langle \Delta r^2 \rangle |\psi(0)|^2 \quad (10.13)$$

Підставимо в (10.13) хвильові функції для станів $2^2S_{1/2}$ і $2^2P_{1/2}$ атома водню з таблиці 8.2

$$\begin{aligned} \psi_{2^2S_{1/2}} &\propto (2 - \rho) \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\} \neq 0; \\ \psi_{2^2P_{1/2}} &\propto \rho \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\} = 0. \end{aligned}$$

тоді

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{2S} &\neq 0 \\ \Delta E_{2P} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{при} \quad \rho = 0$$

Розмазаність електрона внаслідок його „тремтіння” визначається середнім геометричним між класичним радіусом електрона $r_{\text{клас}} = e^2/m_0c^2$ і довжиною Комтона $\Lambda_k = \frac{h}{m_0c}$:

$$\sqrt{(\Delta r)^2} \approx \sqrt{r_e \Lambda_k} = \sqrt{\frac{e^2}{m_0c^2} \frac{h}{m_0c}} = \sqrt{\alpha} \frac{h}{m_0c} \quad (10.14)$$

Підставимо (10.14) в (10.13) а також запишемо в явному вигляді вираз для квадрата хвильової функції, тоді

$$\Delta E = \frac{8}{3\pi} \alpha^3 \frac{Z^4}{n^3} \frac{e^2}{2a_0} \ln \frac{2n^2}{(Z\alpha)^2} \quad (10.15)$$

Із цього співвідношення видно, що лембівський зсув пропорційний четвертій степені атомного номера Z^4 і кубу сталої тонкої структури α^3 .

Величина лембівського зсуву приблизно в $\alpha = 1/137$ разів менше за розщеплення тонкої структури, яке виникає внаслідок спин-орбітальної взаємодії. Найбільш точні розрахункові дані дають для частоти лембівського зсуву значення:

$$\nu_{\text{теор}} = 1057,860 \div 1057,916 \text{ МГц},$$

а найбільш точні експериментальні дані:

$$\nu_{\text{експер}} = 1057,845 \div 1057,862 \text{ МГц},$$

тобто є непогане узгодження експерименту й розрахунку.

Останнім часом проводились вимірювання лембівського зсуву також для інших одноелектронних систем, наприклад, для 17 кратно іонізованого аргону Ar^{17+} з $Z = 18$, й були отримані такі дані

$$\nu_{\text{тор.}} = 36,25 \div 39,00 \text{ ТГц}$$

$$\nu_{\text{експер}} = 36,0 \text{ ТГц}.$$

Таким чином, отримано узгодження теорії й експерименту як при залежності зсуву від Z і квантового числа n , так і при абсолютному значенні величин зсуву.

Вивчення лембівського зсуву стимулювало подальший розвиток квантової електродинаміки й підтвердило гіпотезу про реальність фізичного вакууму. Крім того, перевірялась наявність у фотона маси m_γ , що не дорівнює нулю, а також закон Кулона. Зокрема, було показано, що при відхиленні закону Кулона від квадратичного на атомних відстанях (напруженість електричного поля $E \sim e/r^{2+q}$) навіть при $q \sim 10^{-9}$ розрахункове значення лембівського зсуву значно перевищує експериментальне. Таким чином, на атомних відстанях відхиленнями від квадратичного закону Кулона можна зне-

хтувати. Сучасні оцінки дають для q величину меншу за 10^{-11} ($q < 10^{-11}$). Дослідами Резерфорда з розсіяння α -частинок і в дослідах із розсіяння електронів на рентгенівських фотонах було встановлено, що закон Кулона справедливий принаймні для відстаней між зарядами $r < 10^{-12}$ см. На цих відстанях починають діяти ядерні сили, котрі можуть змінити характер взаємодії. Проте не було впевненості, що закон Кулона навіть за відсутності ядерних сил справедливий на менших відстанях. На відстанях, менших класичного радіуса електрона, частинка не може розглядатись, як точковий об'єкт, тому що вона частину часу знаходиться в стані "частинка плюс пари частинок". Кожна частинка оточена хмарою віртуальних частинок. Розмір хмари порядку $\Lambda \sim h/m_0c \sim 10^{-10}$ см. Частинка взаємодіє з вакуумом і повинна описуватись квантовою електродинамікою. Заряджені частинки обмінюються віртуальними фотонами. Один із зарядів випромінює віртуальний фотон, а другий цей фотон поглинає. Обмін фотонами змінює нульовий стан вакууму, внаслідок чого виникає електромагнітна взаємодія між зарядами. Потенціал заряду має такий вигляд

$$U = \frac{e^2}{r} \left(1 - e^{-\frac{r}{\Lambda}} \right), \quad (10.17)$$

де Λ - радіус дії потенціалу Юкави³, який за порядком величини дорівнює комптонівській довжині фотонів, якими обмінюються електрони при взаємодії. Його можна розглядати, як довжину хвилі, якій відповідає імпульс, що дорівнює інваріантній довжині чотирьохвимірного вектору енергії-імпульсу частинки в просторі Мінківського.

$\Lambda \approx \Lambda_k = c\Delta t \geq c \frac{h}{m_0c^2} \approx 10^{-11}$ см. Таким чином, квадратичний закон

Кулона має місце лише при $r > \Lambda$. Дослідження розсіювання електронів на позитронах ($e^- + e^+ \rightarrow \mu^- + \mu^+$), коли відсутні ядерні сили, які можуть викликати відхилення від закону Кулона, дало для Λ значно менше значення $\Lambda \sim 2 \times 10^{-16}$ см. При ще менших відстанях уже не можна знехтувати внутрішньою структурою електрона, й тому замість закону Кулона необхідно використовувати інший закон взаємодії зарядів.

³ Юкава Хідекі (1907-1981pp) - японський фізик, лауреат Нобелівської премії з фізики 1949р. за предрикання існування мезонів і дослідження ядерних сил.

На великих відстанях закон Кулона може порушитись в тому разі, якщо маса фотонів, якими обмінюються заряджені частинки при їхній взаємодії, мають скінченну масу. У цьому випадку швидкість розповсюдження електромагнітних хвиль повинна залежати від довжини хвилі.⁴ Дослідження розповсюдження світлових і радіохвиль від спалахів яскравих зірок, що знаходяться на відстанях до 20 світлових років від землі, показали, що вони одночасно доходять до її поверхні з точністю більшою, ніж 10^{-6} . Цей дослід свідчить, що принаймні на багатокілометрових відстанях закон Кулона справедливий із відхиленням від квадратичного закону, який менше, ніж 10^{-11} , і маса фотона значно менша, ніж маса електрона. Дослідження протяжності магнітного поля землі (Е. Шредінгер) дало ще меншу оцінку для маси фотона $m_\gamma \leq 10^{-47}$ г. Коли взяти комптонівську довжину хвилі фотона Λ_γ за розмір Всесвіту ($\Lambda_\gamma \sim 2 \times 10^{28}$ см), то маса фотона мусить дорівнювати

$$m_\gamma \approx \frac{\hbar}{c^2 \Delta t} = \frac{\hbar}{c \Lambda_\gamma} \approx \frac{\hbar}{c \Lambda} = \frac{10^{-27}}{3 \times 10^{10} 2 \times 10^{28}} = 1,6 \times 10^{-65} \text{ г}.$$

Але це питання ще потребує подальшого експериментального вивчення.

10.5. Висновки

- 1. Експериментальне вивчення тонкої структури спектральних ліній атома водню (досліди Лемба і Різерфорда) показали, що знімається виродження за орбітальним числом ℓ навіть у одноелектронному атомі. Про це свідчить наявність спектрального зсуву Лемба термів з однаковими орбітальними квантовими числами ℓ .**
- 2. Зсув Лемба не пояснюється навіть за допомогою релятивістського рівняння Дірака, яке вдало описує тонку структуру спектральних ліній, що виникає внаслідок спіно-орбітальної взаємодії.**
- 3. Зсув Лемба пояснюється у квантовій електродинаміці взаємодією електрона із флуктуаціями вакууму. Таким чином,**

⁴ Знайдемо дисперсійну залежність у випадку, коли $m_\gamma \neq 0$.

$$(h\nu)^2 = c^2 p^2 + m_\gamma^2 c^4; \quad \frac{d\nu}{dp} = \frac{c^2 p}{h^2 \nu} = \frac{c}{h \sqrt{1 + (m_\gamma^2 / p^2)}} = f(m_\gamma, p). \text{ Видно, що навіть}$$

у вакуумі має місце дисперсія, коли $m_\gamma \neq 0$.

розвиток квантової теорії поля призвів до виникнення уявлень про вакуум як середовище з певними фізичними властивостями, які виявляються експериментально, зокрема, вони є причиною лембівського зсуву.

- 4. Вакуум грає надзвичайно важливу роль у сучасній фізиці - у квантовій теорії поля. За допомогою вакууму відбувається взаємодія частинок між собою. Наприклад, внаслідок обміну заряджених частинок віртуальними фотонами виникає кулонівська взаємодія зарядів. Обмін фотонами змінює нульовий стан вакууму, що призводить до появи електромагнітної взаємодії між зарядами. Аналогічно поява ядерних сил є наслідком обміну протонів і нейтронів віртуальними π -мезонами.**

10.6. Контрольні запитання та вправи

1. Сформулюйте ідею дослідів Лемба і Різерфорда.
2. Що таке віртуальний перехід? Чим від відрізняється від реального переходу? Чи зберігається енергія при віртуальних переходах?
3. Які висновки можна зробити з аналізу результатів дослідів Лемба й Різерфорда?
4. Що можна сказати про масу фотона?

Тестові завдання

1. ЯКА ВЕЛИЧИНА ЗМІЩЕННЯ ОСНОВНОГО РІВНЯ АТОМА ВОДНЮ ПО БОРУ, ЯКЩО ВРАХУВАТИ СПІН ЕЛЕКТРОНА?

- 1) $R \cdot \alpha^2 / 2$;
- 2) $R \cdot \alpha^2 / 4$;
- 3) $R \cdot \alpha$, де R - стала Рідберга, α – стала тонкої структури.
- 4) $E_{\text{іон}} \cdot R \cdot \alpha^2 / 4$.

2. ЧОМУ В ДОСЛІДІ ЛЕМБА-РІЗЕРФОРДА ДЛЯ ЗБУДЖЕННЯ АТОМІВ ВОДНЮ ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ ПУЧОК ЕЛЕКТРОНІВ?

- 1) для збудження енергетичного рівня $2^2S_{1/2}$;
- 2) для збудження енергетичного рівня $2^2P_{1/2}$;
- 3) для збудження енергетичного рівня $2^2P_{3/2}$;

ТА ЯКА ЇХ ЕНЕРГІЯ?

- 4) менше 10 ЕВ;
- 5) більше 10 ЕВ.

3. В СКІЛЬКИ РАЗІВ ВЕЛИЧИНА НАДТОНКОЇ СТРУКТУРИ ОСНОВНОГО ТЕРМА ВОДНЮ ВІДРІЗНЯТЬСЯ ВІД ВЕЛИЧИНИ ЛЕМБІВСЬКОГО ЗСУВУ ЦЬОГО ТЕРМА?

- 1) $1,2 \cdot 10^3$;
- 2) $1,2 \cdot 10^{-3}$;
- 3) $1/137$.

4. ВІД ЯКИХ КВАНТОВИХ ЧИСЕЛ ЯВНО ЗАЛЕЖИТЬ ЕНЕРГІЯ ЕЛЕКТРОНА В АТОМІ ВОДНЮ ПРИ ВРАХУВАННІ А) ТОНКОЇ СТРУКТУРИ СПЕКТРІВ, Б) НАДТОНКОЇ СТРУКТУРИ СПЕКТРІВ?

- 1) n ;
- 2) s ;
- 3) j ;
- 4) l ;
- 5) m_j ;
- 6) m_F ;
- 7) F .

5. НА СКІЛЬКИ РІВНІВ РОЗЩЕПИТЬСЯ РІВЕНЬ А) 2S , Б) 2P ЗА РАХУНОК СПІН-ОРБІТАЛЬНОЇ ВЗАЄМОДІЇ?

- 1) 0 ;
- 2) 1 ;
- 3) 2 ;
- 4) 3 .

ТА ЗА РАХУНОК ВЗАЄМОДІЇ ПОВНОГО МАГНІТНОГО МОМЕНТУ ЕЛЕКТРОНІВ З МАГНІТНИМ МОМЕНТОМ ЯДРА (СПІН ЯДРА ДОРІВНЮЄ $1/2$)?

- 5) 2 ;
- 6) 3 ;
- 7) 4 .

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов.- М.: Высш. шк. -1989. – 489с. (§44, 72, 73).
2. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. пособие, часть 1, Атомная физика. М.: “ Наука”, Гл.ред. физ. мат. лит. - 1986. –416с. (§40, 44 і 45).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: “Вища шк.”., Голов. из-во., -1984. –271с. (§6.4).
4. Гайда Р.П. Атомна фізика.- Львів. –1965. – 356с. (§42).
5. Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч. Квантовая механіка. - М.: “Наука”. – 1979. - 528 с. , ил. (§18-21).

Глава 11. ВЕКТОРНА МОДЕЛЬ АТОМА

«Знання деяких принципів легко надолужує не знання деяких фактів»

*Клод Гельвецій –
французький філософ*

11.1. Векторна модель атома. Типи зв'язку атомних моментів. 11.2. Нормальний або Рассел-Саундеровський зв'язок. 11.3. Квантові числа складних атомів. Правила відбору. 11.4. Систематика атомних спектрів атомів з нормальним зв'язком. 11.5 Приклади застосування векторної моделі. 11.6. J-J зв'язок. 11.7. Висновки. 11.8. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

11.1. Векторна модель атома. Типи зв'язку

Визначення електронних станів багатоелектронних атомів - дуже складна задача. Тому на практиці їхній аналіз здійснюють за допомогою наближених методів, наприклад, *векторної моделі атома*, яка дозволяє систематизувати квантові стани. Вихідним її положенням є те, що *енергія електрона в складному атомі визначається електронною конфігурацією - розподілом електронів між наявними орбіталями* (наприклад, електронна конфігурація атома водню є $1s^1$, гелію - $1s^2$, літію - $1s^2 2s^1$, тощо) і *комбінацією можливих спінових і орбітальних внесків, що призводять до повного кутового моменту атома*. Електронна конфігурація знаходиться за допомогою **принципу Паулі**, згідно якого в електронному стані з чотирма квантовими числами (наприклад, n, ℓ, m_ℓ, m_s або n, ℓ, j, m_j) може знаходитись тільки один електрон (глава 12, §12.3). Терми позначають через сумарні кутові моменти, які дає векторна модель. Оскільки в основне рівняння кутових моментів не входить потенціал $U(r)$, то це значно спрощує аналіз багатоелектронних атомів. Визначення сумарного вектора кутового моменту (моменту кількості руху) зводиться у векторній моделі до алгебраїчного складання квантових чисел, що характеризують вектори кутових моментів електронів. Таким чином, у векторній моделі замість розв'язку складної задачі знаходження енергетичних рівнів атомів здійснюються класифікація або систематизація квантових станів. Вона полягає у знаходженні відповідних квантових чисел складної системи за допомогою комбінаторики квантових чисел більш простих (одноелектронних) систем і визначенні набору енергетичних

рівнів, які належать одному терму, тобто мультиплетності термів.

Ця задача спрощується ще й тому, що електрони всіх заповнених оболонок, крім валентної, мають нульовий кутовий момент ($L_L = 0, L_S = 0, L_J = 0$), і, замість розгляду внесків усіх Z електронів, можна обмежитись розглядом лише валентних електронів. Однак залишається складність, зв'язана з вибором послідовності складання кутових моментів, яка залежить від інтенсивності взаємодії моментів між собою. Для спрощення складання кутових моментів валентних електронів прийнято розрізняти два граничних випадки моделей зв'язку: **нормального (або Рассел-Саундерівського) та $j-j$ зв'язку**.

Нормальним називається **зв'язок**, коли енергії взаємодії орбітальних ($E_{\ell-\ell}$) і спінових моментів (E_{s-s}) кількості руху, в основі яких лежить електростатична квантова взаємодія, більші за енергію спін-орбітальної взаємодії ($E_{\ell-s}$), магнітна взаємодія якої згідно (9.31) пропорційна квадрату сталої тонкої структури,

$$|E_{\ell-\ell}| \text{ та } |E_{s-s}| > |E_{\ell-s}|. \quad (11.1)$$

J-J зв'язком називається випадок, коли енергія орбітальної ($E_{\ell-\ell}$) та спін-спінової (E_{s-s}) взаємодій менші за енергію спін-орбітальної взаємодії ($E_{\ell-s}$)

$$|E_{\ell-\ell}| \text{ та } |E_{s-s}| < |E_{\ell-s}|. \quad (11.2)$$

Жодна із розглянутих моделей не дає точного уявлення про справжній стан, тому що завжди існує внутрішня конкуренція між різними типами взаємодій. Навіть в одному атомі різні електрони взаємодіють за різними схемами. Але для легких атомів, у яких незначна спін-орбітальна взаємодія, нормальна (Рассел-Саундерса) модель дозволяє описувати поведінку валентних електронів. У важких атомів, здебільшого, переважає $j-j$ зв'язок, бо у них суттєво збільшується спін-орбітальна взаємодія. Взагалі векторна модель відіграє допоміжну роль **мнемонічного правила**.

11.2. Нормальний або Рассел-Саундерівський зв'язок

Модель нормального зв'язку застосовується до атомів першої половини періодичної таблиці елементів Д.І. Менделєєва. В ній спочатку знаходять сумарний орбітальний момент кількості руху \mathbf{L}_L і сумарний спин \mathbf{L}_S , а потім знаходять повний момент кількості руху \mathbf{L}_J

$$\vec{L}_J = \vec{L}_L + \vec{L}_S = \sum_{i=1}^{i=Z} \vec{L}_{\ell i} + \sum_{i=1}^{i=Z} \vec{L}_{s i} \quad (11.3)$$

Оскільки на кутові моменти електронів заповнених оболонок дорівнюють нулю, то в (11.3) залишиться сума моментів електронів на не заповненій валентній оболонці ($Z^* < Z$). Абсолютні значення кутових моментів \vec{L}_J , \vec{L}_L , \vec{L}_S визначаються новими квантовими числами: **орбітальним** L , **спіновим** S і **квантовим числом сумарного моменту** **кількості руху** J за допомогою співвідношень:

$$\begin{aligned} |L_J| &= \hbar \sqrt{J(J+1)} \\ |L_L| &= \hbar \sqrt{L(L+1)} \\ |L_S| &= \hbar \sqrt{S(S+1)} \end{aligned} \quad (11.4)$$

А їхні проекції на довільну вісь z

$$\begin{aligned} L_{J,z} &= m_J \hbar \\ L_{L,z} &= m_L \hbar \\ L_{S,z} &= m_S \hbar \end{aligned} \quad (11.5)$$

магнітними квантовими числами m_L , m_S , m_J -, значення яких залежать від квантових чисел L , S і J .

$$\begin{aligned} m_L &= \pm L; \pm(L-1); \pm(L-2); \dots |L-N| \geq 0 \\ m_S &= \pm S; \pm(S-1); \pm(S-2); \dots |S-N| \geq 0 \\ m_J &= \pm J; \pm(J-1); \pm(J-2); \dots |J-N| \geq 0 \end{aligned} \quad (11.6)$$

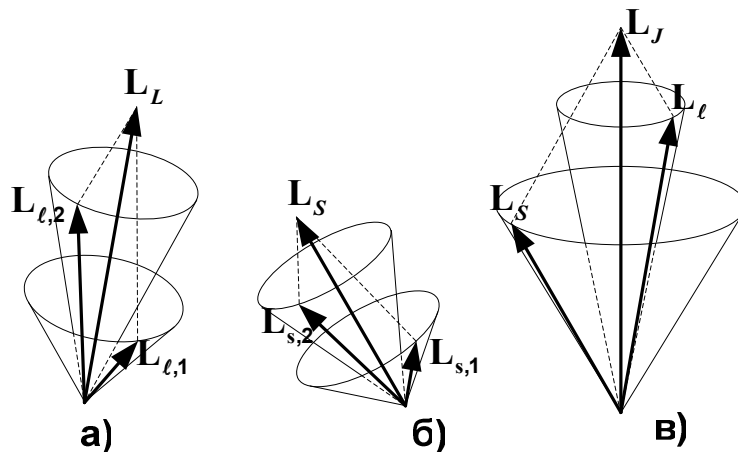


Рис. 11.1. Нормальний (Рассел-Саундерса) зв'язок:

$$\text{а) - } \vec{L}_L = \sum_i \vec{L}_{\ell i}, \text{ б) - } \vec{L}_S = \sum_i \vec{L}_{s i}, \text{ в) - } \vec{L}_J = \sum_i \vec{L}_L + \sum_i \vec{L}_S.$$

Нагадаємо, що для атомів із декількома валентними електронами, **L - квантове число сумарного орбітального моменту** кількості руху електронів атома може мати цілі невід'ємні значення, які відрізняються один від одного на одиницю і знаходяться в межах між максимальним і мінімальним значеннями їхньої суми $\left(\sum_i \ell_i \right)$. Для двох електронів з квантовими числами ℓ_1 і ℓ_2

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ell_1 + \ell_2 - 2, \dots, |\ell_1 - \ell_2|. \quad (11.7^*)$$

Для трьох електронів спочатку визначають L' попереднім способом (11.7*), а потім аналогічно знаходять сумарний момент L , що складається із моментів L' і ℓ_3

$$L = L' + \ell_3, L' + \ell_3 - 1, \dots, |L' - \ell_3|. \quad (11.7)$$

Цей процес продовжують до тих пір, поки не врахують усі Z^* електронів на зовнішній не заповненій оболонці атома.

Квантове число сумарного спіну S також має невід'ємні значення, що відрізняються одне від одного на одиницю і знаходяться між максимальним і мінімальним значеннями алгебраїчної суми $\left| \sum_i s_i \right|$

$$S = \sum_{i=1}^Z s_i; \sum_{i=1}^Z s_i - 1; \sum_{i=1}^Z s_i - 2; \dots; \sum_{i=1}^Z s_i - N \geq 0; \quad (11.8)$$

Квантове число J , яке характеризує сумарний кутовий момент L_J , набуває невід'ємні значення, які відрізняються одне від одного на одиницю в межах

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad (11.9)$$

Коли $L > S$, то J набуває $(2S+1)$ значень, а коли $L < S$, то J набуває $(2L+1)$ значень. При $L = 0$ $J = S$, а при $S = 0$ $J = L$. Кількість можливих станів - значень квантового числа J при даному значенні числа L визначає **мультиплетність термів $(2S+1)$** (див. таблицю 11.1).

Таблиця 11.1 Мультиплетність залежно від квантового числа S

S	0	1/2	1	3/2	2
2S+1	1	2	3	4	5
Мультиплетність	Синглет	дублет	триплет	квартет	квінтет

Оскільки $s_i = 1/2$, то із формули (11.8) видно, що при Z непарних S напівціле число, тобто мультиплетність парна (дублети, квартети

тощо), а при Z парних S ціле число, тобто мультиплетність непарна (синглети, триплети, квінтети, тощо).

Для спектральних термів прийнято стандартне позначення:

$$ns\ n\mathbf{p}^{(2S+1)}\mathbf{L}_J,$$

де для однозначності перед символами \mathbf{L} , які позначаються великими латинськими літерами $\mathbf{S}, \mathbf{P}, \mathbf{D}, \mathbf{F}, \mathbf{G}, \mathbf{H}, \mathbf{I}$ і визначають стан атома за допомогою квантового числа L (таблицю 11.2), виписують символи, що характеризують електронну конфігурацію даного атома, а мультиплетність $2S+1$ ставлять праворуч зверху біля символу \mathbf{L} , наприклад $2s^2\ 2p^1\ ^2\mathbf{P}_{1/2}$; $3s^2 3p^1\ ^2\mathbf{P}_{3/2}$; $nd^1\ ^2\mathbf{D}_{5/2}$ тощо.

Таблиця 11.2. Символи термів

\mathbf{L}	0	1	2	3	4	5	6
	S	P	D	F	G	H	I

11.3. Квантові числа складних атомів. Правила відбору

Атоми характеризуються **квантовими числами**: n - **головним**, L - **орбітальним**, що визначає абсолютну величину повного орбітального моменту кількості руху, S - **повного спіну** і J - **повного моменту кількості руху (спінового і орбітального)**, m_L , m_S , m_J - **магнітними квантовими числами** сумарних орбітального, спінового і спін-орбітального моментів кількості руху електрона в складному атомі відповідно. У відсутності силових полів енергетичний рівень визначається трьома квантовими числами n, L, J . **Квантове число повного спіну S визначає мультиплетність термів за формулою $(2S+1)$** , а магнітні квантові числа визначають зміни енергії рівнів (енергетичне положенні термів) у присутності силових полів.

Спонтанні дипольні переходи відбуваються, коли виконуються **правила відбору**:

$$\begin{aligned} \Delta L &= \pm 1; \\ \Delta J &= 0; \pm 1; \end{aligned} \quad (11.10)$$

У легких атомів найбільш імовірні переходи, для яких сумарне спінове число не змінюється $\Delta S = 0$. В атомах важких елементів можливі **інтеркомбінаційні переходи**, для яких $\Delta S = \pm 1$.

Векторна модель не дає енергетичної послідовності термів. Для її визначення користуються трьома емпіричними **правилами Хунда (Гунда)**.

Перше правило Хунда. Для даної електронної конфігурації терми з більшою мультиплетністю мають більші абсолютні значення енергій:

$$\left| {}^{2S_1+1}E(L) \right| < \left| {}^{2S_2+1}E(L) \right| \quad \text{для} \quad S_1 < S_2. \quad (11.11)$$

Наприклад, триплетні терми на енергетичних діаграмах, де енергія зв'язаного електрона $E < 0$, знаходяться нижче, ніж дублетні чи синглетні терми.

Друге правило Хунда. Для даної електронної конфігурації та мультиплетності, тобто при заданих S , J і n , терми з більшими значеннями сумарного орбітального числа L мають більші за абсолютною величиною енергії, ніж терми з меншими значеннями L :

$$\left| {}^{2S+1}E(L_1) \right| > \left| {}^{2S+1}E(L_2) \right| \quad \text{для} \quad L_1 < L_2 \quad (11.12)$$

Таким чином, для даної конфігурації та мультиплетності має місце така **ієрархія термів** з різними значеннями орбітального квантового числа L

$$|E_S| > |E_P| < |E_D| \dots$$

Третє правило Хунда. Для даної електронної конфігурації при заданих значеннях квантових чисел n , L і S чим менше квантове число J , тим більша за абсолютною величиною енергія терма:

$$|E_{J_1}| > |E_{J_2}| \quad \text{для} \quad J_1 < J_2 \quad (11.13)$$

Така ієрархія має місце у випадку, коли валентна електронна оболонка заповнена наполовину, тобто не ній знаходиться електронів менше ніж $2\ell + 1$. У випадку, коли електронна оболонка заповнена більше, як на половину, тобто, коли на ній знаходиться електронів більше, ніж $2\ell + 1$, то в (11.13) змінюється знак нерівності на протилежний і терми заглиблюються із збільшенням квантового числа J на енергетичних діаграмах, $E < 0$, $|E_{J_1}| < |E_{J_2}|$ для $J_1 < J_2$.

Перші два правила засновані на врахуванні електростатичної взаємодії електронів, а третє - на врахуванні магнітної взаємодії.

Перше правило пояснюється детальними розрахунками обмінної взаємодії, які показують, що в атомі більшої мультиплетності, наприклад, триплетному, електронний розподіл виявляється більш стиснутим, ніж в атомі меншої мультиплетності, наприклад, синглетному, що підсилює притягіння електронів до ядра. Воно компенсує відштовхування між електронами з однаково направленими спінами і дає вигоду в енергії атомів з паралельними спінами по відношенню до атомів з антипаралельними спінами.

Друге правило відображає здатність електронів уникати один одного, якщо орбітальні моменти примушують їх рухатись в одному напрямку. Електронам, що рухаються в одному напрямку, простіше залишатись віддаленими один від одного, що зменшує кулонівське відштовхування. Якщо електрони рухаються в різних напрямках, то вони більш часто зустрічаються, і тому середня відстань між ними менша, а кулонівське відштовхування більше.

Третє правило відображає спін-орбітальну взаємодію, яка буде меншою при протилежно направлених магнітних моментах орбітального і спінового.

11.4. Систематика спектрів складних атомів з нормальним зв'язком

Мета систематики термів і спектрів складних атомів – це встановлення структури термів та спектральних ліній – визначення їхньої мультиплетності та енергетичної (частотної) ієрархії. Вона складається з таких етапів.

По-перше, користуючись принципом Паулі, який дає правило заповнення електронних атомних оболонок (глава 13), визначають електронну конфігурацію атома – розподіл електронів на оболонках.

По-друге, за допомогою векторної моделі визначають квантові числа електронів n , L , J і S валентної оболонки атома для обрахунку. Для максимального сумарного орбітального квантового числа L , потрібно брати суму всіх орбітальних чисел електронів на незаповненій електронній оболонці $L = \sum \ell_i$. Сума дає вірні результати, коли електронна конфігурація не має еквівалентних електронів.

Еквівалентні електрони – це електрони з однаковими квантовими числами n і ℓ . Їхня максимальна кількість дорівнює кількості можливих станів $2(2\ell + 1)$. Тому заповнені оболонки мають електронні конфігурації: s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14} , g^{18} . Еквівалентні електрони заповненої оболонки мають нульові моменти кількості руху L_s , L_L , $L_J = 0$. Оболонка заповнюється так: спочатку заповнюються електронами $2\ell + 1$ станів з різними магнітними квантовими числами $m_\ell = \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, 0, -1, -2, \dots, -\ell$ при однаковому квантовому числі $m_s = 1/2$, а потім $2\ell + 1$ станів із спіновим магнітним числом $m_s = -1/2$. Наприклад, оболонка p має $2(2\ell + 1) = 6$ станів (p^6). Спочатку на ній заповнюються стани з $m_\ell = 1; 0; -1$ з проекцією спіну $m_s = 1/2$: $p_x \uparrow$, $p_y \uparrow$, $p_z \uparrow$ – конфігурації p^1 , p^2 ,

p^3 відповідно. Потім починають заповнюватись стани з протилежно направленою проекцією спіну $m_s = 1/2$: $p_x \uparrow \downarrow$, $p_y \uparrow$, $p_z \uparrow$ - конфігурація p^4 , після цього конфігурація p^5 ($p_x \uparrow \uparrow$, $p_y \uparrow \downarrow$, $p_z \uparrow$) і потім конфігурація p^6 ($p_x \uparrow \downarrow$, $p_y \uparrow \downarrow$, $p_z \uparrow \downarrow$).

Емпірично встановлено, що стан N еквівалентних електронів за умовою що $N > (2\ell + 1)$, еквівалентний стану з електронами в кілько-
сти

$$N = 2(2\ell + 1) - N . \quad (11.14)$$

Наведемо приклад еквівалентних електронів. Конфігурація p^4 еквівалентна конфігурації p^2 ; конфігурація d^6 еквівалентна конфігурації d^4 ; конфігурація f^{10} еквівалентна конфігурації f^4 , тощо.

По-третє, за допомогою квантового числа сумарного спіну S встановлюється мультиплетність термів за формулою $2S+1$. Максимальне значення числа S знаходиться як сума спінових чисел окре-

мих електронів $S_{\max} = \sum_{i=1}^Z s_i$, де $s_i = 1/2$. Для парних $Z = 2N$ максималь-

не спінове число дорівнює $S_{\max} = Z(1/2) = 2N(1/2) = N$ тому мультиплетність термів буде непарною, бо $2S_{\max}+1 = 2N+1$, і навпаки- для непарних Z мультиплетність буде парною, бо $2S_{\max}+1 = 2(2N+1)(1/2)+1=2(N+1)$. Таблиця 11.3 ілюструє цю властивість термів. Вона дозволяє знаходити терми для парних та непарних S , P , D , F мультиплетних термів для кожної трійки квантових чисел L , S , J , як це наведено у таблиці 11.4.

Таблиця 11.3. Мультиплетність термів атомів з різними Z (нормальні та збуджені конфігурації)					
Z	1	2	3	4	5
елемент	H	He	Li	Be	B
S	$\uparrow \frac{1}{2}$ -	$\uparrow \downarrow 0$ $\uparrow \uparrow 1$	$\uparrow \downarrow \uparrow \frac{1}{2}$ $\uparrow \uparrow \uparrow \frac{3}{2}$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow 0$ $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow 1$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \frac{1}{2}$ $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \frac{3}{2}$
2S+1	2 -	1 3	2 4	1 3	2 4
мультиплетність	дублет -	синглет триплет	дублет квартет	синглет триплет	дублет квартет

Таблиця 11.4. Терми різних мультиплетностей

S=0 ↑↓ синглети						S=1/2 ↑ дублети					
L/J	0	1	2	3	4	L/J	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2
0	¹ S ₀					0	² S _{1/2}				
1		¹ P ₁				1	² P _{1/2}	² P _{3/2}			
2			¹ D ₂			2		² D _{3/2}	² D _{5/2}		
3				¹ F ₃		3			² F _{5/2}	² F _{7/2}	
4					¹ G ₄	4				² G _{7/2}	² G _{9/2}
S=1 ↑↑ триплети						S=3/2 ↑↑↑ квартети					
L/J	0	1	2	3	4	L/J	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2
0		³ S ₁				0		⁴ S _{3/2}			
1	³ P ₀	³ P ₁	³ P ₂			1	⁴ P _{1/2}	⁴ P _{3/2}	⁴ P _{5/2}		
2		³ D ₁	³ D ₂	³ D ₃		2	⁴ D _{1/2}	⁴ D _{3/2}	⁴ D _{5/2}	⁴ D _{7/2}	
3			³ F ₂	³ F ₃	³ F ₄	3		⁴ F _{3/2}	⁴ F _{5/2}	⁴ F _{7/2}	⁴ F _{9/2}

11.5. Приклади застосування векторної моделі атома

Наведемо приклади застосування векторної моделі атома з нормальним (рассел-саундеровським) зв'язком.

(1). **Атом водню Н.** Атом водню ми вже розглядали з використанням векторної моделі. Його сумарне спінове число $S=1/2$, тому *терми дублетні*. Лінії серії Лаймана також дублетні, а лінії серії Бальмера більш складні. Головна лінія складається із 5 ліній у видимій області спектра і однієї лінії в радіо діапазоні.

(2). **Атом гелію Не з $Z = 2$** має два електрона зі спіновими квантовими числами $s_1 = 1/2$ і $s_2 = 1/2$. Сумарне спінове число має значення

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 \geq 0, \text{ тобто } S = 1, 0.$$

Таким чином, *гелій має дві системи термів: для $S = 0$; $2S + 1 = 1$ - синглети*, а для $S = 1$; $2S + 1 = 3$ - *триплети*.

У таблиці 11.5 наведена електронна конфігурація і терми гелію, коли його один електрон завжди знаходиться в стані $1s^1$, а другий знаходиться у різних станах окремо для синглетної та триплетної систем термів. Також враховано, що за принципом Паулі в стані $1s$ можуть знаходитись два електрони лише з протилежними спінами, тому в синглетному стані не може бути конфігурації $1s^2$. У той же час може існувати конфігурація $1s^2$ з антипаралельними спінами.

Таблиця 11.5. Терми пара- і ортогелію

S=0 ↑↓ син глети					S=1 ↑↑ триплеті				
			конфігурація					конфігурація	
	L	J	1-й	2-й		L	J	1-й	2-й
1S_0	0	0	$1s^1$	$1s^1$		-	-	$1s^1$	-
1S_0	0	0		$2s^2$	3S_1	0	1		$1s^1$
1P_1	1	1		$2p^1$	$^3P_{2,1,0}$	1	2,1,0		$2p^1$
1S_0	0			$3s^1$	3S_1	0	1		$3s^1$
1P_1	1			$3p^1$	$^3P_{2,1,0}$	1	2,1,0		$3p^1$
1D_2	2			$3d^1$	$^3D_{3,2,1}$	2	3,2,1		$3d^1$
1S_0	0			$4s^1$	3S_1	0	1		$4s^1$
1F_3	3			$4f^1$	$^3F_{4,3,2}$	3	4,3,2		$4f^1$
Парагелій S=0 діамагнітний					Ортогелій S≠0 парамагнітний				

Ці терми також наведемо на схематичній діаграм термів і скористаємося правилами відбору при дипольних переходах для визначення спектральних ліній

$$\Delta L = \pm 1; \quad \Delta J = 0; \pm 1; \quad \Delta S = 0.$$

На рис.11.2 наведена схема частини термів для двох станів атома He синглетного і триплетного з антипаралельними і паралельними спінами відповідно. Вони отримали різні назви: **He з синглетними термами** називається **парагелієм**, а **He з триплетними термами** - **ортогелієм**. Схема термів представлена на рис. 11.2 і в таблиці 11.6 - квантові переходи та спектральні серії.

Правила відбору для дипольних переходів дозволяють знайти спектральні серії атома He. Він має *дві системи спектральних серій: синглетну для паргелію і триплетну для ортогелію*, хоча мультиплетність ліній спектральних серій, як це видно із подальшого, може бути більшою, ніж мультиплетність термів.

Таким чином, ми отримали різні серії для двох станів атомів He парагелію та ортогелію. Звертаємо увагу також на те, що у ортогелію терми триплетні, а спектральні лінії, можуть мати і більшу мультиплетність, наприклад, коли переходи відбуваються між P термами. Парагелій не має в не збудженому стані магнітного моменту а ортогелій має, тому **атом парагелій - діамагнітний, а ортогелій - парамагнітний**.

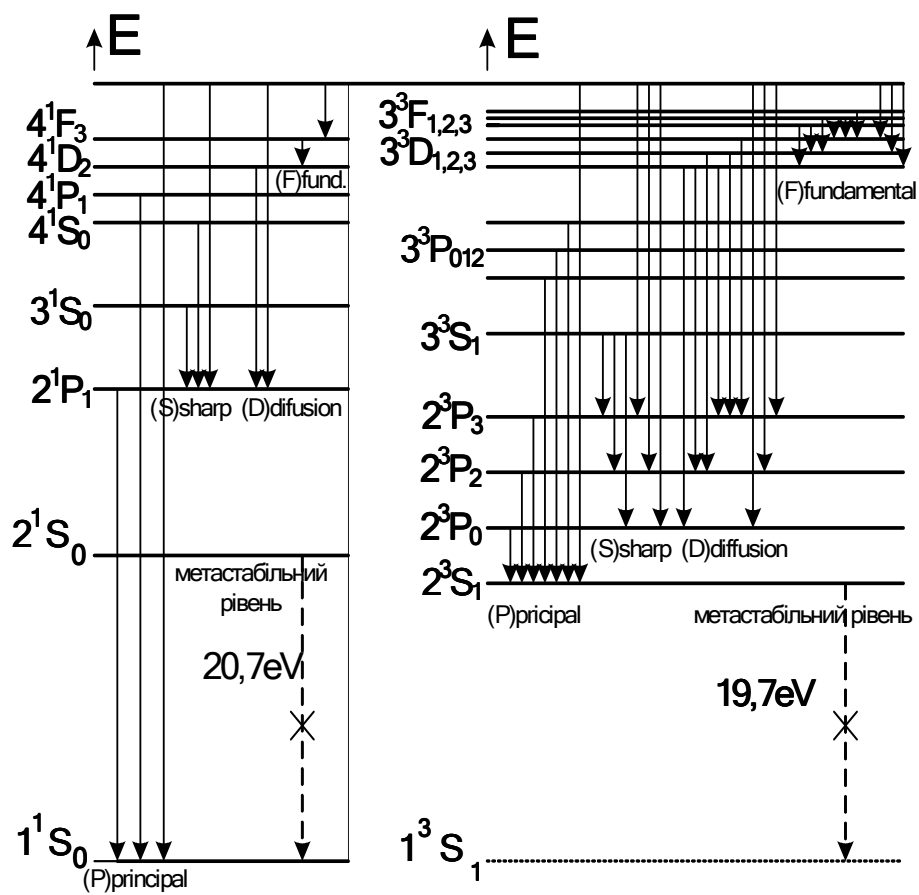


Рис.11.2. Схема термів атома гелію

Таблиця 11.6. Квантові переходи та серії атома гелія

Парагелій	Ортогелій
$\nu^* = 1^1S_0 - n^1P_1$	Головна серія (principal) $\nu^*_1 = 2^3S_1 - n^3P_0$ $\nu^*_2 = 2^3S_1 - n^3P_1 \quad \Delta\nu^* \sim n^{-3}$ $\nu^*_3 = 2^3S_1 - n^3P_2$ <i>триплети</i>
$\nu^* = 2^1P_1 - n^1S_0$	Різка (sharp) друга побічна серія $\nu^*_1 = 2^3P_0 - n^3S_1$ $\nu^*_2 = 2^3P_1 - n^3S_1 \quad \Delta\nu^* \neq f(n)$ $\nu^*_3 = 2^3P_1 - n^3S_1$ <i>триплети</i>
$\nu^* = 2^1P_1 - n^1D_2$	Дифузна (diffusion) перша побічна серія $\nu^*_1 = 2^3P_0 - n^3D_1 \quad \Delta\nu^*_{12} \neq f(n)$ $\nu^*_2 = 2^3P_1 - n^3D_1 \quad \Delta\nu^*_{23} \neq f(n)$ $\nu^*_3 = 2^3P_1 - n^3D_2$ $\nu^*_4 = 2^3P_2 - n^3D_1$ <i>секстети</i> $\nu^*_5 = 2^3P_2 - n^3D_2$ $\nu^*_6 = 2^3P_2 - n^3D_3$
$\nu^* = 3^1D_2 - n^1F_3$	Фундаментальна (fundamental) серія $\nu^*_1 = 3^3D_1 - n^3F_2 \quad \Delta\nu^*_{12} \neq f(n)$ $\nu^*_2 = 3^3D_2 - n^3F_2 \quad \Delta\nu^*_{23} \sim n^{-3}$ $\nu^*_3 = 3^3D_2 - n^3F_3 \quad \Delta\nu^*_{34} \sim n^{-3}$ $\nu^*_4 = 3^3D_3 - n^3F_2 \quad \Delta\nu^*_{45} \sim n^{-3}$ $\nu^*_5 = 3^3D_3 - n^3F_3$ $\nu^*_6 = 3^3D_3 - n^3F_4$ <i>секстети</i>

Атом гелію має також **метастабільні рівні 2^1S_0 та 2^3S_1** , переходи з яких на більш низькі рівні заборонені правилами відбору ($\Delta L = \pm 1$). Ортогелій це збудженим на метастабільний рівень 2^3S_1 атомом He. Перехід із цього рівня ортогелію на рівень 1^1S_0 парагелію заборонений правилом відбору $\Delta S = \pm 1$. Експериментально встановлено, що метастабільні стани He мають досить великі енергії:

$$E(2^1S_0) = 20,7 \text{ eV}$$

$$E(2^3S_1) = 19,7 \text{ eV}.$$

Наприклад, якщо електрони розсіюються на збуджених до метастабільного стану атомах гелію He*, то вони передають свою енергію збудження електрону, що розсіюється. Розсіяний електрон збільшує кінетичну енергію, що може бути зареєстровано. Зіткнення, при яких потенціальна енергія збудження перетворюється в кінетичну, називаються **зіткненнями другого роду**.

$$H^* \left\{ \frac{20,7\text{eV}}{19,7\text{eV}} \right\} + e \left\{ E_{Kin} = \frac{mv^2}{2} \right\} \rightarrow He + e \left\{ E_{Kin} + \frac{20,7\text{eV}}{19,7\text{eV}} \right\}. \quad (11.14)$$

На практиці для зменшення напруги запалювання електричного розряду в газах як корисну домішку до робочого "тіла" гелій-неонового лазера використовують атоми He^* , збуджених на метастабільний рівень

(3) Пара- і орто- позитроній. Позитроній може мати сумарне спінове число $S = 0$ при антипаралельних спінах електрона і позитрона і $S = 1$ при паралельних спінах електрона і позитрона. Тому позитроній має два стани пар- і орто- з $S = 0$ або з $S = 1$. *Парапозитроній має синглетні терми і синглетні лінії.* Він не має магнітного моменту в не збудженому стані і тому він діамагнітний. *Ортопозитроній має триплетні терми*, і магнітний момент, що не дорівнює нулеві.

(4) Літій Li ($Z=3$) має електронну конфігурацію $1s^2 2s^1$. Сумарне спінове число $S=1/2$. Його терми *дублетні*: $2s^1 \ 2^2S_{1/2}$; $2p^1 \ 2^2P_{1/2}$; $2p^1 \ 2^2P_{3/2}$; $3d^1 \ 3^2D_{3/2}$; $3d^1 \ 3^2D_{5/2}$, тощо. Схема подібних термів на прикладі атомів натрію вже розглядалась раніше.

(5) Берилій Be ($Z = 4$) має дві електронні конфігурації: $1s^2 \uparrow\downarrow 2s^2 \uparrow\downarrow$ та $1s^2 \uparrow\downarrow 2s^1 \uparrow 2p^1 \uparrow$. У першому випадку всі чотири

Таблиця 11.5. Енергетичні стани берилію

Електронна конфігурація	Синглетні $S=0$	Триплетні $S=1$
$1s^2 2s^2 (2p^0)$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	1S_0	$^3P_0^3P_1^3P_2$
$1s^2 2s^1 2p^1$ $\uparrow\downarrow \uparrow \downarrow$	1P_1	
$1s^2 2s^1 (2p^0) 3s^1$ $\uparrow\downarrow \uparrow \downarrow$	1S_0	3S_1
$1s^2 2s^1 (2p^0 3s^0) 3p^1$ $\uparrow\downarrow \uparrow \downarrow$	1P_1	$^3P_0^3P_1^3P_2$
$1s^2 2s^1 (... 3s^0 3p^0) 3d^1$ $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	1D_2	$^3D_1^3D_2^3D_3$
$1s^2 2s^1 (... 3d^0) 3f^1$ $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	1F_3	$^3F_2^3F_3^3F_4$

спіни антипаралельні і $S=0$, і такий берилій має *синглетні терми*: $2s^2 \ ^1S_0$; $2s^1 2p^1 \ ^1P_1$; $2s^1 3d^1 \ ^1D_2$ тощо, для яких електронні конфігурації мають вигляд:

$${}^1S_0 \quad 1s^2 2s^2 ; {}^1P_1 \quad 1s^2 2s^1 2p^1 ; {}^1D_2 \quad 1s^2 2s^1 2p^0 3s^0 3p^0 3d^1 .$$

$$\begin{array}{ccccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow & \uparrow & \downarrow & \\ & & & & & & \downarrow \end{array}$$

У другому випадку ($1s^2 \uparrow\downarrow 2s^1 \uparrow 2p^1 \uparrow$) маємо збуджений атом берилію з сумарним спіновим числом $S = 1$, який має *триплетні терми*:

$$1s^2 2s^1 2p^0 3s^1 {}^3S_1 ; 1s^2 2s^1 2p^1 {}^3P_{2,1,0} ; 1s^2 2s^1 2p^0 3s^0 3p^0 3d^1 {}^3D_{3,2,1} \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow$$

$$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$$

(6) Вуглець С ($Z = 6$) має електронну конфігурацію в не збудженому стані $1s^2 2s^2 2p^2$. Значення квантового числа сумарного орбітального моменту кількості руху $L = 2, 1, 0$, бо $L_{\max} = 0 + 0 + 0 + 0 + 1 + 1 = 2$ і $L_{\min} = 1 - 1 = 0$. У залежності від електронної конфігурації С може мати стани з різними сумарними спіновими числами, як наведено в таблиці 11.7.

Таблиця 11.7. Енергетичні стани вуглецю

Електронна конфігурація	Триплетні терми $S=1$	Синглетні терми $S=0$
$1s^2 2s^2 2p^2$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$	${}^3P_0; {}^3P_1; {}^3P_2$	${}^1S_0; {}^1D_2$
$1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	${}^3P_0; {}^3P_1; {}^3P_2$	1P_1
$1s^2 2s^2 (2p^1 3s^0) 3p^1$ $\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	${}^3P_0; {}^3P_1; {}^3P_2; {}^3S_1;$ ${}^3D_1; {}^3D_2; {}^3D_3$	${}^1S_0; {}^1P_1; {}^1D_2$
$1s^2 2s^2 (2p^0 3p^0) 3d^1$ $\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	${}^3P_0; {}^3P_1; {}^3P_2;$ ${}^3D_1; {}^3D_2; {}^3D_3; {}^3F_2; {}^3F_3; {}^3F_4$	${}^1P_1; {}^1D_2; {}^1F_3$

(7) Фтор Ф. $Z = 10$. Електронна конфігурація F у не збудженому стані $1s^2 2s^2 2p^5$. Видно, що необхідно перейти до розгляду еквівалентного електрона в стані $2p^1$. У цьому разі $S = 1/2$ і $2S + 1 = 2$. Таким чином терми фтору *дублетні*: ${}^2S_0; {}^2P_{1/2}; {}^2P_{3/2}; {}^2D_{3/2}; {}^2D_{5/2}$.

11.6. J-J зв'язок

J-J зв'язок менш поширений ніж L-S або нормальний зв'язок. Він застосовується для класифікації термів важких атомів (з великими Z). Енергія взаємодії орбітальних і спінових моментів у випадку j - j зв'язку менша за енергію спин-орбітальної взаємодії

$$|E_{t-t}| \text{ та } |E_{s-s}| < |E_{t-s}| . \quad (11.15)$$

Тому в цій моделі спочатку знаходять сумарний вектор спінового та орбітального моментів кількості руху для кожного електрона атома

$$\vec{L}_{jk} = \vec{L}_{\ell k} + \vec{L}_{s k} , \quad (11.16)$$

а потім знаходять сумарний вектор повного моменту кількості руху всіх електронів.

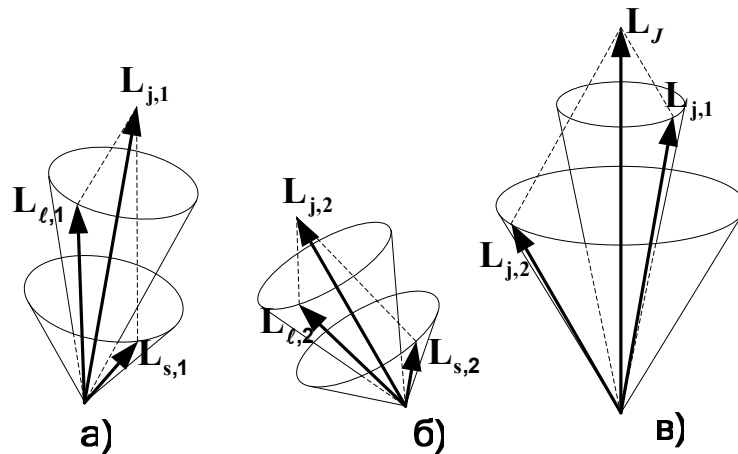


Рис. 11.3. j-j зв'язок: а) - $\vec{L}_{j,1} = \vec{L}_{\ell,1} + \vec{L}_{s,1}$,
 б) - $\vec{L}_{j,2} = \vec{L}_{\ell,2} + \vec{L}_{s,2}$, в) - $\vec{L}_J = \sum_i \vec{L}_{j,i}$.

$$\vec{L}_J = \sum_{k=1}^Z \vec{L}_{j_k}, \quad (11.17)$$

де \mathbf{J} - нове квантове число, яке визначає абсолютну величину сумарного моменту кількості руху. Воно може бути знайдене за допомогою співвідношення

$$J = \sum_{k=1}^Z j_k; \sum j_k - 1; \sum j_k - 2; \sum j_k - 3; \dots; \left(\sum_{k=1}^Z j_k - N \right) \geq 0, \quad (11.18)$$

де останній член суми повинен бути найменшим значенням по модулю при комбінації чисел j_k . Символічний запис терма при J - J зв'язку $[j_1, j_2]_J$.

Кількість можливих значень квантового числа \mathbf{J} не залежить від типу зв'язку. Це твердження виникає внаслідок, так званого, принципу адіабатичної інваріантності. У випадку L - S та j - j зв'язків можна пересвідчитись, що максимальні значення числа J_{max} для них збігаються.

Дійсно, $J_{\max, j-j} = \sum_i^Z j_i$ для $j - j$ зв'язку, а для $L - S$ зв'язку

$$J_{\max, L-S} = \sum_i^Z \ell_i + \sum_i^Z s_i = \sum_i^Z (\ell_i + s_i) = \sum_i^Z j_i.$$

Розглянемо приклад **sp- стану**, коли $\ell_1 = 0$, $s_1 = 1/2$, $\ell_2 = 1$, $s_2 = 1/2$.

(а) Спочатку знайдемо квантові числа j_k для першого і другого електронів:

- 1) - для першого електрону $j_1 = 1/2$, тому що $\ell_1 = 0$ і $s_1 = 1/2$,
- 2) для другого електрону $j_2' = 3/2$ і $j_2'' = 1/2$, тому що $j_2' = \ell_2 \pm 1/2 = 3/2$ і $1/2$.

(б) Потім знайдемо значення квантових чисел J , які визначаються нерівністю

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$$

для двох станів: одного при $j_1 = 1/2$ і $j_2' = 1/2$ і другого при $j_1 = 1/2$ і $j_2'' = 3/2$.

Для першого стану (при $j_1 = 1/2$ і $j_2' = 1/2$) знаходимо, що $1/2 - 1/2 \leq J \leq 1/2 + 1/2 = 1$, тобто $J = 1, 0$.

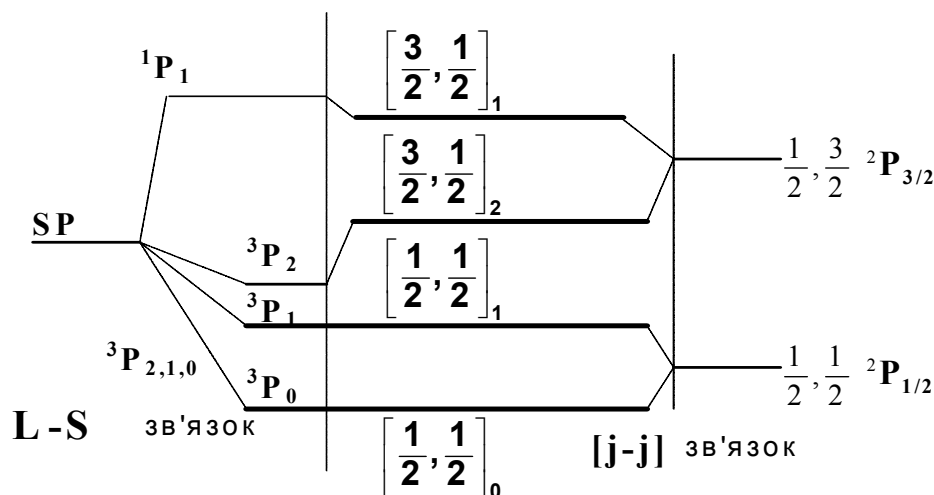


Рис.11.4 Схема термів SP стану для $L-S$ і $j-j$ зв'язків, з якої видно, що кількість станів не залежить від типу зв'язку.

Для другого стану ($j_1=1/2$ і $j_2=3/2$) - $|1/2 - 3/2| \leq J \leq 1/2 + 3/2 = 2$, тобто $\mathbf{J} = 2, 1$.

Таким чином, утворилося 4 окремих стани з різними квантовими числами: $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]_0; \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]_1; \left[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right]_1; \left[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right]_2$. Їхня кількість така, як

і у випадку нормального (L-S) зв'язку, для якого в **sp** стані сумарне спінове число S має два значення - 0 і 1, орбітальне $L=1$, тобто утворюється 4-ри терми для нормального типу зв'язку (L-S). Вони наведені на рис.11.4 ліворуч: один синглетний рівень - $^1\mathbf{P}_1$ і три триплетних ($^3\mathbf{P}_0, ^3\mathbf{P}_1, ^3\mathbf{P}_2$). Більш глибокими будуть триплетні стани з паралельними спінами

У середній частині рис.11.4 наведено 4-ри терми $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]_0; \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]_1; \left[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right]_1; \left[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right]_2$. Із них терми $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]_1; \left[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right]_1$ - синглетні, бо число $\mathbf{J}=1$ можна отримати, коли спіни антипаралельні ($S=0$). Дійсно $J = L \pm S = 1 \pm 0 = 1$, коли $S=0$, а терми $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]_0; \left[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right]_2$ - триплетні, бо

коли $S=1$, можна отримати $J=0$ і 2 ($J = L \pm S = 1 \pm 1 = 0, 2$). Дозволені переходи між окремими термами визначаються правилами відбору для квантових чисел:

$$\Delta J = 0; \pm 1.$$

Кількість термів, як вже вказувалося, не залежить від вибору моделі, тому спочатку у нульовому наближенні використовують для систематики термів нормальний зв'язок, а потім при розгляді важких елементів переходять до використання j-j зв'язку.

11.7. Висновки

- 1. Векторна модель використовується для систематизації (класифікації) термів і спектральних ліній багатоелектронних атомів - аналізу їхньої мультиплетності та ієрархії. Вона заснована на використанні певних правил векторного складання моментів окремих електронів для одержання сумарного кутового моменту електронів атома.**
- 2. Оскільки оператор квадрата кутового моменту $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi}$ і його проекції $\hat{L}_z = -\hbar \partial / \partial \varphi$ не залежать від потенціалу атома $U(r)$, то це спрощує аналіз багатоелектронних атомів, зводячи його до алгебраїчної комбінаторики**

- квантових чисел, яка визначає всі комбінації спінових та орбітальних внесків у повний кутовий момент атома.*
3. *Енергія електронів у атомі визначається його електронною конфігурацією, яка знаходиться за допомогою принципу виключення Паулі (глави 14 і 15).*
 4. *Векторна модель обмежується розглядом електронів, що знаходяться на зовнішніх, не заповнених оболонках атома, бо на повністю заповнених оболонках вони мають нульові кутові моменти.*
 5. *Коли валентна оболонка заповнена більш, ніж на половину, то для визначення сумарного кутового моменту використовують еквівалентні електрони, кількість яких ($\nu_{ек}$) менша реальної кількості електронів (ν), бо $(\nu_{ек} = 2(2\ell + 1) - \nu)$,*
 6. *Квантові числа сумарних кутових моментів використовуються для позначення термів атомів (електронна конфігурація + $(2S+1)L_J$).*
 7. *Послідовність складання окремих кутових моментів впливає на сумарний кутовий момент. На практиці використовують два граничних випадки зв'язків між моментами: нормального (зв'язку Рассел-Саундерса) і $j-j$ зв'язку. Нажаль, жоден з цих граничних випадків не дає точного уявлення про справжнє положення справ, тому прийнято застосовувати модель нормального ($L-S$) зв'язку до легких атомів, а $j-j$ зв'язок використовувати, головним чином, для аналізу важких атомів.*
 8. *Правило відбору квантових чисел дозволяє аналізувати структуру ліній спектральних серій.*
 9. *Енергетична ієрархія термів визначається за допомогою емпіричних правил Хунда (Гунда).*

11.8. Контрольні запитання та вправи

1. Що являє собою векторна модель атома і які її основні положення?
2. Чому дорівнюють абсолютні величини векторів кутових моментів електронів на s-, p-, і d-орбіталях?
3. Яка абсолютна величина вектора спіну електрона?
4. Побудуйте векторні діаграми складання спінового і орбітального моментів електрона на p-орбіталі.
5. Які спрощення використовуються векторною моделлю атома?

6. Покажіть за допомогою векторної моделі, що кутовий момент заповненої К-оболонки ($1s^2$) дорівнює нулеві.
7. Проаналізуйте фізичні причини взаємодії орбітальних, спінових і спин-орбітальних кутових моментів?
8. За яких умов має місце нормальний зв'язок?
9. За яких умовах має місце $j - j$ зв'язок?
10. Чи можна використовувати символи, що використовуються при $j - j$ зв'язку, коли має місце нормальний зв'язок?
11. Як класифікуються стани атома за квантовими числами спінового, орбітального та повного моментів?
12. За яких умов збільшується ймовірність утворення зіткнень другого роду?
13. Проаналізуйте, які взаємодії враховують емпіричні правила Хунда (Гунда).
14. Чи впливає мультиплетність термів на магнітні властивості атомів?
15. Проаналізуйте, чи може мати місце різна мультиплетність термів і спектральних ліній.

Тестові завдання

1. ЯКИМИ КВАНТОВИМИ ЧИСЛАМИ ОПИСУЄТЬСЯ СТАН БАГАТОЕЛЕКТРОННОГО АТОМА В НАБЛИЖЕННІ: А) $(L - S)$ ЗВ'ЯЗКУ, Б) $(J - J)$ ЗВ'ЯЗКУ?

В наближенні, що розглядається, стан багатоелектронного атома описується наступним набором квантових чисел:

- 1) орбітальним квантовим числом атома;
- 2) спіновим квантовим числом електронів;
- 3) внутрішнім квантовим числом атома;
- 4) внутрішнім квантовим числом електронів;
- 5) головним квантовим числом;
- 6) магнітним квантовим числом повного моменту електронів;
- 7) орбітальним квантовим числом електронів;
- 8) внутрішнім квантовим числом електрона;
- 9) спіновим квантовим числом електрона;
- 10) орбітальним квантовим числом електрона.

2. ВИКОРИСТОВУЮЧИ НИЖЧЕ ПЕРЕЛІЧЕНІ ВІДПОВІДІ, ВКАЖІТЬ, ЩО ОЗНАЧАЄ ТЕРМІН: А) МУЛЬТИПЛЕТНІСТЬ ТЕРМУ, Б) КРАТНІСТЬ ВИРОДЖЕННЯ ТЕРМУ.

Термін означає:

- 1) число можливих значень числа J , якщо $L > S$;
- 2) число можливих значень числа J , якщо $L < S$;
- 3) число можливих значень квантового числа m_j ;
- 4) статистичну вагу рівня;
- 5) число можливих розщеплень рівня за рахунок спин-орбітальної взаємодії;
- 6) число можливих розщеплень рівня при накладанні зовнішніх полів;
- 7) число значень проекцій повного моменту електронів атома;
- 8) число значень проекцій повного моменту атома;
- 9) число значень магнітного спінового числа;
- 10) число значень орбітального квантового числа.

3. ЯКА ІНФОРМАЦІЯ МІСТИТЬСЯ В СПЕКТРОСКОПІЧНОМУ ЗАПИСІ ТЕРМІВ БАГАТОЕЛЕКТРОННИХ АТОМІВ У ВИПАДКУ: А) $(L - S)$ ЗВ'ЯЗКУ, Б) $(J - J)$ ЗВ'ЯЗКУ?

У спектроскопічному записі термів багатоелектронних атомів у випадку, що розглядається, міститься наступна інформація:

- 1) числові значення квантового числа сумарного орбітального моменту імпульсу електронів в атомі;
- 2) числові значення квантового числа сумарного спінового моменту імпульсу електронів в атомі;
- 3) числове значення квантового числа повного моменту імпульсу електронів в атомі;
- 4) числове значення квантових чисел повних моментів імпульсів валентних електронів в атомі;
- 5) числове значення квантових чисел орбітальних моментів імпульсів валентних електронів в атомі;
- 6) мультиплетність рівнів;
- 7) статистична вага рівнів (термів);
- 8) наявність магнітного моменту атома;
- 9) числове значення спіну ядра;
- 10) наявність парної або непарної кількості валентних електронів.

4. ЯКІ З НИЖЧЕ ПЕРЕЛІЧЕНИХ ВЕЛИЧИН І ХАРАКТЕРИСТИК МОЖНА ВИЗНАЧИТИ ЗА ДОПОМОГОЮ ВЕКТОРНОЇ МОДЕЛІ АТОМА (НОРМАЛЬНИЙ ЗВ'ЯЗОК)?

За допомогою векторної моделі атома можна визначити:

- 1) число термів для певної електронної конфігурації
- 2) набір значень квантового числа J ;
- 3) мультиплетність;
- 4) кратність виродження терму;
- 5) валентність атома;
- 6) фактор Ланде;
- 7) енергію терму;
- 8) величину мультиплетного розщеплення рівня;
- 9) відношення інтенсивностей компонент мультиплетного розщеплення;
- 10) величини орбітальних та спінових моментів електронів.

5. ЯКІ З ПЕРЕРАХОВАНИХ У ВІДПОВІДЯХ ТВЕРДЖЕНЬ СПРАВЕДЛИВІ У ВИПАДКУ $(L-S)$ ЗВ'ЯЗКУ?

Тип зв'язку, що розглядається, має місце:

- 1) для атомів з одним валентним електроном;
- 2) для атомів з великим порядковим номером;
- 3) для атомів з невеликою кількістю валентних електронів;
- 4) для атомів з сильною спін-орбітальною взаємодією;
- 5) коли виконується правило Хунда;
- 6) коли порушується інтеркомбінаційна заборона;
- 7) для атомів з слабкою спін-орбітальною взаємодією.

6. ВКАЖІТЬ ОСНОВНІ СТАНИ ДЛЯ АТОМІВ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ: А) АЗОТУ, Б) КИСНЮ, В) ТИТАНУ.

- 1) $^2S_{1/2}$;
- 2) 3P_0 ;
- 3) 3P_2 ;
- 4) $^4S_{3/2}$;
- 5) 3F_2 .

7. СКІЛЬКИ ТЕРМІВ МАЄ ЕЛЕКТРОННА КОНФІГУРАЦІЯ p^2 , ЯКЩО ЗДІЙСНЮЄТЬСЯ $L-S$ ЗВ'ЯЗОК?

- 1) 8;
- 2) 10;
- 3) 5.

8. ЯКИЙ ОСНОВНИЙ ТЕРМ АТОМА, ЯКЩО ВІН МАЄ НАПОЛОВИНУ ЗАПОВНЕНУ d ОБОЛОНКУ?

- 1) 3D_3 ;
- 2) 3F_4 ;
- 3) $^6S_{5/2}$.

9. СКІЛЬКИ ТЕРМІВ МАЄ ЕЛЕКТРОННА КОНФІГУРАЦІЯ $2p^1 3p^1$, ЯКЩО ЗДІЙСНЮЄТЬСЯ А) $J-J$ ЗВ'ЯЗОК ТА Б) $L-S$ ЗВ'ЯЗОК?

- 1) 8;
- 2) 10;
- 3) 12.

10. КОЛИ ДЛЯ АТОМІВ, ДЛЯ ЯКИХ ХАРАКТЕРНИЙ $J-J$ ЗВ'ЯЗОК, ІНОДІ ВИКОРИСТОВУЮТЬ $L-S$ ЗВ'ЯЗОК?

- 1) для визначення основного стану;
- 2) для визначення кількості термів;
- 3) для визначення правил відбору.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов.- М.: Высш. Шк. 1989. - 489 с. (§37).
2. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Голлов. Из-во, -1984. -271с. (глава 6).
3. Шпольский Э.В. Атомная физика Том 1 - М.: Из-во «Наука». - 1974. -57с. (§44).
4. Гайда Р.П. Атомна фізика.- Львів.: -1965. - 356с. (§48).

5. Контдратьев В.Н. Структура и спектры молекул. Гос. Издат. Физ.-мат. лит. М.: 1959. -524с. (§26).
6. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. Гос. Издат. Физ.-мат.лит.-М-Л.: 1963. – 640 с. (§13, 39, главы III, IV).

12. АТОМ ГЕЛІЮ

«Добре поставити питання – означає вже наполовину вирішити його»

Д.І.Менделєєв.

12.1. Рівняння Шредінгера для двохелектронного атома. 12.2. Метод збурень. 12.3. Принцип Паулі. 12.4. Висновки. 12.5. Контрольні запитання та вправи.

12.1. Рівняння Шредінгера для двохелектронного атома

Потенціальна енергія електронів для двохелектронного атома, наприклад, атома гелію має вигляд:

$$V(r) = -\frac{e^2 Z}{r_1} - \frac{e^2 Z}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = V_0 + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (12.1)$$

де r_1, r_2, r_{12} - відстані від першого електрона до центра ядра, від другого електрона до центру ядра і відстань між електронами відповідно. Рівняння Шредінгера для стаціонарних станів такого атома запишемо з урахуванням потенціалу взаємодії електронів між собою (12.1)

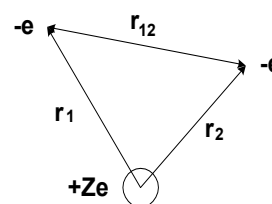


Рис.12.1

$$\Delta_{r_1, r_2} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r_1} + \frac{e^2 Z}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \quad (12.2)^1$$

де $\Delta_{r_1 r_2} = \Delta_{r_1} + \Delta_{r_2}$. Рівняння (12.2) можна розкласти на два незалежних рівняння, якщо знехтувати членом, що характеризує взаємодію електронів між собою $e^2/r_{12} \rightarrow 0$ і шукати рішення у вигляді добутку хвильових функцій $\Psi(r_1 r_2) = \Psi(r_1) \Psi(r_2)$:

$$\Delta_1 \Psi_1(r_1) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E_1 + \frac{e^2 Z}{r_1} \right) \Psi_1(r_1) = 0$$

¹ \mathbf{r}_1 і \mathbf{r}_2 - радіуси вектори 1-го і 2-го електронів, Δ_{r_1} і Δ_{r_2} лапласіани, що залежать від координат 1-го і 2-го електронів.

$$\Delta_2 \Psi_2(r_2) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E_2 + \frac{e^2 Z}{r_2} \right) \Psi_2(r_2) = 0 \quad (12.3)$$

Ці рівняння аналогічні відповідним рівнянням Шредінгера для атома водню, рішення яких ми вже розглядали раніше у 8 главі. Для них ми знайшли власні значення E_1^0 та E_2^0 і власні функції Ψ_{n1}^0 та Ψ_{n2}^0 . Рішення рівняння (12.2) є

$$\begin{aligned} \Psi_n^0 &= \Psi_{n1}^0 + \Psi_{n2}^0 \\ E_n^0 &= E_{n1}^0 + E_{n2}^0, \end{aligned} \quad (12.4)$$

де нульовими індексами позначені хвильові функції і власні енергії для атома водню.

12.2. Метод збурень

Врахуємо тепер взаємодію у випадку, коли $|V'| < |V_0|$. Для цього **застосуємо метод збурень**. Будемо шукати розв'язок рівняння (12.2) у вигляді

$$\begin{aligned} V &= V_0 + \varepsilon V' \\ \Psi_n &= \Psi_n^0 + \varepsilon \Psi_n' \\ E_n &= E_n^0 + \varepsilon E_n', \end{aligned} \quad (12.5)$$

де ε - будь-яке мале число² $1 \gg \varepsilon \gg 0$, а $V' = e^2/r_{12}$. Підставимо (12.5) в (12.2)

$$\Delta_{1,2} \Psi_n^0 + \varepsilon \Delta_{1,2} \Psi_n' + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E_n^0 + \varepsilon E_n' - V_0 - \varepsilon V') \Psi_n^0 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \varepsilon (E_n^0 + \varepsilon E_n' - V_0 - \varepsilon V') \Psi_n' = 0 \quad (12.6)^3$$

Згадавши, що Ψ_n^0 та $E_n^0 = E_{n1}^0 + E_{n2}^0$ є рішенням рівняння Шредінгера для не збуреного випадку, можна спростити рівняння (12.6)

$$\varepsilon \Delta \Psi_n' + \frac{2m_0}{\hbar^2} \varepsilon (E_n' - V') \Psi_n^0 + \frac{2m_0}{\hbar^2} \varepsilon (E_n^0 - V_0) \Psi_n' = 0 \quad (12.7)$$

Ми отримали неоднорідне диференціальне рівняння:

$$\Delta \Psi_n' + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E_n^0 - V_0) \Psi_n' = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V' - E_n') \Psi_n^0 \quad (12.8)$$

² Довільне число ε ми використовуємо для того, щоб легше аналізувати перший і другий порядки малості.

³ $\Delta_{1,2}$ - оператор Лапласа, котрий залежить від координат першого (r_1) і другого (r_2) електронів.

Для того, щоб знайти рішення рівняння (12.8) використаємо самоспряженість оператора Гамільтона:

$$\int \Psi_n^{0*} \hat{H}_0 \Psi_n^0 dv = \int \Psi_n^0 (\hat{H}_0 \Psi_n^0)^* dv, \quad (12.9)^4$$

де гамільтоніан має такий вигляд

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V_0 \quad (12.10)$$

Перепишемо тепер (12.8), користуючись формулою (12.9) для гамільтоніана

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V_0 \right) \Psi_n' - E_n^0 \Psi_n' &= -(V' - E_n') \Psi_n^0 \\ \hat{H}_0 \Psi_n' - E_n^0 \Psi_n' &= -(V' - E_n') \Psi_n^0 \end{aligned} \quad (12.11)$$

Помножимо ліву та праву частини (12.11) на Ψ_n^{0*} і проінтегруємо по всьому об'ємові

$$\begin{aligned} \int \Psi_n^{0*} \hat{H}_0 \Psi_n' dv - E_n^0 \int \Psi_n^{0*} \Psi_n' dv &= -\int \Psi_n^{0*} (V' - E_n') \Psi_n^0 dv \\ \int (\hat{H}_0 \Psi_n^0)^* \Psi_n' dv - E_n^0 \int \Psi_n^{0*} \Psi_n' dv &= -\int \Psi_n^{0*} V' \Psi_n^0 dv + \int E_n' \Psi_n^{0*} \Psi_n^0 dv \\ E_n^0 \int \Psi_n^{0*} \Psi_n' dv - E_n^0 \int \Psi_n^{0*} \Psi_n' dv &= -\int \Psi_n^{0*} V' \Psi_n^0 dv + \int E_n' \Psi_n^{0*} \Psi_n^0 dv \\ E_n' &= \int \Psi_n^{0*} V' \Psi_n^0 dv \end{aligned} \quad (12.12)$$

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_n^0 + \mathbf{E}_n'$$

Таким чином, **поправку до енергії стаціонарного стану знаходять як середнє від потенціалу збурення $V' = e^2/r_{12}$.**

Для того щоб знайти хвильові функції, необхідно шукати рішення при наявності збурення у вигляді степеневого ряду

$$\Psi_n' = \sum_k a_k \Psi_k^0 \quad (12.13)$$

Для цього підставляємо (12.13) в формулу (12.11) і скориставшись співвідношенням

$$\int \Psi_n^{0*} \hat{H}_0 \Psi_n^0 dv = \int \Psi_n^0 (\hat{H}_0 \Psi_n^0)^* dv; \quad \int \Psi_n^{0*} \mathbf{E}_n^0 \Psi_n^0 dv = \int \Psi_n^0 (\mathbf{E}_n^0 \Psi_n^0)^* dv; \quad - \text{основна власти-}$$

$$\mathbf{E}_n^0 \int \Psi_n^{0*} \Psi_n^0 dv = \mathbf{E}_n^0 \int \Psi_n^0 \Psi_n^0 dv;$$

вість самоспряжених (ермітових) операторів, власні значення яких дійсні числа.

$$\hat{H}_0 \sum_k a_k \Psi_k^0 = \sum_k a_k \hat{H}_0 \Psi_k^0 = \sum_k a_k E_k^0 \Psi_k^0$$

остаточно отримаємо

$$\sum_k a_k (E_k^0 - E_n^0) \Psi_k^0 = (E_n' - V') \Psi_n^0$$

Це дасть такий результат для визначення коефіцієнтів ряду a_k

$$a_k = - \frac{\int \Psi_k^{0*} V' \Psi_n^0 dv}{E_k^0 - E_n^0} \quad (12.14)$$

Розглянемо тепер **стаціонарні стани атома гелію**. Для визначення енергії стаціонарного стану 1s атома гелію застосуємо формулу (12.12). Скористаємося для цього хвильовою функцією 1s стану атома водню, для якого

$$\Psi_{1s}^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (12.15)$$

$$E_{1s}^0 = -\frac{e^2 Z^2}{2a_0} \quad (12.16)$$

і підставимо їх в формулу (12.12) для E_{1s}'

$$E_{1s}' = \int (\Psi_{1s}^0)^2 \frac{e}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 dr_1 dr_2 \quad (12.17)$$

Для обчислення квадратури в формулі (12.17) перейдемо до нових змінних $\rho_1, \rho_2, \rho_{12}$

$$\rho_{1,2,12} = \frac{2Z}{a_0} r_{1,2,12};$$

$$dv = \left(\frac{a_0}{2Z} \right)^6 \rho_1^2 \sin \theta_1 d\rho_1 d\theta_1 d\varphi_1 \rho_2^2 \sin \theta_2 d\rho_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

Почнемо інтегрування в формулі (12.17) по φ_1 і θ_1

$$I_1 = 2\pi \int_0^\pi \frac{\sin \theta_1}{\rho_{12}} d\theta_1 \quad \text{ЛБН}$$

$$\rho_{12} = \sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1 \cos \theta_1}$$

Інтеграл I_1 легко інтегрується, якщо зробити таку заміну змінних

$$\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1 \cos\theta_1 = z^2;$$

$$\sin\theta_1 d\theta_1 = \frac{zdz}{\rho\rho_1}$$

тоді $I_1 = 2\pi \int \frac{zdz}{\rho\rho_1 z} = \frac{2\pi}{\rho\rho_1} z = \frac{2\pi}{\rho\rho_1} \sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1 \cos\theta_1} \Big|_0^\pi$. Корінь треба брати так, щоб підкорінний вираз був більший нуля, тому

$$I_1 = \begin{cases} \frac{4\pi}{\rho} & \text{•p} \cup \rho > \rho_1 \\ \frac{4\pi}{\rho} & \text{•p} \cup \rho < \rho_1 \end{cases}$$

Здійснимо тепер інтегрування по $d\rho_1$

$$I_2 = \int_0^\infty I_1 e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 = \int_0^\rho \frac{4\pi}{\rho} e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 + \int_\rho^\infty \frac{4\pi}{\rho_1} e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 = \frac{4\pi}{\rho} [2 - e^{-\rho}(\rho + 2)]$$

Повний шестикратний інтеграл рівний $I_3 = 20\pi^2$.

Після обчислення інтегралу остаточно отримаємо

$$E'_{1sHe} = \frac{5}{4} Z \frac{e^2}{2a_0} \quad (12.18)$$

де a_0 - радіус першої борівської орбіти.

$$E_{1sHe} = -Z^2 \left(Z \frac{e^2}{2a_0} - \frac{5}{4} \frac{e^2}{2a_0 Z} \right) = -13,6 \cdot 4 \left(2 - \frac{5}{4 \cdot 2} \right) = -74,8 eV$$

Експеримент дає для цієї енергії значення $E_{1sHe} = -78,9 eV$. Похибка між розрахунком і експериментом становить $\sim 5,3\%$. Вона зменшується із збільшенням Z , бо при цьому зменшується вплив відштовхування електронів один від одного.

12.3. Принцип Паулі



ПАУЛІ ВОЛЬФГАНГ (1900-1958)

Швейцарський фізик-теоретик.

Закінчив Мюнхенський університет (1921). Перша робота Паулі була присвячена математичним питанням єдиної теорії гравітації й електромагнетизму і вийшла у світ в 1918, а в наступному році до Паулі, якому тоді було 19 років, звернулися з проханням написати велику статтю по теорії відносності для Енциклопедії математичних наук (Enzyklopadie der mathematischen Wissenschaften). У 1921 Паулі захистив докторську дисертацію в Мюнхенському університеті під керівництвом А.Зоммерфельда. У 1921-1922 був асистентом М.Борна на кафедрі теоретичної фізики в Геттінгенському університеті. Познайомився з Н.Бором і в 1922-1923 працював в Інституті теоретичної фізики в Копенгагені, допомагав у виданні робіт Бора німецькою мовою. У 1923 – доцент університету в Гамбурзі; з 1928 – професор Вищого технічного училища в Цюріху (крім 1935-1936 і 1940-1946, коли він працював в Інституті фундаментальних досліджень у Принстоні).

Коли Паулі працював у Геттінгені, Бор займався пошуками закономірностей заповнення електронних оболонок атому,. Приймаючи участь у рішенні цієї проблеми, Паулі ввів поняття спіна й у 1925 сформулював один з найважливіших принципів сучасної теоретичної фізики, відповідно до якого дві тотожні частинки з напівцілими спінами не можуть знаходитися в одному стані, тобто не можуть мати однакові значення всіх чотирьох квантових чисел (головного, орбітального, магнітного і спінового). Принцип Паулі дав пояснення закономірностям, яким підкоряється заповнення електронних оболонок атомів, і послужив вихідним пунктом для пояснення тонкої і надтонкої структури атомних спектрів. У 1927 Паулі опублікував статтю, яка пояснює природу парамагнетизму металів, у якій зробив висновок, що поведінка електронів у металах підкоряється законам, заснованим на принципі заборони, а не класичним статистичним законам. Разом із В.Гейзенбергом почав спробу формулювання квантової електродинаміки, ввівши загальну схему квантування полів і заклавши тим самим основи систематичної теорії квантування полів. У 1931 висловив гіпотезу про існування нейтрино (нейтральної частинки з нульовою масою спокою і спіном 1/2). Паулі – автор фундаментальних робіт з теорії елементарних частинок, а також мезонної теорії ядерних сил.

Паулі був визнаний гідним медалей Х.Лоренца (1930), Б.Франкліна (1952), М.Планка (1958). Лауреат Нобелівської премії 1945р. з фізики «за відкриття принципу заборони, який ще називають принципом Паулі».

Елементарні частинки мають однакові властивості, коли в них однакова маса, заряд, спін, енергія тощо. Тобто якщо поміняти місцями дві однакові частинки, то нічого не зміниться. Ця властивість покладена в основу **принципу нерозрізняємості або тотожності елементарних частинок.**

Проте можна показати, що в системі двох електронів має місце обмінне виродження. Дійсно рівняння Шредінгера для двох тотожних не взаємодіючих частинок має такий вигляд

$$(\Delta_{r1} + \Delta_{r2})\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) + (2m_0/\hbar^2)(E_1 + E_2 - V_1 - V_2)\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) = 0$$

а його рішення

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2; \quad \Psi_{12} = \Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2); \quad \Psi_{21} = \Psi_1(\mathbf{r}_2)\Psi_2(\mathbf{r}_1) \quad (12.19)$$

Із формул (12.19) бачимо, що існує два різних стани Ψ_{12} і Ψ_{21} з однією і тією ж самою енергією E , тобто має місце **обмінне виродження, котре суперечить принципу тотожності однакових частинок.**

Таким чином, треба знайти такі рішення рівняння Шредінгера, котрі не суперечать принципу тотожності однакових частинок. Для цього введемо оператор перестановки частинок \hat{P} такий, що

$$\Psi(r_2r_1) = \hat{P}\Psi(r_1r_2) \quad (12.20)$$

Подіємо тепер на хвильову функцію оператором \hat{P} двічі. Тоді

$$\hat{P}\hat{P}\Psi(r_1r_2) = \hat{P}\Psi(r_2r_1) = \Psi(r_1r_2) \quad (12.21)$$

тобто дасть початкову хвильову функцію. Тому

$$\hat{P}\hat{P} = (\hat{P})^2 = 1$$

$$\hat{P} = \pm 1 \quad (12.22)$$

Для двох можливих значень оператора \hat{P} існують два різновиди їх хвильових функцій, а саме:

- **симетричні**, коли $\hat{P} = 1$, тобто $\hat{P}\Psi_c(r_1r_2) = \Psi_c(r_2r_1)$ і хвильова функція не змінює знака при перестановці двох тотожних частинок,

- **антисиметричні**, коли $\hat{P}\Psi_a(r_1r_2) = -\Psi_a(r_2r_1)$ і хвильова функція змінює знак при перестановці місцями двох тотожних частинок.

Сконструюємо такі хвильові функції, користуючись принципом суперпозиції:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{с}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{12} + \Psi_{21}) \\ \Psi_{\text{а}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{12} - \Psi_{21}) \end{aligned} \quad (12.23)$$

де кожна із складових хвильових функцій обмінно вироджена.

Лінійна комбінація симетричних та антисиметричних хвильових функцій

$$u = C_c \Psi_c + C_A \Psi_A \quad (12.24)$$

є також рішенням вихідного хвильового рівняння Шредінгера, де $C_{c,A}$ - сталі коефіцієнти. Знайдемо тепер густину ймовірності $|u|^2$

$$u^* u = (C_c \Psi_c + C_A \Psi_A)^* (C_c \Psi_c + C_A \Psi_A) = C_c^* C_c \Psi_c^* \Psi_c + C_A^* C_A \Psi_A^* \Psi_A + C_c^* C_A \Psi_c^* \Psi_A + C_A^* C_c \Psi_A^* \Psi_c \quad (12.25)$$

Застосуємо тепер до (12.25) принцип тотожності частинок. Згідно цього принципу перестановка частинок місцями не повинна змінити $u^* u$. Згадаємо також, що оператор $(\hat{P})^2 = 1$. Тому члени $\Psi_c^* \Psi_c$ і $\Psi_A^* \Psi_A$ не змінюють знак, а члени, в які входить Ψ_A або Ψ_A^* , змінюють знак при перестановці місцями частинок 1 і 2, тобто змінюється знак другого і третього членів в формулі (12.25). Для того щоб густина ймовірності $u^* u$ не змінювала знак при перестановці місцями двох частинок, необхідно вимагати, щоб мали місце такі співвідношення:

$$\begin{aligned} & - C_c C_A^* = 0 \text{ або } C_c^* C_A = 0, \text{ що дає} \\ & - \text{чи } C_c = 0 \\ & - \text{чи } C_A = 0. \end{aligned} \quad (12.26)$$

Умови (12.26) означають, що при $C_c = 0$ стан описується антисиметричними хвильовими функціями, а при $C_A = 0$ - симетричними. Який з цих станів реалізується в природі повинен дати відповідь дослід.

В 1924 році лауреат нобелівської швейцарський фізик Вольфганг Паулі⁴ узагальнив існуючий дослід і встановив, що для **частинок з напівцілим спіном ($s = 1/2, 3/2, \dots$) мають місце стани, котрі описуються антисиметричними хвильовими функціями Ψ_A , а для частинок з цілим спіном ($s = 0, 1, 2, \dots$) - симетричними хвильовими функціями Ψ_c . Це твердження називається принципом Паулі або **принципом виключення**. Його можна сформулювати і інакше, а саме: **в системі частинок з напівцілим спіном - ферміонів не може бути двох частинок, що знаходяться в одному і тому ж стані**. Дійсно ферміони описуються антисиметричними функціями:**

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{pmatrix} \quad (12.27)$$

де індекси при хвильових функціях означають трійку квантових чисел n, l, m для частинок з однаковим спіном. Якщо $\Psi_1(1) \equiv \Psi_2(1)$, то і $\Psi_1(2) \equiv$

⁴ Вольфганг Паулі - швейцарський фізик - теоретик (1900-1958рр), Нобелівський лауреат 1945р з фізики за відкриття принципу заборони, так званого принципу Паулі. Висловив гіпотезу про існування нейтрино, пояснив існування парамагнетизму електронного газу в металах.

$\Psi_2(2)$ і $\Psi_A \equiv 0$ і такого стану не існує. Аналогічно при $\Psi_2(1) \equiv \Psi_2(2)$ $\Psi_A \equiv 0$ і такого стану також не існує. Цей розгляд можна узагальнити для системи будь-якої скінченної N кількості частинок. В цьому разі

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(1) & \Psi_N(2) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (12.28)$$

Якщо дві частинки тотожні, то це означає, що $\Psi_1 \equiv \Psi_2$ і детермінант з однаковими рядками дорівнює нулеві або $\Psi_A \equiv 0$, тобто такого стану не існує.

В атомі стан електронів визначається 4-ма квантовими числами n, ℓ, m_ℓ та m_s або n, ℓ, j і m_j . В кожному із таких станів згідно принципу Паулі може знаходитись лише один електрон.

Стани бозонів - частинок з цілим спіном описуються симетричними функціями. Тому для них не існує додаткових умов. Таким чином в одному і тому ж стані може знаходитись довільна кількість бозонів.

Різні властивості ферміонів і бозонів виявляються і в поведінці їх ансамблів, а саме:

- **ферміони** описуються за допомогою статистики Фермі-Дірака, в якій функція розподілу має такий вигляд

$$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_i}{kT}} + 1} \quad (12.29)$$

- **бозони** описуються за допомогою статистики Бозе-Ейнштейна, в якій функція розподілу має такий вигляд

$$f_{BE}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_i}{kT}} - 1} \quad (12.30)$$

де E - енергія частинок, E_i - хімічний потенціал стану частинок, котрий визначає зміну термодинамічних потенціалів при зміні числа частинок.

Зробимо ще одне зауваження. Принцип Паулі потрібно застосовувати до всіх частинок, що знаходяться у Всесвіті. Ця обставина може призводити до надзвичайно великих складнощів у визначенні хвильових функцій, тому що потрібно було б враховувати існування безлічі части-

нок. Проте на практиці необхідно враховувати лише ті частинки, хвильові функції котрих перекриваються. Це значно спрощує задачу знаходження хвильових функцій, тому що Ψ -функції досить швидко затухають із зростанням відстані між частинками r . В більшості практичних задач досить обмежитись врахуванням взаємодії частинок, що знаходяться на віддаль, що не більші за радіус першої борівської орбіти ($r < a_0$).

12.4. Висновки

1. *Стационарні стани багатеелектронних атомів можна знаходити за допомогою теорії збурень. Вона полягає в тому, що хвильові функції складного атома можна отримувати шляхом змішування інших хвильових функцій простих атомів у відповідності до формули (12.14).*
2. *Теорія збурень дає рецепт такого змішування, що дозволяє обчислювати додаткові члени, котрі необхідно додати до енергії n -стану одноелектронного атома, щоб отримати енергію складного атома (формула (12.13)) $E'_n = \int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_m dv$.*
3. *Коефіцієнт a_k , що відповідає кожній із орбіталей, що змішуються, визначається відношенням енергії збурення до різниці енергій (формула (12.13)). Внесок кожної із орбіталей в суміш хвильових функцій простих атомів визначається квадратом коефіцієнта змішування a_k . Тому в суміші основну роль будуть грати ті орбіталі, котрі близькі до основної орбіталі, тобто ті, у яких $E_m^0 - E_n^0$ найменші. Таким чином, якщо збурення велике ($E_m^0 - E_n^0$ - величина не дуже мала), то можливе сильне змішування станів і теорія збурення першого порядку стає недостатньою для отримання адекватних результатів.*
4. *Обмінне виродження суперечить принципу тотожності однакових частинок. Це протиріччя усувається за допомогою принципу виключення або заборони Паулі. Згідно принципу виключення частинки з напівцілим спіном - ферміони описуються антисиметричними хвильовими функціями відносно перестановки місцями цих ферміонів. Або два ферміони не можуть знаходитись в одному і тому ж квантовому стані,*

тобто не може існувати двох ферміонів (електронів), всі квантові числа яких однакові.

5. *Квантовий обмін ферміонів між різними станами призводить до появи обмінної енергії, котра є кулонівською енергією в умовах квантового обміну. Знак обмінної енергії визначається орієнтацією спінів, а її величина такого порядку, як і кулонівська енергія в полі ядра, тобто вона значно більша за енергію взаємодії магнітних моментів.*

12.5. Контрольні запитання та вправи

1. В чому полягає метод збурень в квантовій механіці?
2. Як обрахувати за теорією збурень поправку першого порядку до енергії складного атома, якщо відома енергія стаціонарного стану простого атома?
3. Чому енергія основного стану атома гелію менша від енергії $4e^2/2a_0$?
4. В чому полягає обмінне виродження?
5. Знайдіть другий потенціал іонізації атома гелію. Поясніть, чому таким способом не можна обчислити другий потенціал іонізації атома літію?
6. Чому в складних атомах при використанні принципу Паулі обмежуються розглядом лише найближчих електронів, тобто використовують при цьому лише чотири квантових числа?

Тестові завдання

1. ЯКИЙ ТИП ЗВ'ЯЗКУ МОМЕНТІВ ІМПУЛЬСІВ ЕЛЕКТРОНІВ МАЄ МІСЦЕ В АТОМІ ГЕЛІЮ? КОРИСТУЮЧИСЬ НАВЕДЕНИМИ ВІДПОВІДЯМИ, ВКАЖІТЬ ПРИЧИНИ, ЩО ОБУМОВИЛИ ОБРАНИЙ ВАМИ ТИП ЗВ'ЯЗКУ.

Для моментів імпульсів електронів в атомі гелію має місце:

- 1) $(L - S)$ зв'язок;
- 2) $(J - J)$ зв'язок;
- 3) нормальний зв'язок;
- 4) зв'язок Рассела-Саундерса.

Названий тип зв'язку моментів імпульсів електронів в атомі гелію має місце тому, що виконується наступне співвідношення між енергією

спін-орбітальної взаємодії електрона E_{c-or} і енергією взаємодії орбітальних моментів електронів E_{or-or} .

- 1) E_{c-or} менше E_{or-or} ;
- 2) E_{c-or} порядку E_{or-or} ;
- 3) E_{c-or} більше E_{or-or} .

2. ЩО ТАКЕ: А) ПАРАГЕЛІЙ; Б) ОРТОГЕЛІЙ?

Цей термін означає стан атома гелію, в якому:

- 1) спіни електронів паралельні;
- 2) спіни електронів антипаралельні;
- 3) проекції спінів електронів паралельні;
- 4) проекції спінів електронів антипаралельні.

Отже, термін означає стан атома гелію, в якому спінове квантове число дорівнює:

- 5) 0;
- 6) $1/2$;
- 7) 1.

Атоми гелію, позначені терміном А (Б), мають спектр, який являє собою:

- 8) синглетну систему ліній;
- 9) триплетну систему ліній.

3. ЯКИМИ БУДУТЬ ТЕРМИ ДЛЯ АТОМА ГЕЛІЮ, ЯКЩО ЙОГО ЗБУДЖЕНА ЕЛЕКТРОННА КОНФІГУРАЦІЯ $1s3d$?

- 1) 1S_0 ;
- 2) 3S_1 ;
- 3) 1D_2 ;
- 4) $^3D_{1,2,3}$.

4. НИЖЧЕ НАВЕДЕНІ ПОЗНАЧЕННЯ ГРУПИ СПЕКТРАЛЬНИХ ТЕРМІВ. ВИЗНАЧИТИ СЕРЕД НИХ: А) ТЕРМИ, ЯКІ ВІДПОВІДАЮТЬ РІЗНИМ СТАНАМ ПАРАГЕЛІЮ, Б) ТЕРМИ, ЯКІ ВІДПОВІДАЮТЬ РІЗНИМ СТАНАМ ОРТОГЕЛІЮ, В) ТЕРМ ОСНОВНОГО СТАНУ АТОМА ГЕЛІЮ.

Це терм (терми):

- 1) 1S_0 ($1s1s$);
- 2) 3S_1 ($1s1s$);
- 3) 1S_0 ($1s2s$);
- 4) 3S_1 ($1s2s$);
- 5) 1P_1 ($1s2p$);
- 6) 3P_2 ($1s2p$);
- 7) 3P_1 ($1s2p$);
- 8) 3P_0 ($1s2p$).

5. У ВІДПОВІДІ НАВЕДЕНО ДЕКІЛЬКА ГРУП СПЕКТРАЛЬНИХ ТЕРМІВ АТОМА ГЕЛІЮ. ВКАЖІТЬ У КОЖНІЙ З ЦИХ ГРУП ТЕРМ, ЯКИЙ МАЄ НАЙМЕНШУ ЕНЕРГІЮ.

Найменшу енергію має терм:

- 1) 1S_0 ($1s1s$);
- 2) 1S_0 ($1s2s$);
- 3) 3S_1 ($1s2s$).

Найменшу енергію в групі термів 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 має терм:

- 4) 3P_0 ($1s2p$);

5) 3P_1 ($1s2p$);

6) 3P_2 ($1s2p$).

Найменшу енергію в групі термів 1S_0 , 1P_1 має терм:

7) 1S_0 ($1s2s$);

8) 1P_1 ($1s2p$).

6. НИЖЧЕ НАВЕДЕНІ ПОЗНАЧЕННЯ ГРУПИ СПЕКТРАЛЬНИХ ТЕРМІВ АТОМУ ГЕЛІЮ. ВКАЖІТЬ СЕРЕД НИХ ТЕРМИ, З ЯКИХ ЗАБОРОНЕНІ ОПТИЧНІ ПЕРЕХОДИ В ОСНОВНИЙ СТАН ГЕЛІЮ ЗА ПРАВИЛОМ ВІДБОРУ ДЛЯ: А) ОРБІТАЛЬНОГО КВАНТОВОГО ЧИСЛА L , Б) СПІНОВОГО КВАНТОВОГО ЧИСЛА S , В) ВНУТРІШНЬОГО КВАНТОВОГО ЧИСЛА J .

Правило відбору, що розглядається, обумовлює заборону оптичного переходу до основного стану:

1) 1D_2 ($1s2d$);

2) 1S_0 ($1s2s$);

3) 3S_1 ($1s2s$);

4) 1P_1 ($1s2p$);

5) 3P_2 ($1s2p$);

6) 3P_1 ($1s2p$);

7) 3P_0 ($1s2p$).

Література

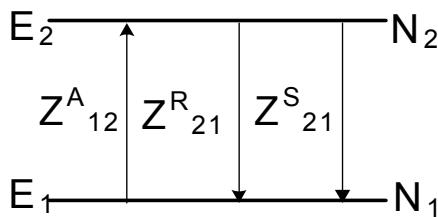
1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов.- М.: Высш. Шк. ,1989. – 489с. (§41-43, 52).
2. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. Пособие. Часть 1. Атомная физика. М.: - Наука, Гл.ред. физ. Мат. лит. - 1986. –416с. (§49).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Голов. из-во, -1984. -271с. (§5,6).
4. Шпольский Э.В. Атомная физика том 1 - М.: Из-во “Наука”, - 1974. – 575с. (§81-86).
5. Гайда Р.П. Атомна фізика, Львів.: -1965. – 356с. (§49).

Глава 13. ІНТЕНСИВНІСТЬ ТА ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ

13.1. Ймовірність переходів. 13.2. Золоте правило Фермі. 13.3. Сила осцилятора. 13.4. Поглинання світла. 13.5. Інтенсивність спектральних ліній. 13.6. Ширина спектральних ліній. 13.7. Принципи генерації електромагнітних коливань (лазери). 13.8. Висновки. 13.9. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

13.1. Ймовірність переходів

Розглянемо систему з двома енергетичними рівнями E_2 і E_1 (рис.13.1), на кожному із яких знаходиться N_2 і N_1 електронів. Між ними можуть відбуватися три різновиди електронних переходів: 1) - *вимушений* перехід $E_2 \rightarrow E_1$ з поглинанням кванта $\hbar\omega_{21} = E_2 - E_1$; 2) - *вимушений* перехід $E_1 \rightarrow E_2$ з випромінюванням кванта $\hbar\omega_{21}$; 3) - *спонтанний* перехід $E_2 \rightarrow E_1$ з випромінюванням кванта $\hbar\omega_{21}$. Позначимо



кількість таких переходів за одиницю часу через $Z^{A_{1,2}}$, $Z^{R_{2,1}}$ і $Z^{S_{2,1}}$ відповідно. Вони зв'язані з коефіцієнтами Ейнштейна:

$$Z^{A_{1,2}} = B_{1,2} N_1 \rho(\nu) \quad (13.1)$$

$$Z^{R_{2,1}} = B_{2,1} N_2 \rho(\nu) \quad (13.2)$$

$$Z^{S_{2,1}} = A_{2,1} N_2, \quad (13.3)$$

Рис.13.1. Система із 2-х рівнів.

де $\rho(\nu)$ - спектральна густина випромінювання, віднесена до одиничного інтервалу частот [$\text{erg}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$]. Коефіцієнти Ейнштейна характеризують даний електронний перехід. Вони визначають імовірності переходів, хоча і відрізняються від безрозмірних математичних імовірностей, бо $A_{2,1}$ і $B_{1,2}\rho(\nu)$ - імовірності переходів за одиницю часу і тому мають розмірності [s^{-1}] і [$\text{cm}^3\cdot\text{erg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] відповідно. Ці коефіцієнти зв'язані між собою такими співвідношеннями: У стані рівноваги:

$$Z^{A_{1,2}} = Z^{R_{2,1}} + Z^{S_{2,1}}. \quad (13.4)$$

Внаслідок цього між цими коефіцієнтами існує зв'язок, який досить просто встановити. Для цього підставимо у (13.4) вирази (13.1), (13.2) і (13.3), розв'яжемо систему рівнянь відносно $\rho(\nu)$ і порівняємо з формулою Планка для спектральної густини випромінювання абсолютно чорного тіла:

$$\rho(\nu) = \left(\frac{A_{2,1}}{B_{2,1}} \right) / \left[\frac{B_{1,2}N_2}{B_{2,1}N_1} - 1 \right] = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} \left(\exp \left\{ \frac{\hbar\omega_{n,n1}}{kT} \right\} - 1 \right)^{-1}.$$

З урахуванням того, що за Больцманом $\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp \left\{ \frac{\hbar\omega_{1,2}}{kT} \right\}$, остаточно отримаємо:

$$\frac{B_{1,2}}{B_{2,1}} = \frac{g_2}{g_1} \quad (13.5)$$

$$\frac{A_{2,1}}{B_{2,1}} = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3}. \quad (13.6)$$

де g_2 і g_1 - статистичні ваги (ступінь виродження) рівнів E_2 і E_1 . Із співвідношення (13.6) видно, що інтенсивність спонтанних переходів пропорційна кубу частоти, тому при дуже низьких частотах основну роль гратимуть вимушені переходи.

13.2. Золоте правило Фермі

Імовірність вимушених переходів w_{fi} із початково стану i дов кінцевого стану f за одиницю часу залежить від інтенсивності світла, що його викликає. При не дуже великих інтенсивностях світла вона розглядається в квантовій механіці за допомогою нестационарної теорії збурень і визначається **золотим правилом Фермі**



ФЕРМІ ЕНРИКО (1901-1954)

Італійський фізик.

У 1922 закінчив одночасно Пізанський університет та Пізанську вищу нормальну школу. У 1923 працював у Геттінгенському університеті у М.Борна, у 1924 – у Лейденському університеті у П.Еренфеста, викладав у Римському та Флорентійському університетах; у 1926 став професором теоретичної фізики Римського університету. У 1939-1942 – професор Колумбійського університету, у 1942-1945 – професор Чикагського університету, з 1946 - професор Інституту ядерних досліджень у Чикаго. У 1944-1945 завідував відділом Лос-Аламоської лабораторії.

Дослідження Фермі відносяться до областей квантової механіки, ядерної фізики, статистичної механіки, фізики високих енергій, астрофізики. У 1926 була опублікована його робота зі статистичної механіки частинок, які підкоряються принципу Паулі. Вона послужила фундаментом статистики Фермі – Дірака, яка пояснювала поведінку електронів у твердих тілах, а також багато явищ у самих різних розділах фізики – від ядерної фізики до астрофізики. У 1933-1934 Фермі створив кількісну теорію β -розпаду. У 1934 відкрив штучну радіоактивність елементів, які опромінюються нейтронами, висловив ідею одержання таким способом трансуранових елементів.

нтів. У 1936 відкрив поглинання нейтронів. Усі ці роботи поклали початок розвитку нейтронної фізики.

Керував створенням першого ядерного реактора. 2 грудня 1942 на цьому реакторі була запущена ланцюгова ядерна реакція. Пізні роботи вченого відносяться до фізики високих енергій.

На честь Фермі названий 100-й елемент у таблиці Менделєєва – фермій. У США заснована премія його імені, ім'я Фермі привласнене Чикагському інституту ядерних досліджень.

Лауреат Нобелівської премії 1938р. з фізики «за доведення існування нових радіоактивних елементів і пов'язаного з цим відкриття ядерних реакцій, що спонукаються повільними нейтронами».

$$w_{fi} = \frac{2\pi |V'_{fi}|^2}{4\hbar^2} \delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2\pi |V'_{fi}|^2}{4\hbar} \delta(E_f^0 - E_i^0 - \hbar\omega), \quad (13.7)$$

де ω - кругова частота коливань електромагнітної хвилі, E_f^0 і E_i^0 - енергії у стаціонарних станах i і f відповідно ($E_f^0 - E_i^0 = \hbar\omega_{fi}$), а V'_{fi} - матричний елемент оператора збурення V'

$$V'_{fi} = \int \psi_f^{0*} V' \psi_i^0 d^3r, \quad (13.8)$$

а ψ_f^0 і ψ_i^0 - хвильові функції незбуреної системи в її кінцевому і початковому стаціонарних станах відповідно.

=====

Знайдемо ймовірність вимушеного електронного переходу $B_{1,2}(\nu)$ методом нестационарної теорії збурень під дією електромагнітної хвилі

$$E_x = E_x^0 \cos(\omega t - 2\pi x/\lambda) \quad (13.д.1)$$

Розмір атома $a \ll \lambda$, тому наближено $E_x = E_x^0 \cos(\omega t)$. Електричне поле хвилі створює потенціал $V(x, t)$, що збурює атом протягом інтервалу часу $\tau = t_1 - t_0$ від t_0 до t_1 .

$$V' = - \int_0^x e E_x dx = -e E_x^0 \cdot x \cdot 0,5 (\exp\{-i\omega t\} + \exp\{+i\omega t\}). \quad (13.д.2)$$

Рівняння Шредінгера для випадку збурення, має вигляд

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H}^0 + \lambda V') \psi, \quad (13.д.3)$$

де λ - довільне позитивне число, менше одиниці. Для випадку $V = 0$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^0}{\partial t} = \hat{H}^0 \psi^0, \quad (13.д.4)$$

де

$$\psi^0(\bar{r}, t) = \sum_n C_n \psi_n^0(\bar{r}) \exp\{-i E_n^0 t / \hbar\}. \quad (13.д.5)$$

$|C_n^* C_n|$ - характеризує ймовірність знаходження електрона в квантовому стані n .

При наявності збурення ($V(x) \neq 0$) шукатимемо розв'язок (13.д.4) у вигляді

$$\psi(\bar{r}, t) = \sum_n C_n(t) \psi_n^0(\bar{r}) \exp\{-i E_n^0 t / \hbar\} \quad (13.д.6)$$

методом варіації змінного коефіцієнта $C_n(t)$. Підставивши (13.д.6) в (13.д.3) з урахуванням (13.д.4), отримаємо:

$$i\hbar \sum_k \psi_k^0 \cdot \exp\{-i E_k t / \hbar\} \cdot \partial C_k / \partial t = \sum_k \lambda V' \cdot \psi_k^0 \cdot \exp\{-i E_k t / \hbar\} \quad (13.д.7)$$

Помножимо обидві частини рівняння (13.д.7) $\psi_m^{0*} \cdot \exp\{i E_m t / \hbar\}$ і проінтегруємо по всьому простору:

$$i\hbar \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} = \sum_k C_k(t) \cdot \lambda V'_{mk} (1/2) [\exp\{i(\omega_{km} + \omega)t\} + \exp\{i(\omega_{km} - \omega)t\}] \quad (13.д.8)$$

$$i\hbar \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} = \sum_k C_k(t) \cdot \lambda V_{mk}(r, t), \quad (13.д.8^*)$$

де використано:

$$V_{mk}(x, t) = V'_{mk}(x) (1/2) [\exp\{i(\omega_{km} + \omega)t\} + \exp\{i(\omega_{km} - \omega)t\}] \quad (13.д.9)$$

$$V'_{mk} = \int \psi_m^{0*} V'(x) \psi_k^0 dv \quad (13.д.9^*)$$

$$\hbar \omega_{km} = E_k - E_m \quad (13.д.10)$$

$$\int \psi_m^{0*} \psi_k^0 dv = \delta_{mk}. \quad (13.д.11)$$

Система рівнянь (13.д.8*) точна, але її розв'язок отримати досить складно, тому наступним кроком є наближене представлення коефіцієнтів C_k - амплітуд імовірності за допомогою ряду

$$C_k = C_k^0 + \lambda C_k^{(1)} + \lambda^2 C_k^{(2)} + \dots \quad (13.д.12)$$

Параметр λ вказує на порядок малості. У відсутності збурення (в нульовому наближенні) усі поправки, починаючи з $k=1$, дорівнюють нулю $C_k^{(v)} = 0$ для $v > 0$, а $C_k^{(1)} = \delta_{ki}$, (13.д.12*)

бо при $k=i$ система дійсно знаходиться у початковому стані з імовірністю рівною одиниці.

Рівняння (13.д.8*) із урахуванням (13.д.12*) зводяться до системи рівнянь

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{C}_m^{(1)}(t) &= V_{mi}(x, t) \\ i\hbar \dot{C}_m^{(2)}(t) &= V_{mi}(x, t) \end{aligned} \quad (13.д.13)$$

.....

У першому наближенні залишається лише перше рівняння

$$i\hbar \dot{C}_f^{(1)}(t) = V_{fi}(x, t), \quad (13.д.13^*)$$

розв'язок якого дає амплітуду ймовірності переходу із початкового стану i в кінцевий f

$$C_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V'_{fi} \cdot \frac{1}{2} \left[e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} + e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} \right] dt. \quad (13.д.13^{**})$$

Після інтегрування (13.д.13) у межах від t_0 до t_1 , де $\tau = t_1 - t_0$ - інтервал часу дії збурення, ми отримаємо суму двох членів, в яких в одному в знаменнику стоїть $|\omega_{fi} + \omega|$, а в другому - $|\omega_{fi} - \omega|$. Врахувавши, що

для поглинання світла $|\omega_{fi} + \omega|^{-1} \gg |\omega_{fi} - \omega|^{-1}$, отримаємо

$$C_f^{(1)} = \frac{V_{fi}}{2i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_0} e^{i\tau(\omega_{fi} - \omega/2)} \left(e^{i\tau(\omega_{fi} - \omega/2)} - e^{-i\tau(\omega_{fi} - \omega/2)} \right)}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right] = \quad (13.д.14)$$

$$= \frac{V_{fi}}{2i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t_0} e^{i\tau(\omega_{fi} - \omega/2)} 2 \sin\left((\omega_{fi} - \omega)\tau/2\right)}{(\omega_{fi} - \omega)} \right]$$

$$|C_f^{(1)*} C_f^{(1)}| = \frac{|V'_{fi}|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2} \tau\right)}{\hbar^2 (\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (13.д.15)$$

При великих $\tau \rightarrow \infty$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(0,5(\omega_{fi} - \omega)\tau)}{\pi 0,5\tau(\omega_{fi} - \omega)^2} = \delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{1}{\hbar} \delta(E_f^0 - E_i^0 - \hbar\omega) \quad (13.д.16)$$

Підставивши (13.д.15) в (13.д.14), маємо

$$|C_f^{(1)*} C_i^{(1)}| = \frac{|V'_{fi}|^2}{2\hbar^2} \pi\tau \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (13.д.17)$$

Імовірність переходу із стану i до *іншого* стану f за одиницю часу дорівнює

$$w_{fi} = \frac{d|C_f^{(1)*} C_i^{(1)}|}{d\tau} = \frac{2\pi |V'_{fi}|^2}{4\hbar^2} \delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2\pi |V'_{fi}|^2}{4\hbar} \delta(E_f^0 - E_i^0 - \hbar\omega) \quad (13.д.18)$$

Цей вираз називається **золотим правилом Фермі**.

Для того, щоб за допомогою золотого правила Фермі знайти коефіцієнт вимушеного переходу Ейнштейна, необхідно знати вирази для потенціалу збурення V' та для спектральної густини випромінювання $\rho(\omega)$, що збурює систему. Для плоскої електромагнітної хвилі з довжиною хвилі $\lambda \gg a$, де a – розмір атома, матричний елемент оператора збурення V'_{fi} згідно(13.д.2) дорівнює:

$$V'_{fi} = -eE_x^0 x_{fi}, \quad (13.9)$$

де E_x^0 – напруженість електричного поля електромагнітної хвилі, що збурює, а $ex_{fi} = e \int \psi_f^{0*} x \psi_i^0 dv$ – **матричний елемент дипольного моменту**. Спектральна густина випромінювання запишеться за допомогою відомих формул електродинаміки

$$\rho = \rho(\omega) \Delta\nu = \frac{1}{8\pi} [\langle E_\omega \rangle^2 + \langle \mathcal{H}_\omega \rangle^2] = \frac{3}{8\pi} (E_{\omega x}^0)^2, \quad (13.10)$$

де використано, що $\langle E_\omega \rangle^2 = \langle \mathcal{H}_\omega \rangle^2$, $\langle E_{\omega x} \rangle^2 = \frac{1}{2} (E_{\omega x}^0)^2$ та

$$\frac{1}{3} \langle E_{\omega x} \rangle^2 = (E_{\omega x})^2.$$

Комбінуючи (13.9) та (13.10), отримаємо

$$w_{fi} = \frac{8\pi e^2 |x_{fi}|^2}{3 \cdot 4\hbar^2} \rho_\nu(\nu) \delta(\nu_{fi} - \nu) d\nu, \quad (13.11)$$

де використано, що $V'_{fi} = -eE_x^0 \cdot x_{fi}$ і $x_{fi} = \int \psi_f^{0*} x \psi_i^0 dx$.

Після інтегрування по всіх частотах маємо

$$w'_{fi} = \int_{-\infty}^{\infty} w_{fi} d\nu = \frac{2\pi e^2 |x_{fi}|^2}{3\hbar^2} \rho_\nu(\nu_{fi}). \quad (13.12)$$

Згідно (13.2),

$$w'_{fi} = B_{fi} \rho(\nu_{fi}) \quad (13.13)$$

Порівнюючи вирази (13.12) і (13.13), остаточно отримаємо вираз для коефіцієнта вимушених переходів Ейнштейна

$$B_{fi} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |er_{fi}|^2. \quad (13.14)$$

Таким чином, знаючи хвильові функції початкових (i) та кінцевих (f) стаціонарних станів, можна знайти матричні елементи переходу

$r_{if} = \int \psi_i^{0*} \cdot r \cdot \psi_f^0 d^3r$ і коефіцієнти Ейнштейна $B_{fi} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |er_{fi}|^2$ та

$A_{fi} = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} B_{fi}$, які описують поглинання та випромінювання світла.

Для неполяризованого випромінювання (або при круговій поляризації) густина випромінювання збільшується вдвічі, тому що при круговій поляризації є дві взаємоперпендикулярні складові E_{ox}^0 і E_{oy}^0 і тому $B_{fi(\text{не поляриз.})} = 2 \cdot B_{fi(\text{поляриз.})}$.

13.3. Сила осцилятора

Для характеристики здатності систем випромінювати або поглинати електромагнітні хвилі використовують силу осцилятора f_{fi} . Силою осцилятора називається безрозмірна величина - відношення інтенсивності випромінювання системою до інтенсивності випромінювання електрона, який розглядається, як тривимірний осцилятор, тобто

$$f_{fi} = \frac{A_{fi}}{\gamma_0}, \quad (13.15)$$

де A_{fi} і γ_0 - коефіцієнти спонтанного випромінювання Ейнштейна і електрона, як осцилятора, відповідно. Згідно класичній електродинаміці середня енергія випромінювання гармонічного осцилятора, що коливається з частотою ω , визначається за формулою

$$\langle E \rangle = \frac{|\ddot{p}|^2}{3c^3} = \frac{e^2 \omega^4}{3c^3} a^2, \quad (13.16)$$

де $e\omega^2 \cdot a = \ddot{p}$ - друга похідна по часу від дипольного моменту, ω - його частота, a - амплітуда, c - швидкість світла. За час dt енергія осцилятора зменшується на величину $\langle E \rangle dt$. Тому енергія w , що випромінюється осцилятором, зв'язана з середньою енергією

$$-dw/dt = \langle E \rangle \quad (13.17)$$

Після підстановки в (13.17) $\langle E \rangle$ із (13.16) і квадрату амплітуди a^2 із виразу для енергії осцилятора $w = m_0 a^2 \omega^2 / 2$ остаточно отримаємо:

$$-\frac{dw}{w dt} = \gamma_0, \quad (13.18)$$

де γ_0 - коефіцієнт затухання коливань осцилятора, обернено пропорційний середньому часу життя τ або кількості переходів за одиницю часу

$$\gamma_0 = \tau^{-1} = 2e^2 \omega^2 / 3m_0 c^3 \quad (13.19)$$

Кількість переходів за одиницю часу визначає коефіцієнт випромінювання Ейнштейна, який, згідно (13.19), для гармонічного осцилятора

$$\gamma_0 = A_{fi,osz} = \frac{2e^2 \omega^2}{3m_0 c^3}. \quad (13.20)$$

Комбінуючи (13.6), (13.15) та (13.20), отримаємо вираз для сили осцилятора атомної системи:

$$f_{if} = \frac{A_{fi}}{\gamma_0} = \frac{B_{fi}}{\gamma_0} \frac{2\hbar \omega^3}{\pi c^3} = \frac{2m_0 \omega_{if}}{3\hbar} |r_{if}|^2. \quad (13.21)$$

Сили осциляторів залежать від природи переходів. Для дозволених переходів вони наближаються до 1, а для заборонених вони малі $\sim 10^{-5}$. Знаючи f_{if} системи, можна знайти її дисперсійну залежність

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m_0} \sum \frac{f_{if}}{\omega_{if}^2 - \omega^2} . \quad (13.22)$$

де N - концентрація реальних осциляторів у системі. Тому сили осциляторів дуже часто використовуються для характеристики оптичних характеристик різноманітних систем.

13.4. Поглинання світла

Розглянемо розповсюдження світла в однорідному середовищі вздовж осі x . Обмежимося розглядом одновимірного випадку рис.13.2. Виберемо вздовж осі x такий тонкий шар товщиною dx ,

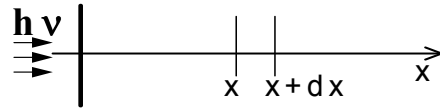


Рис.13.2.

що в ньому можна знехтувати зміною кількості атомів у стані 1 (тобто N_1 в інтервалі від x до $x+dx$ не змінюється). Коли можна знехтувати спонтанним випромінюванням ($Z_{1,2}^S \ll Z_{1,2}^R$), то зменшення кількості квантів при взаємодії випромінювання з шаром речовини товщиною $dx = c \cdot dt$ визначається за допомогою співвідношення :

$$-d(N_1 \hbar \omega_{1,2}) = \hbar \omega_{1,2} (Z_{1,2}^A - Z_{2,1}^R) dx / c .$$

Підставимо в цей вираз значення Z із (13.1 - 13.3) і помножимо його ліву і праву частини на $c/4\pi$

$$-d(\hbar \omega_{1,2} N_1 c / 4\pi) = \frac{\hbar \omega_{1,2} B_{1,2} N_1 \rho(\nu) c}{4\pi c} \left(1 - \frac{g_2 N_2}{g_1 N_1} \right) dx , \quad (13.23)$$

де $d(\hbar \omega_{1,2} N_1 c / 4\pi) = dI$ - зміна інтенсивності світлового потоку після

проходження шару речовини товщиною dx , а $\frac{\rho(\nu) c}{4\pi} \Delta \nu = I(x)$ - світловий

потік у точці з координатою x . Після інтегрування (13.23) отримаємо закон Бугера

$$I = I_0 \exp \{ -\mu(\nu) x \} , \quad (13.24)$$

де I_0 світловий потік у точці з координатою $x = 0$, а $\mu(\nu) [см^{-1}]$ - лінійний коефіцієнт ослаблення інтенсивності світла після проходження ним шляху довжиною x в речовині

$$\mu(\nu) \Delta \nu = \frac{\hbar \omega_{1,2} B_{1,2} N_1}{c} \left(1 - \frac{g_2 N_2}{g_1 N_1} \right) . \quad (13.25)$$

Експериментально визначають площу під спектральною лінією поглинання, із якої за допомогою (13.25) можна знайти коефіцієнт Ейнштейна

$$B_{1,2} = \frac{c}{N_1 \hbar \omega_{1,2}} \int \mu(\nu) d\nu \quad (13.25^*)$$

або силу осцилятора системи, використовуючи для цього (13.22).

Аналіз (13.25) показує, що є два випадки: малих і великих збуджень. При малих збудженнях, коли $N_2/N_1 \sim \exp\{-\hbar\omega_{1,2}/k_B T\} < 1$, то $T > 0$, $\mu > 0$ і відбувається ослаблення інтенсивності світла при проходженні його у речовині.

При великих рівнях збудження - великих $\rho(\nu)$, коли $N_2 > N_1$, порушуються термодинамічна рівновага й виникає **стан інверсної населеності**. Цей випадок умовно називається **випадком від'ємних температур**, бо $(N_2/N_1) > 1$ має місце тільки при $T < 0$. При $T < 0$ коефіцієнт поглинання світла стає негативним ($\mu < 0$) і замість вбирання відбувається **підсилення світла**

$$I/I_0 = \exp\{|\mu|x\} > 0. \quad (13.26)$$

Явище підсилення світла в речовині, що знаходиться в стані інверсної населеності, знайшло широке застосування при побудові лазерів.

13.5. Інтенсивність спектральних ліній

Інтенсивністю спектральної лінії називається величина, пропорційна потужності випромінювання одиниці об'єму речовини, що випромінює при цих довжинах хвиль. При цьому повинно бути відсутнє самопоглинання та дифузія світла в межах об'єму зразка, що випромінює. Нехтуючи вимушеними переходами, тобто враховуючи, що $Z_{n1,n}^R < Z_{n1,n}^S$, запишемо:

$$I^S = N_3 A_{3,n} \hbar \omega_{3,n} \quad (13.27)$$

$$\text{де } N_3 = N_n \frac{g_3}{g_n} e^{-\frac{\hbar\omega_{3,n}}{k_B T}}, \text{ а } A_{3,n} = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} B_{3,n} = \frac{4\omega^3 e^2}{3c^3 \hbar} |x_{3,n}|^2.$$

Розглянемо дві спектральні лінії, що утворюються при переходах із одного енергетичного рівня на два рівня, що нижче розташовані

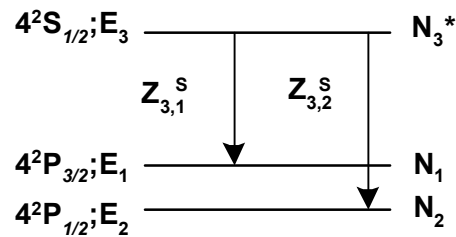


Рис.13.3. Схема 3-х енергетичних рівнів.

(рис.13.3). Така ситуація має місце, наприклад, при випромінювання дублета різкої серії лужних металів. Інтенсивність випромінювання прямо пропорційна кількості збуджених атомів (N^*_3) і енергії кванта, що випромінюється ($\hbar\omega_{3,2,1}$)

$$I_{3,n} = A_{3,n} N^*_3 \hbar\omega_{3,n},$$

тоді відношення інтенсивностей легко записати у вигляді

$$\frac{I_{3,1}}{I_{3,2}} = \frac{A_{3,1}\omega_{3,1}}{A_{3,2}\omega_{3,2}}. \quad (13.28)$$

Скориставшись формулами (13.23), (13.24) і (13.33), отримаємо

$$\frac{I_{n,n1}}{I_{n,n2}} = \left(\frac{\omega_{n,n1}}{\omega_{n,n2}} \right)^3 \frac{g_{n1} f_{n,n1}}{g_{n2} f_{n,n2}} \quad (13.29)$$

де $f_{n,n1}$, $f_{n,n2}$ - сили осцилятора, які показують наскільки властивості реальних осциляторів відрізняються від переходів між стаціонарними рівнями гармонічного осцилятора

Для дублетів натрію ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$ і ${}^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ $f_{n,n1}/f_{n,n2} = 0,5$; $g_{n1}/g_{n2} = (2j + 1):(2j + 1) = (21/2 + 1)/(23/2 + 1) = 0,5$. Тому $I_{n,n1}/I_{n,n2} = 0,25$.

13.6. Ширина спектральних ліній

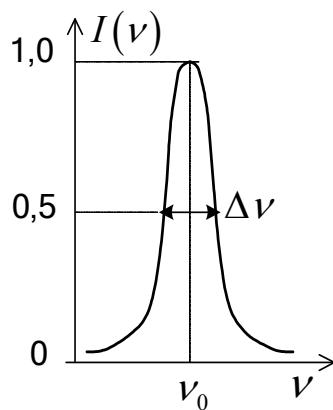


Рис.13.4. Контур спектральної лінії.

Ширина спектральних ліній (точніше „напівширина”) визначається інтервалом частот $\Delta\nu$ (або $\Delta\omega$) на половині висоти контуру спектральної лінії – залежності інтенсивності випромінювання $I(\nu)$ від частоти рис.13.4. Вона характеризує ступінь немонохроматичності спектральної лінії. Розширення спектральної лінії визначається трьома основними факторами:

- 1) **радіаційним затуханням,**
- 2) **розширенням енергетичних рівнів,**
- 3) **ефектом Доплера.**

1) Радіаційне затухання притаманне всім системам, що випромінюють. Власні коливання системи, що випромінює, повинні бу-

ти затухаючими, бо система втрачає енергію. Затухаюче коливання не монохроматичне. До його складу входять коливання із набору частот або навіть із неперервним спектром коливань. Розподіл інтенсивності в контурі лінії, що визначається радіаційним затуханням, описується дисперсійною формулою Лоренца

$$\frac{I_{\nu}}{I_0} = \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (13.30)$$

де ω_0 - власна частота системи, що випромінює, γ - радіаційна ширина лінії. Величина $\Delta\omega = 0,5\gamma$ називається **природною шириною („напівшириною“) спектральної лінії**.

Поняття природної ширини спектральної лінії існує в класичній електродинаміці. Знайдемо її відповідність із шириною спектральної лінії в квантовій механіці. Для цього розглянемо випромінювання гармонічного осцилятора, котрий коливається з частотою ω . Згідно формули (13.18) зменшення енергії осцилятора за час dt визначається за формулою $d\omega/\omega = \gamma_0 dt$, яке після інтегрування має вигляд

$$\omega = \omega_0 \exp\{-\gamma_0 t\} \quad (13.31)$$

де γ_0 - коефіцієнт затухання коливань осцилятора або величина, обернено пропорційна середньому часу життя τ

$$\gamma_0 = \tau^{-1} = 2e^2\omega^2/3m_0c^3. \quad (13.32)$$

Середній час життя гармонічного осцилятора τ залежить лише від частоти (довжини хвилі) і становить для видимого діапазону частот **10^{-8} с**.

Енергія осцилятора ω пропорційна амплітуді його коливань $\omega \sim a^2$, тому

$$a = a_0 \exp\{-\gamma_0 t/2\}. \quad (13.33)$$

Затухаючі коливання не є гармонічними коливаннями. Їх можна представити у вигляді інтеграла Фур'є із безлічі гармонічних коливань

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} a(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (13.34)$$

де

$$a(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{-i\omega t} dt.$$

Амплітуда гармонічного осцилятора змінюється в часі таким чином

$$F(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < 0 \\ a_0 \exp\{-\gamma_0 t/2\} \cdot \exp\{i\omega_0 t\} & \text{при } t \geq 0 \end{cases}. \quad (13.35)$$

Підставивши $F(t)$ із (13.34) у формулу для амплітуди, отримаємо

$$a(\omega) = \int_0^{\infty} a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} \exp\{i(\omega_0 - \omega)t\} dt = \frac{a_0}{\gamma_0/2 - i(\omega_0 - \omega)}. \quad (13.36)$$

Якщо позначити інтенсивність I_ν , віднесену до одиничного інтервалу частот, то $I_\nu \approx dE/d\nu \approx a^* a$ й для інтенсивності випромінювання отримаємо

$$\frac{I_\nu}{I_0} = \frac{(\gamma_0/2)^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma_0/2)^2}, \quad (13.37)$$

де $I_0 = I_{\max} = a_0^2 / (\gamma_0/2)^2$. Максимальна інтенсивність має місце, коли $\omega = \omega_0$, а при $I_\nu/I_0 = 1/2$. із (13.37) знаходимо напівширину спектрального контуру гармонічного осцилятора

$$\omega = \omega_0 \pm 0,5\gamma_0 \quad (13.38)$$

або

$$\Delta\omega = 0,5\gamma_0 = \frac{e^2 \omega^2}{3m_0 c^3} \quad (13.38^*)$$

Величина $\Delta\omega$ називається **природною шириною спектральної лінії в класичній електродинаміці (або природною шириною лінії класичного осцилятора із зарядом e і масою m_0)**. Підстановка e та m_0 електрона дає $\Delta\omega = 0,44/\lambda^2$. Для видимого світла з $\lambda = 5 \times 10^{-5}$ см $\Delta\omega = 1,76 \times 10^8$ с⁻¹ або $\Delta\lambda \cong 1,17 \times 10^{-12}$ см. Експериментальні ширини ліній більші за ті, яку дає формула (13.57).

У квантової механіці ширина спектральних ліній залежить від невизначеності стаціонарних рівнів атомів

$$\Delta E \Delta t = \Delta(\hbar\omega) \Delta t = \hbar \Delta\omega \tau > \hbar \quad (13.39)$$

$$\Delta\omega \geq 2\pi/\tau$$

де $\Delta t \approx \tau$ - середній час життя атома у збудженому стані. Чим більший середній час життя τ у збудженому стані, тим менше ширина спектральної лінії.

Інтенсивність спонтанних переходів залежить від коефіцієнта Ейнштейна $A_{1,2}$ - імовірності спонтанного переходу. За допомогою $A_{1,2}$ запишемо зменшення кількості збуджених станів у дворівневій системі:

$$-dN_2 = A_{2,1} N_2 dt, \quad (13.40)$$

яке легко інтегрується

$$N_2 = N_{2,0} e^{-A_{2,1}t}. \quad (13.41)$$

Тоді середній час життя перебування у збудженому стані τ

$$\langle t \rangle \equiv \tau = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot N_2 e^{-A_{2,1}t} dt}{\int_0^{\infty} N_{2,0} e^{-A_{2,1}t} dt} = \frac{1}{A_{2,1}} \quad (13.42)$$

виявляється обернено пропорційний коефіцієнту спонтанного випромінювання Ейнштейна

$$\frac{1}{\tau} = A_{2,1} \quad (13.43)$$

Підставимо τ із (13.39) у (13.43), тоді

$$\Delta \nu > \tau^{-1} = A_{2,1}. \quad (13.43^*)$$

Таким чином, **чим більше коефіцієнт спонтанного переходу Ейнштейна, тим менше час життя електрона в збудженому стані, і тим більша ширина спектральних рівнів.** Для затухаючого осцилятора коефіцієнт затухання рівний

$$\frac{1}{\tau_{\text{осцилятора}}} = \frac{2e^2 \omega^2}{3m_0 c^3}, \quad (13.44)$$

а для реального терму він залежить від **сили осцилятора $f_{2,1}$**

$$\gamma = \frac{1}{\tau} = A_{1,2} = \gamma_0 f_{1,2} \left(\frac{g_2}{g_1} \right) = \frac{g_2}{g_1} \frac{2e^2 \omega_{21}^2}{m_0 c^3} f_{1,2}. \quad (13.45)$$

Повна ширина спектральної лінії визначається розширенням верхнього і нижнього рівнів, й ширина буде визначатись сумою коефіцієнтів спонтанного випромінювання Ейнштейна

$$\Delta \nu > \sum_k A_{n1,k} = \frac{1}{\tau_{n1}} + \frac{1}{\tau_n}. \quad (13.46)$$

При спонтанних переходах, дозволених правилами відбору, електрони на рівнях мають середній час життя $\tau \sim 10^{-8} - 10^{-10}$ с, а на метастабільних, переходи з яких заборонені, - $\tau \sim 10^{-6} - 10^{-4}$ с. Наявність затухання можна якісно спостерігати за допомогою просторового затухання випромінювання, що має місце у каналових променях при їхньому розповсюдженні у вакуумі. Вимірювання τ є більш складною задачею. Для вимірювання середнього часу життя використовують імпульсні джерела світла та приймачі, що можуть вмикатись через

деякий час після вмикання джерела світла. Типова установка для таких вимірювань зображена на рис.13.5.

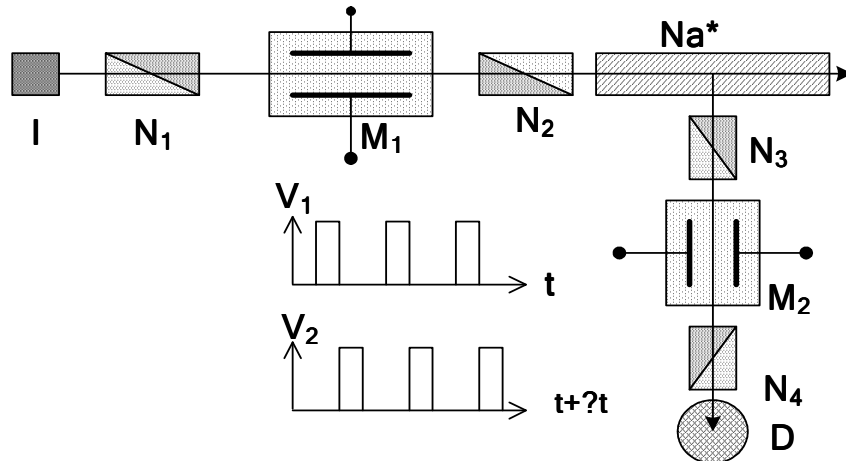


Рис. 13.5. Схема установки для вимірювання середнього часу життя атома у збудженому стані.

Світловий потік модулюється при проходженні крізь комірку Керра M_1 , що вмикається на короткий проміжок часу імпульсами напруги $V_1(t)$. Утворюється цуг світлових імпульсів. Світлові імпульси розповсюджуються крізь пари речовини, що досліджується, наприклад, пари Na, і збуджує її атоми. Збуджені атоми знаходяться в цьому стані короткий час, який у середньому дорівнює τ . Випромінювання збуджених атомів проходить крізь другу комірку Керра M_2 , і, коли вона відкрита, то реєструється детектором. Коли друга комірка Керра M_2 за допомогою спеціальної схеми відкривається пізніше на величину $\Delta t > \tau$, то детектор не зареєструє світлового сигналу. Це дозволяє досить точно вимірювати τ .

2) Вплив ефекту Доплера. Збуджені атоми рухаються у просторі з тепловими швидкостями v . Вони є рухливими джерелами світла A^* з частотою ν_0 . Згідно ефекту Доплера спостерігач сприймає це світло зі зсунутою частотою ν , зсув якої $\Delta\nu$ залежить від величини і напрямку швидкості джерела світла та кута φ між напрямком руху джерела світла та напрямком спостереження.

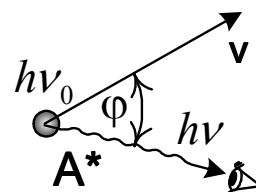


Рис.13.6.

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2} (1 - (v/c) \cos \varphi)} \cong \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \varphi \right), \quad (13.47)$$

де v - швидкість збуджених атомів, а φ - кут між напрямком спостереження та швидкістю, як це показано на рис.12.6

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_0} = \frac{v}{c} \cos \varphi = \frac{\sqrt{3k_B T/M}}{c} \cos \varphi. \quad (13.48)$$

Ефект Доплера може іноді давати значне розширення контуру спектральної лінії. Розширення спектральних ліній, що викликає ефект Доплера, знайшло практичне застосування для експериментального вимірювання швидкості атомів і молекул в газах, плазмі газового розряду, тощо або для вимірювання швидкості руху об'єктів, що випромінюють, наприклад, в астрофізиці та радіолокації.

3) Вплив взаємодії збуджених атомів і молекул з іншими частинками. Взаємодія збуджених атомів і молекул з іншими частинками призводить до зміни ширини спектральних ліній. Розширення контуру спектральної лінії залежить від механізму взаємодії і концентрації взаємодіючих частинок. Тому цей ефект також використовують на практиці для вимірювання концентрацій частинок, що взаємодіють з атомами, які випромінюють.

В оптичній області спектра при великих тисках найбільший вплив на ширину спектральних ліній має взаємодія з іншими частинками. При малих тисках у розріджених газах здебільшого найбільше впливає на ширину спектральних ліній ефект Доплера. Якщо його не враховувати, то ширина спектральних ліній визначається, головним чином, середнім часом життя збуджених електронів.

13.7. Принципи генерації електромагнітних коливань (лазери)

Вимушені переходи відбувається з тією ж частотою ω , що і спонтанні переходи. Частота, фаза та напрямок розповсюдження електромагнітних хвиль, що генеруються при вимушених переходах, збігаються з частотою, фазою та напрямком розповсюдження випромінювання, яке стимулює вимушені переходи. Тому один фотон, що викликає вимушений перехід, утворює два тотожних фотона і так далі. Внаслідок цього виникає когерентне вимушене випромінювання. Ця його особливість використовується в **лазерах** - джерелах (гене-

раторах) когерентного випромінювання ІЧ, видимого, УФ та рентгєнєвського діапазонах спектра та **мазерах** - генераторах когерентного випромінювання радіодіапазона довжин хвиль.

За допомогою системи з інверсною заселєністю рєвнєв (коли $T < 0$), яка створюється накачкою за рахунок енергії зовнішнього джерела енергії, можна, згїдно (13.25), створити підсилювач світла, бо при цьому коефіцієнт лїнійного ослаблення світла змінює знак і стає меншим нуля ($\mu < 0$), що збільшує інтенсивність світла $I = I_0 \exp\{|\mu|L\} > 0$. Підсилювач можна перетворити на генератор електромагнїтного випромінювання. Для цього потрібно забезпечити:

* **робоче тїло** - середовище, в якому створюється інверсія заселєності рєвнєв;

* **джерело накачки**, за допомогою енергії якого збуджується робоче тїло до стану інверсії заселєності рєвнєв;

* **систему зворотного зв'язку**, за допомогою якої підсилювач перетворюється на генератор електромагнїтних хвиль.

Світло, що проходить в оптичному резонаторі крізь робоче тїло довжиною L , з одного боку, підсилюється вимушеними переходами $E_n - E_{n1}$ з коефіцієнтом підсилення μ , а з другого боку, воно ослаблюється через втрати на поглинання, яке не зв'язано з переходами $E_n - E_{n1}$, з коефіцієнтом поглинання μ_a та через розсіяння з ефективним коефіцієнтом поглинання $\mu_R = \ln(1/r)/L$, який характеризує втрати при відбиванні світла дзеркалами резонатора. Втрати на відбивання зручно включити до лїнійного коефіцієнта ослаблення світла

$$I_2 = I_1 \exp\{-\mu_R L\} = I_1 r; \quad \mu_R = \frac{1}{L} \cdot \ln \frac{1}{r}, \text{ де } r - \text{коефіцієнт відбивання сві-}$$

тла дзеркалами резонатора.

Інтенсивність світла, що пройшло крізь робоче тїло, визначається за допомогою співвідношення

$$I = I_0 \exp\{(\mu - \mu_a - \mu_R)L\}. \quad (13.49)$$

Необхідною умовою генерації є $I > I_0$, тобто

$$\mu > \mu_a + \mu_R = \mu_a + \frac{1}{L} \ln \frac{1}{r}, \quad (13.50)$$

яка означає, що **коефіцієнт підсилення в робочому тїлі через вимушені переходи повинен бути більшим за коефіцієнт втрат**.

Накачка здійснюється різними способами: зовнішнім допоміжним джерелом світла - спеціальними лампами накачки, електронними потоками - електронна накачка, електричним газовим розря-

дом, який утворюється і підтримується зовнішнім джерелом живлення, хімічними реакціями, джерелами теплової енергії, тощо.

Робоче тіло повинно мати зручні для накачки електронні енергетичні рівні. Вони повинні бути *метастабільними*, що збільшує ймовірність вимушених переходів по відношенню до спонтанних переходів та середній час життя у збудженому стані τ , що зменшує напівширину спектральної лінії ($\Delta\nu \sim \tau^{-1}$), яка випромінюється.

Оптичний зворотний зв'язок здебільшого здійснюється за допомогою еталона Фабрі-Перо - *відкритого резонатора з великою добротністю*. Він не тільки здійснює зворотний зв'язок, але й виконує ще такі додаткові функції:

збільшує оптичний шлях розповсюдження світла в робочому тілі,

здійснює колімацію світлового променя,
забезпечує монохроматизацію світла.

Дійсно, світлові промені паралельні оптичній осі резонатора Фабрі-Перо, відбиваючись від його дзеркал, проходять декілька разів крізь робоче тіло (рис.13.7). Це значно збільшує їхній оптичний шлях $L_{ef} = NL$, де L - довжина робочого тіла, N - кількість проходів променя в ньому. Промені, що не паралельні осі резонатора, виходять за його межі, як це показано на рис. 13.7. Виникає *колімація підсиленого світлового променя*. "Розходження променів" (ступінь колімації) визначається дифракцією світла. Кут розходження α може бути менший за граничний кут дифракційного розширення: $\alpha < \lambda/D$, де λ - довжина світлової хвилі, а D - діаметр світлового променя. Якщо $\lambda \sim 0,6$ мкм, $D \sim 0,6$ мм, то $\alpha \sim 0,6 \times 10^{-4} / 0,6 = 10^{-4}$ радіана, тобто на відстані в 1 км промінь світла розбігається в коло діаметром в 0,1м.

Це призводить до того, що на Місяці можна мати світлову пляму діаметром 3 км.

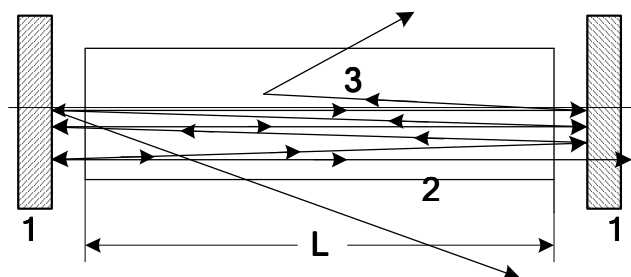


Рис.13.7. Резонатор Фабрі-Перо з робочим тілом лазера: 1 - дзеркала резонатора, 2-робоче тіло, 3- промені світла.

Монохроматичність світла здійснюється за допомогою резонатора з дуже високою добротністю, здатного пропускати промені з надзвичайно малим розкидом довжин хвиль. Напівширина лінії, що її пропускає такий резонатор, обернено пропорційна його добротності. Нехай довжина циліндричного робочого тіла L , тоді за умовою $2L = m\lambda$ електромагнітна хвиля при кожному проході крізь резонатор матиме сталу фазу. Для хвилі з довжиною $\lambda + \Delta\lambda$ збереження фази має місце за умовою $(\lambda + \Delta\lambda)m = 2L$, звідки $\Delta\lambda = \lambda/m$. Скориставшись тим, що $m_{\max} = 2L/\lambda$, маємо $\Delta\lambda/\lambda = \lambda/2L$. Більш точно роздільна здатність становить $\Delta\lambda/\lambda \approx (1-r)/(2\pi m\sqrt{r})$. Таким чином, чим більше проходів здійснює світло в резонаторі, тобто чим більше m або ефективна довжина резонатора, тим менший утворюється розкид довжин хвиль $\Delta\lambda$. Внаслідок інтерференції багатьох променів утворюється значне звуження головних максимумів. Так при $L = 1 \text{ м}$ $\Delta\nu \sim 150 \text{ МГц}$. Це дуже малий розкид порівняно з основною частотою $\nu = 5 \times 10^8 \text{ МГц}$ ($\Delta\nu/\nu = (150/5) \times 10^8 = 3 \times 10^{-7}$).

Якщо моди коливань перекриваються за рахунок доплерівського розширення ліній, то збільшується коефіцієнт втрат, що розширює лінії.

При нелінійному підсиленні світла напівширина спектральної лінії одномодового лазера може виявитись меншою, ніж природна ширина цієї лінії, наприклад, $\Delta\nu/\nu \sim 10^{-14}$.

Принцип дії генераторів когерентного світла¹ або лазерів був запропонований **О.М. Прохоровим**, **М.Г. Басовим** та **Ч. Таунсом** в 1957 році, за що в 1964 році вони отримали Нобелівську премію. Зараз існує багато типів різних лазерів. Ми обмежимося коротким розглядом двох типів: рубінового твердотільного лазера і газорозрядного гелій - неоновому.



ЧАРЛЬЗ ХАРД ТАУНС (1915 - 1964)

Американський фізик.

В 16-літньому віці вступив до Фурманського університету в Грінвіллі. У 1935 р. одержав бакалавра наук в галузі фізики і бакалавра мистецтв в галузі сучасних мов (їх знав 5). Після річної аспірантури в Дюкському університеті Таунс одержує ступінь магістра з фізики, а згодом – докторський ступінь в Каліфорнійському технологічному інституті. Виконавчий директор радіаційної лабораторії (1948 р.), декан фізичного факультету Колумбійського університету (1952 р.), проректор і професор Масачусетського

¹ Light amplification by stimulated emission- світловий підсилювач стимульованого випромінювання. Від цієї назви утворилось слово лазер.

технологічного університету (1961 р.), професор фізики Каліфорнійського університету.

Розробив незалежно від Басова і Прохорова принципи посилення і генерації електромагнітного випромінювання квантових пристроїв, створивши в 1954 р. перший квантовий генератор, відкрив вимушений ефект Бриллюена-Мандельштама, передбачив ефект самофокусування пучка світла, запропонування самофокусійні хвильоводи.

Таунс широко використовував лазери для перевірки з високою точністю різних ефектів теорії відносності у медико-біологічних дослідженнях.

Лауреат Нобелівської премії з фізики 1964 р. «за фундаментальну роботу в галузі квантової електроніки, що привела до створення осциляторів і підсилювачів, заснованих на лазерно-мазерному принципі».

Рубіновий лазер - це квантовий оптичний генератор світла, в якому робочим тілом є кристал рубіна - Al_2O_3 з домішками іонів хрому (Cr^{3+}). Домішки Cr^{3+} створюють активні центри з концентрацією $\sim 0,005$ атомних %. Вони мають два рівня збудження 4F_2 та 4F_1 , переходи з яких не заборонені правилами відбору, і два спонтанних рівня $2A^*$ та E^* , наведені на схематичному рис.13.8.

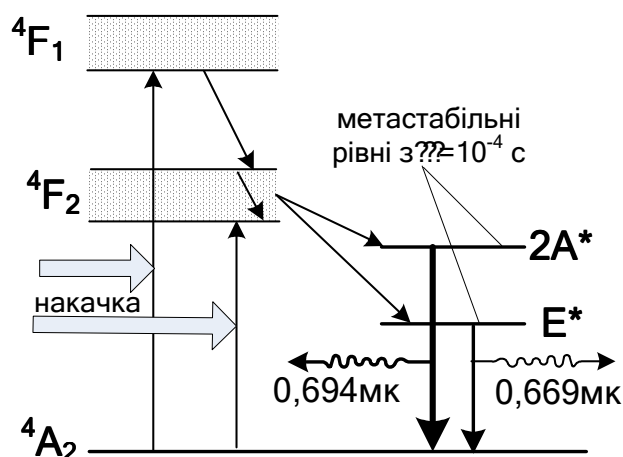


Рис.13.8. Схема енергетичних рівнів рубіна.

Накачка за допомогою ксенонової лампи-накачки призводить до збудження станів 4F_1 та 4F_2 . Електрони з цих збуджених станів спонтанно переходять на метастабільні рівні $2A^*$ та E^* , середній час перебування на яких становить $\tau \sim 10^{-4}$ с. Збудження повинно бути настільки сильним, щоб утворилась інверсія населеності рівнів. Збуджене рубінове робоче тіло здатне підсилювати світло з довжинами хвиль 0,6943 та 0,6929 мкм. Якщо в такій системі створити зворотний зв'язок за допомогою еталона Фабрі-Перо, то такий підсилювач світла перетвориться на генератор когерентного світла - лазер.

У гелій-неоновому лазері робочим тілом є газова суміш He і Ne з середнім тиском $p \sim 1$ мм рт.ст. і співвідношенням складових $P_{\text{He}}/P_{\text{Ne}} = 5 \div 10$. Гази слабо розсіюють світло і не спотворюють оптичних хвиль, які розповсюджуються в них, бо мають велику оптичну однорідність і малу густину. Це зменшує втрати, і тому при використанні досконалих резонаторів можна отримувати випромінювання дуже високої монохроматичності.

Електричний розряд у газовій суміші He і Ne збуджує, насамперед атоми Ne. Збуджені атоми Ne^* довго знаходяться в метастабільних станах 2^1S_0 (паргелію) і 2^3S_1 (ортогелію). Їхні енергії збудження становлять 20,7 eV і 19,7 eV відповідно. Збуджені атоми Ne^* стикаються з атомами Ne і передають їм енергію збудження, що збуджує атоми Ne^* .

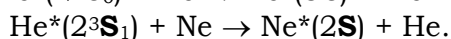
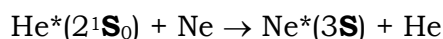
Електронна конфігурація атомів Ne $1s^2 2s^2 2p^6$. Використовуючи $[j - j]$ - зв'язок, можна отримати для збуджених станів Ne^* електронні конфігурації, які наведені в таблиці 13.1.

Таблиця 13.1. Енергетичні рівні неону

Електронна конфігурація		смуги за Пашеном	кількість рівнів смуги
$2p^5 3s^1$	↑	1s	4
$2p^5 4s^1$	↑	2s	4
$2p^5 5s^1$	↑	3s	4
$2p^5 3p^1$	↑	2p	10
$2p^5 4p^1$	↑	2p	10

Енергетична схема рівнів Ne наведена на рис.13.9.

Рівні 2^3S_1 та 2^1S_0 атомів Ne майже збігаються з енергетичними положеннями смуг Ne^* 4S і 5S. Тому при зіткненнях збуджених атомів Ne^* з атомами Ne вони передають енергію неону, достатню для його збудження:



Збуджений Ne^* за допомогою вимушених переходів підсилює світло при довжинах хвиль $\lambda_1 = 3,39$ мкм, $\lambda_2 = 1,15$ мкм, $\lambda_3 = 0,63$ мкм. Якщо резонатор Фабрі-Перо налаштований на довжину хвилі $\lambda_3 = 0,63$ мкм, тобто використовується перехід $3\text{S} \rightarrow 2\text{P}$, то така система зможе підсилювати або генерувати світло з довжиною хвилі $\lambda_3 = 0,63$ мкм.

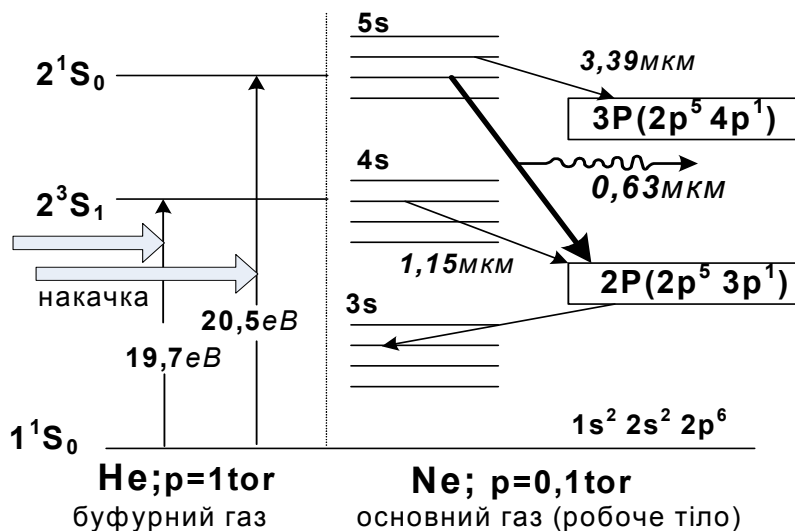


Рис.13.9. Схема термів He і Ne у суміші робочого тіла He- Ne лазера. Час життя Ne^* в s-смугах більший, ніж в p-смугах ($\tau_s \sim 100$ нс, $\tau_p \sim 10$ нс).

Лазерне випромінювання має такі властивості:

* **малий кут** $\alpha \sim \lambda/D < 10^{-3}$ - **розходження** світлового променя;

* велику **монохроматичність** випромінювання. В газових лазерах напівширина спектральної лінії менша за природну ширину. Це вдається досягнути завдяки великій добротності резонатора Фабрі-Перо;

* **когерентність світла**, що випромінюється. Його підсилення відбувається із збереженням фази, що мов би збільшує цуг хвиль. Якщо оцінити довжину цього цугу, то виявляється, що вона значно більша за цуг хвиль при спонтанному випромінюванні, бо час когерентності вимушеного випромінювання значно більший, ніж час когерентності спонтанного випромінювання ($\tau_{\text{вимуш.}} > \tau_{\text{спонт.}}$). Час когерентності τ вводиться із умови складання хвиль. Амплітуда суми двох хвиль має вигляд $A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2R(\tau)\cos(\omega\tau)$, де $R(\tau)$ - **функція кореляції**

$$R(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x_1 - \bar{x}(t_1))(x_2 - \bar{x}(t_2))w(x_1x_2t_1t_2)dx_1dx_2, \quad (13.66)$$

де $w(x_1x_2t_1t_2)$ - густина ймовірності станів з координатами x_1, x_2, t_1, t_2 . **Часовою когерентністю** прийнято називати час, за який $R(\tau) = 0,5$.

- *лазерне випромінювання може мати великі потужності до 10^{12} Вт.*

Ці риси лазерного випромінювання забезпечили широке практичне застосування лазерного випромінювання.



ПРОХОРОВ ОЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ (1916-2002)

Російський фізик і радіофізик.

Відзначений у 1964 Нобелівською премією з фізики (разом із Н.Г.Басовим та Ч.Таунсом) «за фундаментальні роботи в галузі квантової електроніки, які привели до створення генераторів і підсилювачів на основі принципу лазера-мазера». У 1939 О.М.Прохоров закінчив фізичний факультет Ленінградського державного університету і поступив в аспірантуру Фізичного інституту ім. П.Н.Лебедева (ФІАН). Тут він займався розробкою методу дослідження іоносфери, заснованого на інтерференції радіохвиль. У 1941 був призваний в армію. У 1944, після двох поранень, повернувся у ФІАН, де в 1946 захистив кандидатську дисертацію по теорії нелінійних коливань. У 1947 приступив до досліджень синхротронного випромінювання й у 1951 захистив по цій темі докторську дисертацію.

У 1950 Прохоров почав займатися радіоспектроскопією, досліджував коливальні й обертальні спектри молекул. У 1952-1953 спільно зі своїм аспірантом Н.Г.Басовим сформулював основні положення теорії молекулярного генератора – мазера (аббревіатура від англ. Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation – підсилення мікрохвиль стимульованим випромінюванням), у 1954 створив перший молекулярний генератор на аміаку, а в 1955 запропонував новий ефективний «трюхрівневий» метод одержання інверсної заселеності. Перша публікація Басова і Прохорова, присвячена створенню мазерів, відноситься до 1954, а за 10 місяців до неї результати своїх успішних експериментів у цій області опублікував американський фізик Ч.Таунс.

У 1954 Прохоров став завідувачем Лабораторією коливань ФІАНа. У 1957 разом зі співробітниками розробив принцип створення парамагнітних мазерів, у 1958 запропонував для створення субміліметрових лазерів використовувати відкритий резонатор із двома дзеркалами -такий тип резонатора виявився особливо ефективним при розробці лазерів оптичного діапазону. У 1963 розробив новий принцип дії генераторів з використанням двоквантових переходів, створив цілий ряд генераторів неперервної дії. У 1966 запропонував ідею створення нового типу потужного газового лазера – газодинамічного, у 1967 реалізував її. Великий внесок зробив Прохоров і в розвиток досліджень по лазерному термоядерному синтезу. Серед останніх робіт вченого – дослідження з фізики твердого тіла, зокрема надвисокочастотних властивостей плазми твердого тіла, створення неперервних надвеликих магнітних полів.

З 1969 Прохоров був головним редактором Великої Радянської і нової, Великої Російської енциклопедії, Енциклопедичного словника «Фізика».- з 1959 був професором МГУ, а з 1968 завідував кафедрою в Московському фізико-технічному інституті. У 1960 Прохоров був обраний член-кореспондентом, у 1966 – дійсним членом АН СРСР.

У 1948 Прохоров був визнаний гідним премії ім. А.І.Мандельштама, у 1964 – Ленінської премії. Був членом Американської академії наук і мистецтв, почесним доктором ряду університетів.



БАСОВ МИКОЛА ГЕННАДІЙОВИЧ (1922-2001)

Російський фізик.

Після демобілізації в 1945 поступив до Московського інженерно-фізичного інституту. З 1948 працював лаборантом у Фізичному інституті ім. П.Н.Лебедева (ФІАН). По закінченні інституту Басов поступив в аспірантуру (його науковими керівниками були М.О.Леонтович та О.М.Прохоров). У 1953 захистив кандидатську дисертацію по темі "Визначення ядерних моментів радіоспектроскопічним методом", а в 1956 – докторську, присвячену теоретичним й експериментальним дослідженням молекулярного генератора на аміаку.

У 1952 Басов і Прохоров опублікували перші результати теоретичного аналізу ефектів підсилення та генерації електромагнітного випромінювання квантовими системами. У 1955 Басов і Прохоров запропонували ефективний «трюхрівневий» метод одержання інверсної заселеності, що дозволило їм створити квантові генератори принципово нового типу – лазери). Незалежно і практично одночасно працюючий лазер створив американський фізик Ч.Таунс, і в 1964 Басову, Прохорову і Таунсу «за фундаментальні роботи в галузі квантової електроніки, які привели до створення генераторів і підсилювачів на лазерно-лазерному принципі» була присуджена Нобелівська премія з фізики.

У 1959 Басов і Прохоров запропонували створити в напівпровідниках інверсну заселеність в імпульсному електричному полі й обґрунтували створення оптичних квантових генераторів – лазерів з оптичним накачуванням, інжекційних та з електронним збудженням. До кінця 1960-х років у його лабораторії розроблялися також потужні оптичні лазери на рубіні та неодимовому склі, потужний фотодисоційний лазер на парах йоду. У 1968 вперше при опроміненні лазерних мішеней були отримані нейтрони, що зіграло велику роль у подальших роботах з лазерного термоядерного синтезу. Завдяки цим роботам у 1971 була створена перша «технологічна» лазерна установка на неодимовому склі, призначена для стискування лазерних мішеней.

Наприкінці 1960-х років у лабораторії Басова велися дослідження імпульсних фотодисоційних лазерів, у 1970 був створений перший ексімерний лазер. Басов викладав у Московському інженерно-фізичному інституті й приділяв велику увагу просвітительській діяльності – у 1978-1990 був головою Всесоюзного суспільства «Знання», протягом багатьох років був головним редактором науково-популярного журналу «Природа». Басов був почесним членом академій наук багатьох країн світу, довгі роки був віце-головою виконавчої ради Всесвітньої федерації науковців.

13.8. Висновки

- 1. Енергетична ієрархія термів визначається за допомогою емпіричних правил Хунда (Гунда).**
- 2. Інтенсивність спектральних ліній залежить від коефіцієнтів Ейнштейна: спонтанних переходів A і вимушених B . Коефіцієнт A характеризує кількість спонтанних електронних переходів за одиницю часу, а B – кількість вимушених переходів за одиницю часу, які створюються електромаг-**

нітним полем одиничної густини. Між ними існує зв'язок:
 $\frac{A_{2,1}}{B_{2,1}} = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3}$ і $\frac{B_{1,2}}{B_{2,1}} = \frac{g_2}{g_1}$, де g_2 і g_1 - статистичні ваги (ступінь виродження) рівнів E_2 і E_1 .

3. Імовірність квантових переходів визначається золотим правилом Фермі. Його застосування до вимушених переходів встановлює зв'язок між коефіцієнтом вимушеного випромінювання Ейнштейна і матричним елементом дипольного моменту: $B_{fi} = \left(\frac{2\pi}{3\hbar^2} \right) |e r_{fi}|^2$, де $r_{if} = \int \psi_i^{0*} \cdot r \cdot \psi_f^0 d^3r$.
4. Інтенсивності переходів і спектральних ліній зручно описувати за допомогою безрозмірної величини $f_{if} = A_{fi}/\gamma_0$ - сили осцилятора, де $\gamma_0 = 2e^2\omega^2/3m_0c^3$ - коефіцієнт спонтанного випромінювання гармонічного осцилятора.
5. Коефіцієнт ослаблення світла при його поглинанні залежить як від сили осцилятора, так і від N_2/N_1 - заповнення енергетичних рівнів електронами:

$$\mu(\nu)\Delta\nu = \frac{\hbar\omega_{1,2}B_{1,2}N_1}{c} \left(1 - \frac{g_2N_2}{g_1N_1} \right)$$
. При великих рівнях збудження, коли $N_2/N_1 > 1$, виникає інверсія населеності рівнів, внаслідок чого середовище підсилює світло, що проходить крізь нього.
6. Інверсія населеності використовується для створення лазерів - генераторів когерентного світла.
7. На ширину спектральних ліній (їхню монохроматичність) впливають три головних фактори: радіаційне згасання, ефект Доплера, вплив зіткнень та взаємодії атомів.

13.9. Контрольні запитання та вправи

1. Від чого залежить інтенсивність спектральних ліній?
2. Яке значення має золоте правило Фермі?
3. Що визначає ширину спектральних ліній?
4. За яких умов має місце підсилення світлового променя?
5. Принципи побудови лазера.

6. На яких частотах не можна знехтувати спонтанним випромінюванням порівняно з вимушеними переходами?
7. Проаналізуйте, за яких умов створюється стан інверсної населеності і як він впливає на властивості речовини.
8. Що таке сила осцилятора? Проаналізуйте її значення для визначення дисперсії електромагнітних хвиль.
9. Як зміниться форма спектральної лінії, коли сила осцилятора зміниться вдвічі?
10. Проаналізуйте залежність напівширини спектральної лінії від частоти.
11. Для чого в газових лазерах використовують буферний газ?

Тестові завдання

1. ОЦІНИТИ ТЕМПЕРАТУРУ ХМАРИ ВОДНЮ, ЯКЩО ХАРАКТЕРНА ЛІНІЯ ВОДНЮ 21СМ МАЄ ШИРИНУ 5 кГц.

- 1) 100K ;
- 2) 30K ;
- 3) 300K .

2. ВІД ЯКИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ІМОВІРНІСТЬ СПОНТАННОГО ПЕРЕХОДУ?

- 1) часу життя збудженого атома;
- 2) частоти переходу;
- 3) мильтіплетності комбінуючих термів;
- 4) кратності виродження термів;
- 5) значення матричного елемента переходу.

3. ЧИ МОЖЕ ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНОЇ ЛІНІЇ БУТИ МЕНШЕ ПРИРОДНЬОЇ (РАДІАЦІЙНОЇ)?

- 1) ні;
- 2) може при певних умовах.

4. ЧИ МОЖЛИВО ОЦІНИТИ СЕРЕДНЄ ЗНАЧЕННЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТУ ПЕРЕХОДУ, ЗНАЮЧИ ТІЛЬКИ ЗНАЧЕННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ СПЕКТРАЛЬНОЇ ЛІНІЇ?

- 1) так;

- 2) ні;
- 3) можливо, але потрібно знати додаткові дані.

5. ЯКУ ТЕОРЕТИЧНО ПРИБЛИЗНУ ФОРМУ МАЄ СПЕКТРАЛЬНА ЛІНІЯ АТОМІВ НЕОНУ $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ В ГЕЛІЙ-НЕОНОВОМУ ЛАЗЕРІ?

- 1) має вид кривої Лоренца;
- 2) має вид кривої Гауса.

6. ЯК ІНТЕНСИВНІСТЬ СПЕКТРАЛЬНОЇ ЛІНІЇ ЗАЛЕЖИТЬ ВІД ЧАСТОТИ СПОНТАННОГО КВАНТОВОГО ПЕРЕХОДУ?

- 1) $\sim \omega^2$;
- 2) $\sim \omega^3$;
- 3) $\sim \omega$;
- 4) $\sim \omega^4$.

7. ЯКА ДОЛЯ АТОМІВ ЗАЛИШАЄТЬСЯ В ЗБУДЖЕНОМУ СТАНІ ЧЕРЕЗ ПРОМІЖОК ЧАСУ, ЩО ДОРІВНЮЄ СЕРЕДНЬОМУ ЧАСУ ЖИТТЯ АТОМІВ У ЦЬОМУ СТАНІ?

- 1) 15%;
- 2) 48%;
- 3) 63.2%.

8. ЯК МОЖНА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ВИЗНАЧИТИ КОЕФІЦІЄНТ ЕЙНШТЕЙНА $B_{n,n+1}$?

- 1) дослідити спектр поглинання та виміряти коефіцієнт поглинання в максимумі лінії поглинання;
- 2) виміряти інтегральний коефіцієнт поглинання;
- 3) дослідити спектр люмінесценції та виміряти інтегральну інтенсивність;
- 4) дослідити спектр вимушеної люмінесценції та виміряти інтегральну інтенсивність.

9. ВІД ЯКИХ ВЕЛИЧИН ЗАЛЕЖИТЬ ІНТЕНСИВНІСТЬ СПЕКТРАЛЬНОЇ ЛІНІЇ ПРИ ВИМУШЕНИХ ПЕРЕХОДАХ?

- 1) частоти переходу;
- 2) ймовірності переходу;
- 3) інтенсивності збуджуючого світла;
- 4) монохроматичності збуджуючого світла;
- 5) правил відбору;
- 6) температури;
- 7) співвідношення концентрацій атомів у комбінуючих станах;
- 8) від значення коефіцієнтів Ейнштейна A_n та $B_{n,n-1}$.

10. ЧИ МОЖЕ ПОГЛИНАЮЧЕ СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ ПЕВНОЇ СПЕКТРАЛЬНОЇ ЛІНІЇ СТАТИ ПРОЗОРИМ?

- 1) принципово ні;
- 2) так, в активному середовищі;
- 3) так, коли вирівнюються концентрації N_1 та N_2 атомів на комбінуючих рівнях з енергіями E_1 та E_2 ;
- 4) так, коли виконується умова для енергетичних рівнів, між якими здійснюється квантовий перехід, а саме

$$N_1 = N_2 \frac{g_1}{g_2}, \text{ де } g_1, g_2 \text{ — статистичні ваги рівнів.}$$

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов. - М.: Высш. шк.- 1989. - 489 с. (§43, 48, 50).
2. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Голлов. из-во. -1984. -271с. (глава 11).
3. Контдратьев В.Н. Структура и спектры молекул. Гос. издат. физ.-мат. лит.- М.- 1959. -524с. (§28).
4. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. Гос. издат. физ.-мат. лит. М.-Л.- 1963. - 640с.
5. Давыдов А.С. Квантовая механика. Наука, М.: 1973. – 703 с. (глава XII).
6. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. Гос. издат. физ.-мат. лит. М.-Л.- 1963. – 640 с. (Главы VI, VII, VIII).

Глава 14. БУДОВА ТА ЗАПОВНЕННЯ ОБОЛОНОК СКЛАДНИХ АТОМІВ. ТЕОРІЯ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

*«Не має нічого більш впорядкованого, ніж природа»
Марк Тулій Цицерон*

14.1. Послідовність заповнення електронних оболонок атомів. 14.2. Періодична система елементів. 14.3. Недоліки квантової теорії періодичної системи елементів. 14.4. Прикінцеві зауваження. 14.5. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

14.1. Послідовність заповнення електронних оболонок атомів.

Видатний російський учений **Д.І. Менделєєв** (1834-1907), почесний професор (1880 р.) Київського університету св. Володимира емпірично відкрив періодичну залежність зміни властивостей елементів від їхньої атомної ваги. Ці властивості надзвичайно красиво наводяться у вигляді таблиці елементів Д.І. Менделєєва (рис.14.1). Усі відомі елементи утворюють 8 вертикальних стовпчиків – груп елементів. Номер групи відповідає найвищій позитивній валентності елемента. Групи складаються з підгруп (наприклад, Ca й Zn, Mn і Br, тощо). Елементи однієї підгрупи мають подібні властивості (підгрупи водню й лужних металів, лужноземельних металів, азоту, кисню, галогенів тощо). Горизонтальні рядки таблиці називаються періодами й позначаються арабськими цифрами. Всередині кожного періоду спостерігається плавна зміна властивостей від активних металів до неметалів і інертних газів. У періодах, починаючи з 6-го, знаходяться близькі за властивостями групи з 14 елементів, які називаються лантаноїдами ($Z=57-71$) і актиноїди ($Z=89-103$).



МЕНДЕЛЄЄВ ДМИТРО ІВАНОВИЧ (1834-1907)

Видатний російський учений. Закінчив Головний педагогічний інститут в Петербурзі. З 1865р професор Петербургського університету. З 1892р. вчений – зберігач Депо зразкових гир та вагів, яке за його ініціативою було реорганізовано у Головну палату мір і вагів (нині науково – дослідний інститут метрології імені Д.І.Менделєєва). Наукові праці стосуються хімії, фізики, метрології, метеорології. Менделєєв відкрив існування критичної температури, узагальнив рівняння Клапейрона, розробив фізичну теорію

вагів та точні прийоми зважування, створив барометр, вперше висунув ідею підземної газифікації вугілля, відкрив один із фундаментальних законів природи – періодичний закон хімічних елементів. На честь Менделєєва Академія наук СРСР встановила золоту медаль і премію за кращі роботи в області хімії. Його ім'ям названий 101 хімічний елемент – менделєєвій.

З розвитком атомної фізики стали відомі факти, які свідчать, що властивості атомів залежать від кількості електронів у його складі і їхнього розподілу між окремими оболонками атомів:

- атомний номер Z у періодичній системі елементів характеризує заряд ядра або кількість електронів в атомі;
- спостерігається чергування мультиплетності зі зміною Z – вона змінюється від парної до непарної при збільшенні Z ;
- властивості іонів $A^+(Z)$ подібні до властивостей атома $A(Z-1)$ з атомним номером на одиницю меншим.

Скористаємося тепер моделлю атомів, у якій знехтуємо спінобитаальною взаємодією. У цьому випадку стан електрона в атомі визначається квантовими числами n, l, m_l, m_s . Послідовність заповнення електронних станів атома визначається двома принципами:

- **принципом виключення Паулі**, згідно якого в атомі може бути лише один електрон із даним набором чотирьох квантових чисел;
- **принципом мінімуму енергії**, згідно якого при загальному числі електронів в атомі заповнюються стани з мінімальною енергією.

Вони допомагають знаходити розподіл електронів між електронними оболонками атома – станами з однаковими квантовими числами – головним n і орбітальним l , який називається електронною конфігурацією. Для раціонального представлення конфігурації користуються відповідними квантовими числами n, l, m_l, m_s , біля яких вказують кількість електронів на оболонці, наприклад, $1s^2 2s^2 2p^1$, тощо.

Спочатку повинні заповнюватись стани з найменшими квантовими числами, бо енергії цих стаціонарних станів найменші. Кількість станів при заданих квантових числах обмежена:

(1) у стані з 4-ма квантовими числами n, l, m_l, m_s за принципом Паулі може знаходитись лише один (1) електрон;

(2) у стані з 3-ма квантовими числами n, l, m_l за принципом Паулі може знаходитись лише 2 електрони з різними магнітними спіновими числами $m_s = +1/2; -1/2$ ($2s+1=2$ при $s=1/2$);

(3) на **оболонці** - стані із двома квантовими числами n, l знаходиться $2l(l+1)$ електронів. Залежно від квантового числа ℓ оболонки називаються s, p, d, f . На кожній з оболонок може бути скінченне число електронів, яке визначається кількістю можливих значень магнітного орбітального числа m_l . Максимально кількість станів на оболонках та їхня електронна конфігурація наведені в таблиці 14.1.

Таблиця 14.1. Максимальна кількість електронів на оболонках

ℓ	0	1	2	3	4
Оболонка	s	p	d	f	g
$2(2l+1)$ максимальна кількість станів	2	6	10	14	18
електронна конфігурація заповненої оболонки	s ²	p ⁶	d ¹⁰	f ¹⁴	g ¹⁸

Повністю заповненим оболонкам відповідають нульові значення сумарних орбітальних і спінових моментів ($L=S=0$). Тому при визначенні термів усі повністю заповнені електронами оболонки атома можна не враховувати.

(4) При даному n може бути $2n^2$ станів із різними квантовими числами l , бо

$$\sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} 2(2\ell+1) = \frac{2[1+2(n-1)+1]}{2} n = 2n^2.$$

Електронний стан із головним квантовим числом n називається **шаром**. У таблиці 14.2 наведені значення максимальної кількості станів у шарі.

Таблиця 14.2. Максимальна кількість електронів у шарі

N	1	2	3	4	5
назва шару	K	L	M	N	O
кількість станів $2n^2$	2	8	18	32	50

З таблиці 14.2 видно, що найбільша кількість електронів на шарі з даним значенням головного квантового числа n може збігатися з кількістю елементів у періодах періодичної системи елементів, принаймні, при малих Z . Тому ймовірно, що *періодичність властивостей елементів зі зміною атомного номера може бути зв'язана з періодичною зміною заповнення електронних оболонок при зростанні Z* .

14.2. Періодична система елементів.

Розглянемо зміни електронної конфігурації при збільшенні атомного номера Z . Енергія електронів у атомі залежить від квантових чисел n, l . Чим менше головне квантове число n , тим більша енергія зв'язку, тобто тим нижче на шкалі енергії знаходиться електрон, бо $|E_{n1}| > |E_{n2}|$, коли $n_1 > n_2$. Тому спочатку будуть заповнюватись шари К і L із квантовими числами $n=1$ і 2 , що відповідає першому та другому періодам періодичної системи елементів.

У першому періоді знаходиться 2 елементи Н і He, тому що заповнюється К-шар з $n=1$, у якому є лише $2n^2 = 2$ стани.

У другому періоді заповнюється L-шар з $n=2$, у якому може бути лише $2n^2 = 2 \times 2^2 = 8$ станів. Тому другий період містить 8 елементів. На оболонці 2р може бути 6 різних станів $(2(2l+1)) = 2(2+1) = 6$. Згідно принципу Паулі, в цих станах принаймні одне із квантових чисел m_l або m_s повинно бути для двох станів різним.

Нажаль, точно не можливо вказати, які із цих станів дійсно заповнені електронами, бо модель атома дуже наближена. Вона не враховує тонкощі у взаємодії електронів багатоелектронних атомів, що не дозволяє використовувати принцип мінімуму енергії. Тому для визначення електронної конфігурації, як і у випадку встановлення енергетичної ієрархії термів (розділ 11.3), використовують емпіричні правила Хунда (Гунда). Згідно правилам Хунда, найменшу енергію мають стани з найбільшим сумарним спіновим числом S і сумарним орбітальним числом L . Число J набуває значень, що дорівнюють $|L - S|$, коли оболонка заповнена менше ніж наполовину, і $L + S$, коли вона заповнена більш ніж наполовину. На рис.14.2 наведена схема послідовності заповнення електронами оболонки 2р. Спочатку заповнюються стани з $m_s = -1/2$ і різними $m_l = 1, 0, -1$, а потім стани з

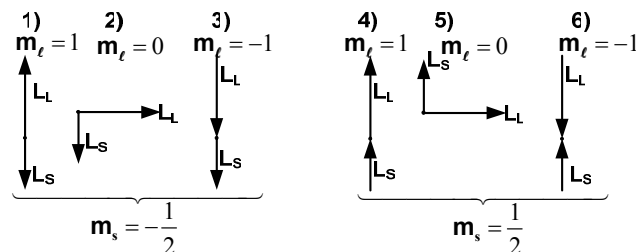


Рис.14.2. Заповнення станів 2р оболонки з конфігурацією $2p^n$, $n=1...6$.

$m_s = +1/2$ і різними значеннями $m_l = 1, 0, -1$. Наприклад, основний стан атому вуглецю, у якого на р оболонці 2 електрони, сумарне спінове число $S = 1/2 + 1/2 = 1$ і основний стан становить $^{2S+1}P_j = ^3P_0$. В атомі азоту $S = 3/2$ і основний стан $^4P_{3/2}$. Крім того, потрібно використовувати еквівалентні електрони. Наприклад, для атома кисню, у якого на р оболонці 4 електрони, потрібно використовувати 2 еквівалентних електрони, що призводить до терму $^{2S+1}P_J = ^3P_2$. Електронні конфігурації елементів перших двох періодів періодичної системи елементів наведені в таблиці 14.3.

Таблиця 14.3. Електронні конфігурації елементів перших двох періодів таблиці Менделєєва.

період	елемент	електронна конфігурація			Основний стан	Потенціал іонізації eV _i
1		К	L			
	1 Н водень	1s ¹			² S _{1/2}	13,539 eB
	2 He гелій	1s ²			¹ S ₀	24,45
2	3 Li літій	1s ²	2s¹		² S _{1/2}	5,37
	4 Be берилій	1s ²	2s²		¹ S ₀	9,48
	5 B бор	1s ²	2s ²	2p¹	² P _{1/2}	8,4
	6 C вуглець	1s ²	2s ²	2p²	³ P ₀	11,217
	7 N азот	1s ²	2s ²	2p³	⁴ S _{3/2}	14,47
	8 O кисень	1s ²	2s ²	2p⁴	³ P ₂	13,56
	9 F фтор	1s ²	2s ²	2p⁵	² P _{3/2}	18,6
	10 Ne неон	1s ²	2s ²	2p⁶	¹ S ₀	21,48

Третій період починається з лужного металу натрію, в якому 11-й електрон починає заповнювати 3-й період, тобто М-шар із головним квантовим числом $n=3$. На цьому шарі повинно бути розміщено 18 електронів, тому що найбільша кількість можливих станів цього шару є $2n^2 = 2 \times 3^2 = 18$. Проте цей період включає, як це видно з таблиці Менделєєва, лише 8 елементів. Тут уперше зустрічається **розбіжність між експериментом і моделлю атома**. Основною причиною цієї розбіжності є те, що в моделі не врахований енергетичний внесок орбітального руху електронів. Він визначається «відцентровою

енергією електронів» $\frac{L^2}{2m_0 r^2} = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_0 r^2}$, де r - відстань електрона

від ядра. Кулонівська й «відцентрова» енергії мають різні знаки (дивись радіальну частину рівняння Шредінгера формула (8.48)), тому внесок «відцентрової» енергії може порушити плавне зменшення енергії електронів зі збільшенням Z . Він починає грати більш важливу роль при більших зарядах ядра Z , тому що при цьому можливі стани з більшими орбітальними квантовими числами l . Ця обставина є причиною того, що після заповнення оболонки $3p$ у атомі аргону $Z=18$, наступний 19-й електрон в атомі калію починає заповнювати оболонку $4s$, а не $3d$ оболонку. Електронна конфігурація елементів третього періоду наведена в таблиці 14.4.

Таблиця 14.4. Електронна конфігурація елементів 3-го періоду

период	элемент	электр.конфигур. Ne						Основной	Vi eВ
		K	L		M			стан	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d		
3	11 Na натрій	1s ²	2s ²	2p ₆	3s ¹			² S _{1/2}	2,12
	12 Mg магній	1s ²	2s ²	2p ₆	3s ²			² S ₀	7,61
	13 Al алюміній	1s ²	2s ²	2p ₆	3s ²	3p ¹		² P _{1/2}	5,96
	14 Si кремній (сіліцій)	1s ²	2s ²	2p ₆	3s ²	3p ²		² P ₀	7,39
	15 P фосфор	1s ²	2s ²	2p ₆	3s ²	3p ³		⁴ S _{1/2}	10,3
	16 S сірка	1s ²	2s ²	2p ₆	3s ²	3p ⁴		³ P ₀	10,31
	17 Cl хлор	1s ²	2s ²	2p ₆	3s ²	3p ⁵		² P _{3/2}	12,96
	18 Ar аргон	1s ²	2s ²	2p ₆	3s ²	3p ⁶		¹ S _{1/2}	15,69

Четвертий період. Дев'ятнадцятий електрон починає заповнювати N - шар із квантовим числом $n=4$ з 4-ми оболонками $4s$, $4p$, $4d$, $4f$, на яких може розміститись 32 електрона. Проте, залишилась

ще незаповненою 3d - оболонка, на якій може розміститись ще 10 електронів. Тому 4-й період розпочинається заповненням 4s - оболонки (це K (Z=19) і Ca (Z=20)), а потім починає заповнюватись незаповнена 3d - оболонка (елементи від Se (Z=21) до Zn (Z=30) і, нарешті, починає заповнюватись 4p оболонка (елементи від Ga (Z=31) до Kr (Z=36)). Період закінчується утворенням симетричної замкненої структури електронних оболонок інертного газу криптону. На цьому закінчується 4-й період, хоча залишилися ще незаповнені 4d і 4f оболонки. Електронна конфігурація атомів 4-го періоду наведена в таблиці 14.5.

Таблиця 14.5. Електронна конфігурація елементів 4-го періоду.

Пер	елемент	Електронна конфігурація				Ос-нов. стан	V _i eВ
			М		N		
		конфіг. Ne	3p	3d	4s		
4	19 K калій	1s ² 2s ² 3s ² 3p ⁶			4s¹	² S _{1/2}	4,32
	20 Ca кальцій	(.....)			4s²	¹ S ₀	6,09
	21 Sc скандій	(.....)		3d¹	4s ²	² D _{1/2}	6,57
	22 Ti титан	(.....)		3d²	4s ²	³ F ₂	6,80
	23 V ванадій	(.....)		3d³	4s ²	⁴ F _{1/2}	6,76
	24 Cr хром	(.....)		3d⁵	4s ¹	⁷ S ₃	6,74
	25 Mn марганець	(.....)		3d⁵	4s ²	⁶ S _{5/2}	7,40
	26 Fe залізо	(.....)		3d⁶	4s ²	⁵ D ₄	7,83
	27 Co кобальт	(.....)		3d⁷	4s ²	⁴ F _{3/2}	7,81
	28 Ni нікель	(.....)		3d⁸	4s ²	³ F ₄	7,61
	29 Cu мідь	(.....)		3d¹⁰	4s ¹	² S _{1/2}	7,62
	30 Zn цинк	(.....)		3d¹⁰	4s ²	¹ S ₀	9,35
	31 Ga галій	(.....)	3p ¹	3d¹⁰	4s ²	¹ P _{1/2}	5,27
	32 Ge германій	(.....)	3p ²	3d ¹⁰	4s ²	³ P ₀	7,85
	33 As арсен	(.....)	3p ³	3d ¹⁰	4s ²	⁴ S _{3/2}	9,4
	34 Se селен	(.....)	3p ⁴	3d ¹⁰	4s ²	³ P ₂	11,8
	35 Br бром	(.....)	3p ⁵	3d¹⁰	4s ²	² P _{3/2}	13,9
	36 Kr криптон	(.....)	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	¹ S ₀	

З 37-го елемента починається **5-й період** періодичної системи елементів. 37 елемент утворюється при заповненні О-шару із квантовим числом n=5. Цей шар має 4 оболонки 5s, 5p, 5d, 5f, на яких можна розмістити 50 електронів.

Спочатку в 5-й періоді починає заповнюватись 5s - оболонка, утворюючи лужний елемент Rb (Z=37) і лужноземельний елемент Sr (Z=38). Потім, як і в попередньому 4-му періоді, починає заповнюва-

ти 10 станів незаповненої 4d оболонки (елементи I(Z=39), Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag до Cd (Z=48), а потім заповнюється оболонка 5p, утворюючи елементи In, Sn, Sb, Te, I, Xe (Z=54). П'ятий період закінчується 54 елементом ксеноном.

Усього п'ятий період має, як і попередній 4-й період, 18 елементів. Електронна конфігурація елементів 5-го періоду наведена в таблиці 14.6.

Таблиця 14.6. Електронна конфігурація елементів 5-го періоду

период	Элемент	электрон. конфиг.			Основ- ный стан	Vi eB	
		кон- фиг. Kr	N	O			
			4d	5s			5p
5	37 Rb рубидій			5s ¹		² S _{1/2}	
	38 Sr стронцій			5s ²		¹ S ₀	4,16
	39 Y ітрій		4d ¹	5s ²		² D _{3/2}	5,67
	40 Zr цирконій		4d ²	5s ²		³ F ₂	6,5
	41 Nb ніобій		4d ⁴	5s ¹		⁶ D _{1/2}	
	42 Mo молібден		4d ⁵	5s ¹		⁷ S ₃	7,65
	43 Tc технецій		4d ⁵	5s ²		⁶ S _{5/2}	
	44 Ru рутеній		4d ⁷	5s ¹		⁵ F ₅	7,7
	45 Rh родій		4d ⁷	5s ²		⁴ F _{9/2}	7,7
	46 Pd паладій		4d ¹⁰			¹ S ₀	8,5
	47 Ag срібло		4d ¹⁰	5s ¹		² S _{1/2}	7,54
	48 Cd кадмій		4d ¹⁰	5s ²		¹ S ₀	8,95
	49 In індій		4d ¹⁰	5s ²	5p ¹	² P _{1/2}	5,76
	50 Sn олово		4d ¹⁰	5s ²	5p ²	³ P ₀	7,37
	51 Sb сурма(стибій)		4d ¹⁰	5s ²	5p ³	⁴ S _{1/2}	8,5
	52 Te телур		4d ¹⁰	5s ²	5p ⁴	³ P ₂	
	53 I йод		4d ¹⁰	5s ²	5p ⁵	² P _{3/2}	10,44
	54 Xe ксенон		4d ¹⁰	5s ²	5p ⁶	¹ S ₀	12,08

Після ксенону починається **6-й період**. Він починається з 55 елемента лужного металу цезію. В цезії починає заповнюватись S-шар із квантовим числом n =6. Потім іде лужноземельний елемент Ba (Z=56), у якому заповнюється оболонка 6s². Після цього починає, так як і в 5-му періоді заповнюватись незаповнена 4d оболонка, на якій може бути 10 електронів. Проте, починаючи з Z=58 енергетично вигідніше займати незаповнену 4f оболонку, на якій може розміститись 14 електронів. Таким чином, утворюються елементи, що отримали назву *лантанідів*. Лише після заповнення 4f оболонки продовжує заповнюватись оболонка 5d, після заповнення якої, починаючи з Z=81

(талій), заповнюється 6p - оболонка. З 87 елементу починає заповнюватись R-шар з квантовим числом $n=7$ (таблиця 14.8). **Починається 7-й період** системи елементів. Спочатку заповнюються стани $7s^1$ і $7s^2$. При цьому утворюються елементи лужний метал францій і лужноземельний метал радій. З $Z=89$ починає заповнюватись $6d^1$ оболонка, а з торію ($Z=90$), іде заповнення 5f оболонки, і утворюється група з 14 елементів, що отримала назву **актинідів ($Z=90 - 103$)**.

Таблиця 14.7. Електронна конфігурація елементів 6-го періоду								
період	Елемент		електрон. конфіг.				основний стан	V_i еВ
				N	O	P		
			He +	4f	5d	6s	6p	
6	55	Cs				6s¹		
	56	Ba				6s²		
	57	La			5d¹	6s ²		
	58	Ce		4f²		6s ²		
	59	Pr		4f³		6s ²		
	60	Nd		4f⁴		6s ²		
	61	Pm		4f⁵		6s ²		
	62	Sm		4f⁶		6s ²		
	63	Eu		4f⁷		6s ²		
	64	Gd		4f⁷	5d¹	6s ²		
	65	Tb		4f⁸	5d¹			
	66	Dy		4f¹⁰		6s ²		
	67	Ho		4f¹¹		6s ²		
	68	Er		4f¹²		6s ²		
	69	Tm		4f¹³		6s ²		
	70	Yb		4f¹⁴		6s ²		
	71	Lu		4f ¹⁴	5d¹	6s ²		
	72	Hf		4f ¹⁴	5d²	6s ²		
	73	Ta		4f ¹⁴	5d³	6s ²		
	74	W		4f ¹⁴	5d⁴	6s ²		
	75	Re		4f ¹⁴	5d⁵	6s ²		
	76	Os		4f ¹⁴	5d⁷	6s ¹		
	77	Ir		4f ¹⁴	5d⁷	6s ²		
	78	Pt		4f ¹⁴	5d⁹	6s ²		
	79	Au		4f ¹⁴	5d¹⁰	6s ¹		
	80	Hg		4f ¹⁴	5d¹⁰	6s ²		
	81	Tl		4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p¹	

	82	Pb		4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p²		
	83	Bi		4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p³		
	84	Po		4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p⁴		
	85	At		4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p⁵		
	86	Rn		4f ¹⁴	5d¹⁰	6s ²	6p⁶		
Таблиця 14.8. Електронна конфігурація елементів 7-го періоду									
період	Елемент		електронна конфігурація конфігурація Xe +					V_i eB	
7	87	Fr	7s¹						
	88	Ra	7s²						
	89	Ac	7s ² 6d¹						
	90	Th	7s ² 6d²						
	91	Pa	7s ² 6d¹5f²						
	92	U	7s ² 6d¹5f³						
	93	Np	7s ² 6d¹5f⁴						
	94	Pu	7s²5f⁶						
	95	Am	7s²5f⁷						
	96	Cm	7s ² 5f⁷6d¹						
	97	Bk	7s ² 5f⁸6d¹						
	98	Cf	7s ² 5f¹⁰						
	99	Es	7s ² 5f¹¹						
	100	Fm	7s ² 5f¹²						
	101	Md	7s ² 5f¹³						
	102	No	7s ² 5f¹⁴						
	103	Lr	7s ² 5f¹⁴6d¹						
	104	Ku	7s ² 5f¹⁴6d²						
	105	Ns	7s ² 5f¹⁴6d³						
	106								

Ця група елементів аналогічна за своїми властивостями групі елементів, у якій заповнюються 4f оболонка, і які називаються **лантаноїдами**. Після 105 елемента стійких елементів у природі не існує. Неможливість стабільного існування важких елементів пояснюється тим, що сили кулонівського відштовхування протонів в атомному ядрі не можуть бути врівноважені ядерними силами притягіння і ядро стає нестійким. Перевага сил кулонівського відштовхування протонів у ядрі над силами між нуклонами ядра обумовлюється дальнодіючим характером кулонівських сил.

У таблиці 14.9 зведені дані про кількість електронів, що заповнюють різні шари й оболонки. Стрілками вказана послідовність заповнення оболонок з урахуванням «відцентрової» енергії.

Розгляд заповнення електронних оболонок показує, що він відбувається дуже закономірно. В кожній **підгрупі періодичної системи знаходяться елементи з однаковою кількістю електронів на зовнішній оболонці**. Вони мають однаковий стан і подібні властивості, що, наприклад, ілюструє таблиця 14.10.

Таблиця 14.10. Електронні конфігурації у підгрупах									
	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6	
2	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$	$1 s^1$
3	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$	$2s^22p^6$
4	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	-	-	-	-	-	-	$3s^23p^6$
	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{36}\text{Kr}$	$3d^{10}$
5	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$	-	-	-	-	-	-	$4s^24p^6$
	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{51}\text{In}$	${}_{52}\text{Sn}$	${}_{53}\text{Sb}$	${}_{54}\text{Te}$	${}_{55}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$	$3d^{10}$
6	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$	-	-	-	-	-	-	$5s^25p^6$
	${}_{79}\text{Au}$	${}_{80}\text{Hg}$	${}_{81}\text{Tl}$	${}_{82}\text{Pb}$	${}_{83}\text{Bi}$	${}_{84}\text{Po}$	${}_{85}\text{At}$	${}_{86}\text{Rn}$	$4f^{14}5d^{10}$
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	

Таблиця 14.9. Послідовність заповнення атомних оболонок

оболонка	шар	n	ℓ	s	p	d	f	q	Z
				0	1	2	3	4	$2n^2$
K	1	1	0	2					2
L	2	2	0	2	6				8
M	3	3	0	2	6	10			18
N	4	4	0	2	6	10	14		32
O	5	5	0	2	6	10	14	18	50
P	6	6	0	2	6	10	14		72

Спостерігається чергування мультиплетності зі зміною Z від парної до не парної і має місце подібність властивостей однократно іонізованого атома з атомом, що має атомний номер на одиницю менший ($Z-1$). Наприклад, **перша група** - група водню має один слабо зв'язаний електрон на **ns** оболонці, а під нею знаходиться **np⁶** - заповнена симетрична сильно зв'язана оболонка. Ця група елементів має однакові властивості, а саме: дублетні терми, одновалентність по відношенню до водню, водневоподібні спектри тощо.

До **другої групи** належать Be і лужноземельні метали Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Вони мають заповнену **np⁶** оболонку й два електрони на периферійній **ns²** оболонці. Вони мають синглетні терми, двохвалентні і подібні за своїми хімічними та спектральними властивостями. Цей розгляд елементів по групах можна було б і продовжити, розглядаючи групи бора (III), вуглецю (IV), азоту (V), кисню (VI), фтору (VI), інертних газів (VII) тощо. Можна дійти до висновку, що елементи однієї групи мають однакову будову периферійної електронної оболонки й однакові властивості.

Таблиця 14.11. Електронна конфігурація підгрупи скандію.			
	елемент	Ел. конфігурація	Основний стан
4	₂₁Sc	Ar+ 3d¹4s²	²D_{3/2}
5	₃₉Y	Ar+ 4d¹5s²	²D_{3/2}
6	₅₆La	Ar+ 5d¹6s²	²D_{3/2}
7	₈₉Ac	Ar+ 6d¹7s²	²D_{3/2}

Треба також звернути увагу ще й на те, що в деяких групах є **підгрупи, в** яких більш глибока оболонка 3d або 4d заповнена. Наприклад, у першій групі є підгрупа металів Cu, Ag, Au, у другій групі є підгрупа, в яку входять Zn, Cd, Hg, у третій групі є підгрупа, в яку входять Sc, Y, La, Ac (таблиця 14.11), тощо. Елементи кожної підгрупи мають однакові властивості й мають подібну будову своїх периферійних електронних оболонок. Таким чином, можна дійти до висновку, що **періодичний закон Д.І. Менделєєва відображає періодичність у заповненні електронних оболонок**. Атоми з подібною будовою (конфігурацією) електронних оболонок мають подібні властивості. У подальшому буде також показано, що будова найбільш глибоких K, L, M шарів у всіх елементів подібна й тому вони мають подібні рентгенівські спектри. Усе це свідчить, що квантова механіка задовільно пояснює всі закономірності періодичної системи Менделєєва.

14.3. Недоліки квантової моделі періодичної системи елементів

Крім розглянутої дуже наближеної моделі періодичної системи елементів, яка заснована на одноелектронному наближенні, існують і інші, більш складні моделі [8]. Наприклад, моделі, у яких замість усередненого потенціалу $U(\vec{r})$ використовується ефективний поте-

нціал $U_{ef}(\vec{r}) = -U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$, що враховує також «відцентровий

внесок», або використовує потенціал Томаса-Фермі тощо. Проте ці більш складні моделі також не позбавлені **недоліків**:

- в існуючій теорії періодичної системи використовуються стани окремих електронів електронних оболонок, а не стани електронних оболонок у цілому, що є досить грубим наближенням;
- електрон на оболонці характеризується орбітальним квантовим числом ℓ . Це припускає збереження орбітального моменту кількості руху для кожного електрону. Проте, закон збереження кількості руху справедливий лише для частинок, що рухаються в центральносиметричному силовому полі, і не має місця в інших випадках. Проте, поле складного атома, що створюється атомним ядром і електронами, не має сферичної симетрії. До рівняння Шредінгера повинна входити не усереднена потенціальна енергія точкового заряду, а потенціальна енергія, котра є функцією всіх координат електронів атома.

14.4. Прикінцеві зауваження

Існуючі уявлення про будову атома дозволяють, використовуючи принцип Паулі та принцип мінімізації енергії, визначити електронну конфігурацію атомів. Повністю заповненням оболонок відповідають нульові орбітальний і спіновий моменти, внаслідок чого їх можна не враховувати при визначенні термів. Вони також відіграють незначну роль при визначенні хімічних і інших властивостей елементів.

Починаючи з $Z > 20$, починає відігравати більш значну роль відцентрова енергія, урахування якої дозволяє в першому наближенні пояснити деталі електронної конфігурації всіх елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва. Усе це дозволяє дійти до висновку, що періодичний закон властивостей елементів відображає періодичність у заповненні електронних оболонок атомів. Подібність властивостей

елементів зв'язана з однаковою кількістю електронів на зовнішній валентній оболонці їхніх атомів.

Кількісна теорія атома потребує подальшого вдосконалення моделі, у якій необхідно більш точно врахувати особливості просторового розподілу потенціалу $U_{ef}(\vec{r}) = -U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$ важких атомів.

14.5. Контрольні запитання та вправи

1. Яку кількість елементів могли б утворити атоми, що мають електрони із квантовими числами до $n=6$?
2. Чому енергії іонізації елементів з атомними номерами від 20 до 29 дуже близькі один до одного, а в інших послідовностях елементів спостерігаються більш значні зміни енергії іонізації?
3. Раніше було помічено, що атомні номери атомів інертних газів визначаються за такою схемою: $Z(\text{He})=2(1^2)=2$; $Z(\text{Ne})=2(1^2+2^2)=8$; $Z(\text{Ar})=2(1^2+2^2+3^2)=18$; $Z(\text{Kr})=2(1^2+2^2+3^2+4^2)=36$; $Z(\text{Xe})=2(1^2+2^2+3^2+4^2+5^2)=54$; $Z(\text{Rn})=2(1^2+2^2+3^2+4^2+5^2+6^2)=86$. Поясніть походження цієї схеми.
4. Чому третій період має лише 8, а не 18 елементів?
5. Чим відрізняються елементи, що знаходяться в одній групі, але в різних підгрупах?
6. Які загальні риси електронних конфігурацій мають лантаноїди й актиноїди?
7. Чим пояснюється періодичність будови й властивостей елементів?
8. Яка роль орбітального руху в моделі будови періодичної системи елементів?
9. У чому нестійкість важких елементів?
10. Назвіть основні недоліки квантомеханічної моделі періодичної системи елементів.
11. Чи мають загальні риси глибокі енергетичні рівні атомів з різними атомними номерами?
12. Які особливості електронної конфігурації лантаноїдів та актиноїдів?

Тестові завдання

1. ДАЙТЕ ВИЗНАЧЕННЯ, ЩО ТАКЕ: А) ЕЛЕКТРОННА КОНФІГУРАЦІЯ, Б) ЕЛЕКТРОННИЙ ШАР, В) ЕЛЕКТРОННА ОБОЛОНКА, Г) ЕЛЕКТРОННИЙ СТАН.

- 1) стан атома з певною енергією та хвильовою функцією;
- 2) стан атома з конкретними значеннями квантових чисел: головного та орбітального;
- 3) розподіл електронів за їх електронними оболонками;
- 4) стан атома з конкретним значеннями квантових чисел при врахуванні спин-орбітальної взаємодії;
- 5) стан атома при певному головному квантовому числі;
- 6) стан атома з конкретними значеннями чотирьох основних квантових чисел;
- 7) стан атома з певною енергією.

2. ЩО ВИЗНАЧАЄ НОМЕР ГРУПИ В ПЕРІОДИЧНІЙ ТАБЛИЦІ МЕНДЕЛЄЄВА?

- 1) вищу валентність атома;
- 2) число неспарених електронів на останній оболонці;
- 3) загальне число електронів на останній оболонці;
- 4) число електронів в атомі;
- 5) вказує головне квантове число останнього електронного шару.

3. ЯКИМ КВАНТОВИМ ЧИСЛОМ ВИЗНАЧАЄТЬСЯ ЧИСЛО ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ПЕРІОДАХ ПРИ НЕВЕЛИКИХ ЗНАЧЕННЯХ ЗАРЯДУ ЯДРА?

- 1) головним;
- 2) орбітальним;
- 3) спіновим;
- 4) магнітним орбітальним;
- 5) магнітним спіновим.

4. У АТОМА ЗАПОВНЕНІ K, L, M ШАРИ ТА ОБОЛОНКА $4s$. ЯКИЙ ЦЕ АТОМ?

- 1) Мідь ($Z = 29$);
- 2) Титан ($Z = 22$);
- 3) Цинк ($Z = 30$);
- 4) Кальцій ($Z = 20$).

5. ВІД ЯКОГО КВАНТОВОГО ЧИСЛА ЗАЛЕЖИТЬ ВАЛЕНТНІСТЬ АТОМА?

- 1) головного;
- 2) орбітального;
- 3) спінового;
- 4) магнітного спінового числа;
- 5) внутрішнього квантового числа.

6. ЕЛЕМЕНТИ ТРЕТЬОЇ ГРУПИ МАЮТЬ ЕЛЕКТРОННУ КОНФІГУРАЦІЮ $s^2 p$ В НОРМАЛЬНОМУ СТАНІ ТА ПРИ НЕВЕЛИКІЙ ЕНЕРГІЇ ЗБУДЖЕННЯ sp^2 . ЯКА ВАЛЕНТНІСТЬ ЦИХ АТОМІВ?

- 1) 1;
- 2) 2;
- 3) 3.

7. ЯКА МАКСИМАЛЬНА КІЛЬКІСТЬ ЕЛЕКТРОНІВ МОЖЕ ЗНАХОДИТИСЬ НА d ТА f ОБОЛОНЦІ?

- 1) 10;
- 2) 8;
- 3) 14.

8. ЯКА ПОСЛІДОВНІСТЬ ЗАПОВНЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК?

Насамперед заповнюється оболонка, для якої:

- 1) найменша сума квантових чисел: головного і орбітального;
- 2) менше головне число і більше орбітальне;
- 3) більше головне число і менше орбітальне;
- 4) при рівності сум головного і орбітального квантових чисел для різних оболонок ті, для яких менше головне число;
- 5) визначається принципом Паулі та принципом мінімуму енергії.

9. З ЯКОГО ХІМІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА ПОЧИНАЄТЬСЯ ЗАПОВНЕННЯ R ШАРУ?

- 1) Золото;
- 2) Цезій;
- 3) Францій.

10. ЧОМУ В ГРУПІ АКТИНІДІВ ТА ЛАНТАНІДІВ ЗНАХОДИТЬСЯ ПО 14 ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ?

- 1) оскільки заповнюються s, d, f оболонки;
- 2) оскільки заповнюється тільки f оболонка;
- 3) оскільки частково заповнюються d та f оболонки.

11. ЯКА ПРИЧИНА ПОРУШЕННЯ ПОСЛІДОВНОСТІ ЗАПОВНЕННЯ ОБОЛОНОК?

- 1) вплив сил кулонівського відштовхування протонів;
- 2) вплив сил кулонівського відштовхування електронів;
- 3) спин орбітальна взаємодія електронів;
- 4) вплив орбітального руху електронів.

12. ЧИМ ВІДРІЗНЯЮТЬСЯ ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ В ОДНІЙ ГРУПІ, АЛЕ В РІЗНИХ ПІДГРУПАХ?

- 1) головним квантовим числом незаповненої оболонки;
- 2) орбітальним квантовим числом незаповненої оболонки;
- 3) електронною конфігурацією;
- 4) плетністю термів;
- 5) валентністю.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов. - М.: Высш. шк. - 1989. - 489с. (§54, 55, 56).
2. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Голов. из-во, -1984, -271с. (§6.1 - 6.2).
3. Шпольский Э.В. Атомная физика Том II. - М.: Из-во «Наука». - 1974, -575с. (§90, 91, 92, 93).
4. Гайда Р.П. Атомна фізика. Львів. -1965. - 356с. (§50).
5. Контдратьев В.Н. Структура и спектры молекул. Гос. Издат. Физ.-мат. Лит. М.: 1959. -524с. (§19,20, 21, 22).

6. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. Гос. Издат. Физ.-мат. Лит. М.Л.: 1963. - 640с (§49...59).
7. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. Пособие, часть 1, Атомная физика. М.: - Наука, Гл.ред. физ. Мат. Лит. - 1986. -416. (§47).
8. Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Теорія атома: Строение электронных оболочек. – М.: Наука, Гл. Ред.. физ. Мат. Лит., 1986. – 328 с.

Глава 15. РЕНТГЕНІВСЬКІ ПРОМЕНІ

*«Великим досягненням людського генія
являється те, що людина може від-
крити явища, які вона не може уяви-
ти».*

Л. Ландау

15.1. Характеристичний спектр рентгенівських променів. 15.2. Спектри поглинання рентгенівських променів. 15.3. Оже-ефект. 15.4. Висновки. 15.5. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.



РЕНТГЕН ВІЛЬГЕЛЬМ КОНРАД (1845-1923)

Німецький фізик.

Три роки Рентген вивчав машинобудування, виявивши особливий інтерес до прикладної математики і технічної фізики. В 1869 одержав за статті по теорії газів ступінь доктора філософії. У 1875 здав іспити на право викладати фізику і математику і став професором Вищої сільськогосподарської школи в Гоенгеймі. У 1894 став ректором Вюрцбургського університету. В цьому університеті 8 листопада 1895 зробив відкриття, яке принесло йому всесвітню відомість. Досліджуючи електричні розряди в скляних вакуумних трубках, він помітив дивне світіння кристалів, які лежали на столі. Паперова ширма, покрита платиносинеродистим барієм, світилася блідо-зеленим світлом. У ході подальших дослідів з «невидимими променями» Рентген знайшов інші загадкові явища: фотоплівки, упаковані у світлонепроникний папір, після прояву виявилися засвіченими. Предмети, поміщені між трубкою і ширмою (книга, шматок алюмінію, важки в дерев'яній шухляді), пронизувалися променями в більшому чи меншому ступені. Але самий хвилюючий момент наступив, коли Рентген побачив кістки своєї руки, яку він тримав між розрядним апаратом і світловим екраном. Протягом майже двох місяців Рентген на самоті працював у лабораторії над вивченням властивостей нових променів: їхнім відбиттям, поглинанням, здатністю іонізувати повітря. 28 грудня 1895 він виступив з першим повідомленням про своє відкриття перед Вюрцбургським фізико-медичним товариством. Відкриття Рентгена відразу залучило до себе увагу: брошура з його доповіддю за кілька днів була видана п'ять разів і переведена на англійську, французьку, італійську та російську мови. В 1896 цій роботі було присвячено більше ніж 50 публікацій. Вчений відкинув пропозицію Берлінського електричного товариства передати йому за велику суму право на використання його винаходу. Рентген вважав, що його відкриття повинно стати надбанням усього суспільства. Природа таємничих променів була пояснена лише в 1912 фізиками Лауе і Кніппінгом.

Лауреат Нобелівської премії 1901 р. з фізики «у знак визнання надзвичайно важливих заслуг перед наукою, а саме за відкриття X-променів, названих згодом його ім'ям».

15.1. Характеристичний спектр рентгенівських променів

Збільшення різниці потенціалів, що прискорює електрони, до значень більших за критичне ($V > V_{кр}$), призводить до появи на тлі суцільного спектра окремих монохроматичних ліній рентгенівських променів. Ці монохроматичні лінії називаються лініями характеристичного спектра рентгенівських променів. Характеристичний спектр рентгенівських променів наведено на рис. 15.1. для декількох потенціалів на антикатоді, що прискорюють електрони: $V_1 < V_{кр}$; $V_{2,3} > V_{кр}$.

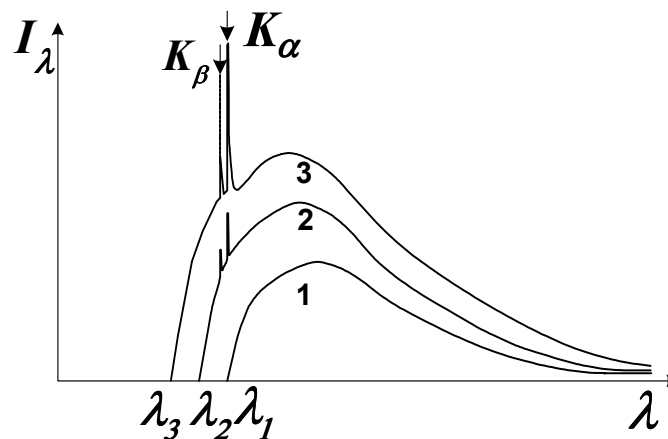


Рис. 15.1. Спектр рентгенівських променів при різних напругах на антикатоді : $V_1 < V_2 < V_3 < V_4$.

Він має такі властивості:

1. кожній речовині антикатада притаманний характеристичний спектр рентгенівських променів, який залежить від атомів, що входять до її складу;;
2. характеристичний спектр складається з окремих спектральних ліній, які можна розбити на серії, що отримали назви K-, L-, M - серій відповідно. Лінії K- і L- серій мають найкоротші довжини хвиль. У елементів з $Z < 10$ з'являються лінії тільки K-серії й лише при $Z > 10$ спостерігаються лінії M- серій з більшими довжинами хвиль. Кількість ліній значно менша ніж в оптичному діапазоні

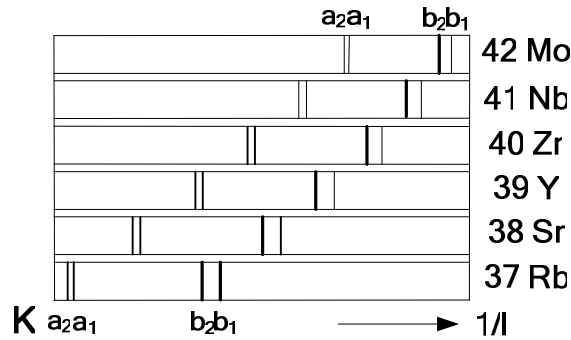


Рис. 15.2. К – серія для речовин з різними Z

- кожна речовина має декілька критичних потенціалів $V_{кр1}, V_{кр2}, V_{кр3}, \dots$, і чим більше атомний номер речовини антикатада, тим більше критичних потенціалів має характеристичний спектр;
- при $V_{кр2} > V > V_{кр1}$ виникає лише одна найбільш довгохвильова серія характеристичних ліній спектра, при $V > V_{кр2}$ - дві серії і т.д.;
- інтенсивність ліній характеристичного спектра зростає зі збільшенням напруги прискорення V за степеневому закону $I_{\nu} = C(V - V_{кр})^n$, де C – розмірний коефіцієнт, а $1 < n < 2$;
- характеристичний спектр відносно простий та одноманітний (рис.15.1 та 15.2). Спектральні лінії однієї й тієї серії зсуваються в бік менших λ зі зростанням Z , згідно закону Мозелі (рис.15.4), $\sqrt{V^*} = \sqrt{1/\lambda} = C_i(Z - a_i)$, де C_i та a_i - стала екранування атомного ядра. Для К-серії, наприклад, $a_i = 1$, а для L-серії $a_i > 1$;
- довжини хвиль ліній характеристичного спектра рентгенівських променів не залежать від того, чи виготовлений антикатод із простої речовини з $Z = \text{Const}$, чи зі сплаву або сполуки;
- за виключенням К-серії, лінії всіх останніх серій характеристичного спектра поділяються на підсерії: L - на три, M - на п'ять, N - на сім підсерій, що свідчить про мультиплетний характер рентгенівських термів.

Усі ці властивості дозволяють дійти до висновку, що характеристичний спектр рентгенівських променів виникає при збудженні електронів глибоких оболонок атома, будова яких однакова в атомах із різними атомними номерами Z і не змінюється при хімічних реак-

цях і утворенні сплавів. Збудження рентгенівських променів можна розбити на дві стадії.

На першій стадії збудження рентгенівських променів електрони або інші елементарні частинки передають свою енергію електронам, що знаходяться на K-, L-, M-, атомних шарах, внаслідок чого на них утворюються вакансії (дірки) (рис.15.3). Це означає, що чим складніший атом (чим більше його Z), тим більше в ньому заповнених шарів, і тим більше він має критичних потенціалів V_K, V_L, V_M, \dots – потенціалів збудження вакансій.

Другою стадією утворення характеристичних спектрів рентгенівських променів є перехід електронів атома з периферичних електронних оболонок на вакансію глибинної електронної оболонки K-, L-, M- атомних шарів (рис.15.3) із випромінюванням квантів електромагнітних хвиль, що формують відповідні спектральні лінії K-, L-, M- серій характеристичного рентгенівського спектра. При цьому електрон, що переходить із периферичної оболонки на глибинний шар з вакансією, рухається в кулонівському полі екранованого ядра з

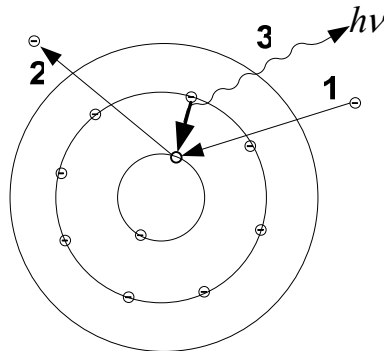


Рис. 15.3. Схема збудження K-лінії: 1 – електрон збуджує вакансію, 2- вилітає електрон, 3- вакансія в K-шарі заповнюється електроном із L- шару з емісією кванта $h\nu$.

$Z_{ef} = Z - a$. Згідно закону Пуассона, електричне поле в даній точці створюють лише ті заряди, які знаходяться у внутрішній частині об'єму, на поверхні якого розташована ця точка. Тому на електрон, що переходить із периферичної оболонки на глибинну з вакансією (діркою), діє електричне поле заряду, локалізованого між ядром та електронною оболонкою, на яку переходить електрон. Наприклад, якщо розглядати вакансію на K-шарі, то ефективний заряд ядра буде визначатись $+e(Z - 1)$, бо на K-шарі є ще один електрон, що екранує ядро. Тому в полі цього екранованого ядра з $Z_{ef} = Z - 1$ буде спостері-

гатись одноелектронний перехід. Цей перехід майже еквівалентний електронному переходу в одноелектронному атомі з $Z_{\text{ef}} = Z - a_i$, для якого можна використовувати узагальнену формулу Бальмера.

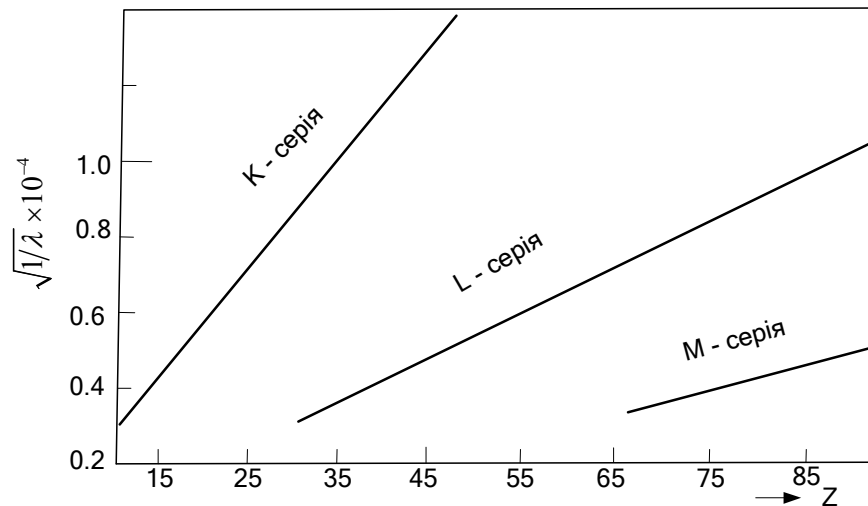


Рис. 15.4. Залежність довжин хвиль ліній 3-х серій від атомного номера.

$$\nu^* = RZ_{\text{ef}}^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\sqrt{\nu^*} = \sqrt{R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)} (Z - a)$$

(15.1)

і тому виконується закон Мозлі (рис.15.4).

Величина a називається *сталюю екранування*. Вона слабко залежить від атомного номера Z в межах однієї серії. В таблиці 15.1 наведені значення a для К- і L-серій.

Таблиця 15.1.			
лінія	a	n_1	n_2
K_{α}	1	1	2
K_{β}	1	1	3
L_{α}	7,5	2	3



МОЗЛІ ГЕНРІ ГВІН ДЖЕФРІС (1887-1915)

Англійський фізик.

Вчився в Ітоні та Трінті-коледжі Оксфордського університету. У 1910-1914 працював у лабораторії Резерфорда в Манчестерському університеті, потім в Оксфордському університеті. У 1913 встановив залежність між частотою спектральних ліній характеристичного рентгенівського випромінювання й атомним номером випромінюючого елемента. Відповідно до закону Мозлі, «квадратний корінь з частоти відповідних ліній у рентгенівських спектрах різних елементів збільшується при переході від даного елемента до наступного на ту саму величину». Це відкриття мало велике значення для встановлення фізичного змісту періодичної системи елементів й атомного номера. У 1914 Мозлі опублікував роботу, у якій зробив висновок, що між елементами алюмінієм і золотом у періодичній таблиці повинні знаходитися три (як виявилось пізніше, чотири) елементи.

Видно, що величина a збільшується для серій зі збільшенням квантового числа n . Більш точні вимірювання показали, що закон Мозлі наближений, бо спостерігаються відхилення від лінійної залежності $\nu^{1/2} \sim Z$, але для K - і L - серій відхилення від лінійної залежності незначні.

Розглянемо тепер **схему енергетичних рівнів для рентгенівських** переходів. На перший погляд здається, що енергетичний рівень шару з електронною вакансією повинен бути дуже широким, бо $\Delta E > \hbar/\tau \sim \hbar A_{if}$, де A_{if} – коефіцієнт спонтанного випромінювання Ейнштейна пропорційний $\omega^3 \propto \lambda^{-3}$. Але, згідно (12.6) і (12.14), він залежить від квадрата матричного елемента потенціалу електронної взаємодії $\left(|U_{if}|^2 \propto |e r_{if}|^2 \right)$, який внаслідок відносно слабкої електронної взаємодії дуже малий. Тому τ - середній час перебування атома у збудженому стані (середній час життя вакансії) досить значний, що обмежує розширення енергетичного рівня. Таким чином, стан атома з вакансією на глибокому шарі можна наближено розглядати як дискретний рівень «квазістаціонарного» стану, який називається рентгенівським термом [6]. Назви рентгенівських термів збігаються з назвою шару, на якому утворюється вакансія.

На відміну від оптичної системи термів, у рентгенівському діапазоні прийнято будувати *обернену систему термів*, тобто терм K -шару має найбільшу енергію (рис.15.5). Причина цього лежить в різниці механізму виникнення оптичних і рентгенівських спектрів. Оптичні спектри виникають при збудженні валентного електрона зі стану з найбільшою енергією зв'язку та найменшим головним кван-

товим числом до стану з меншим значенням енергії зв'язку і більшим квантовим числом. Тому на енергетичній діаграмі для оптичних спектрів терми вказуються знизу вверху зі збільшенням головного квантового числа, враховуючи, що енергія зв'язку має від'ємне значення. У випадку рентгенівських спектрів збудження атома виникає внаслідок звільнення електрона з того чи іншого шару. Перехід електрона, наприклад, з L- шару до K- шару супроводжується випромінюванням фотона, енергія якого дорівнює різниці енергії зв'язку на K- і L-шарі. Оскільки енергія зв'язку електрона в K- шарі більше чим на L-шарі, тому терм K- шару малюється вище ніж терм L- шару.

На рис.15.5 наведена схема рентгенівських термів і переходів між ними. Розглянемо, як будується схема рентгенівських термів. Якщо на K- шарі залишається один електрон, то стан атома має електронну конфігурацію $1s^1 2s^2 2p^6 \dots$. Це відповідає терму $1^2S_{1/2}$. При іонізації L- шара можливі такі електронні конфігурації: $1s^2 2s^1 2p^6 \dots$, $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 \dots$. Згідно векторної моделі атома таким електронним конфігураціям відповідають наступні терми: $2^2S_{1/2}$; $2^2P_{1/2}$; $2^2P_{3/2}$. При іонізації M-шара можливі такі електронні конфігурації: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 \dots$; $1s^2 2s^2 2p^6 3p^5 3d^{10} \dots$; $1s^2 2s^2 2p^6 3p^5 3d^9 \dots$. Згідно векторної моделі атома цим електронним конфігураціям відповідають наступні терми: $3^2S_{1/2}$; $3^2P_{1/2}$; $3^2P_{3/2}$; $3D_{3/2}$; $3D_{5/2}$. Як видно з малюнка, K-терм синглетний, L-терм потрійний (L_I , L_{II} , L_{III}), M-терм складається їх 5 термів (M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} , M_V), N-терм із 7 термів. Мультиплетність рентгенівських термів впливає на відповідну мультиплетність критичних потенціалів, які також матимуть "тонку структуру", а також на мультиплетність спектральних ліній.

Для того, щоб отримати рентгенівські спектральні серії, необхідно використати правила відбору при дипольних переходах

$$\begin{aligned}\Delta L &= \pm 1. \\ \Delta J &= 0; \pm 1.\end{aligned}\quad (15.4)$$

Ми бачимо, що, хоча через **спін-орбітальну та електро-статичну взаємодії рентгенівські терми мультиплетні**. Спектральні рентгенівські лінії K-серії дублетні, L-серія складається з 7 компонент і розбивається на окремі підсерії. L_I і L_{II} - підсерії дублетні, а лінії L_{III} - підсерії триплетні.

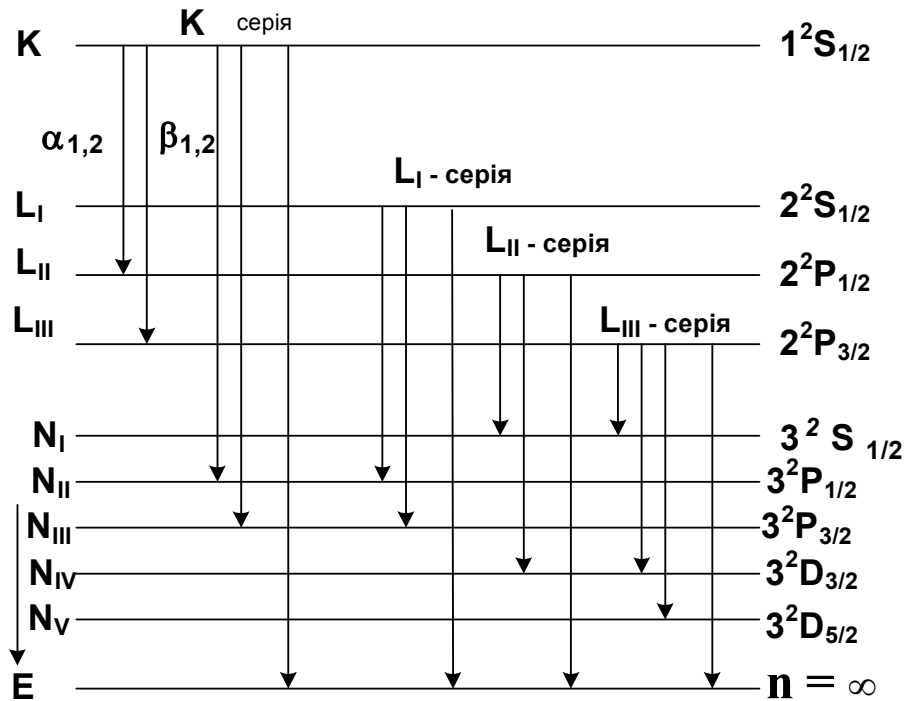


Рис. 15.5. Схема рентгенівських термів і переходів між ними.

15.2. Спектри поглинання рентгенівських променів

Проходячи крізь шар речовини, рентгенівські промені розсіюються та поглинаються. У лінійному наближенні зменшення інтенсивності рентгенівських променів описується експоненціальним законом

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (15.5)$$

де μ - лінійний коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів

$$\mu = \sigma + \tau, \quad (15.6)$$

де σ та τ - лінійні коефіцієнти ослаблення рентгенівських променів за рахунок розсіювання (σ) та поглинання (τ) відповідно. Крім лінійних σ та τ використовуються також масові σ_m та τ_m , а також атомні σ_a та τ_a

$$\begin{aligned}\mu_a &= \mu_m \frac{A}{N_A} = \frac{\mu A}{\rho N_A} \quad [\text{см}^2] \\ \sigma_a &= \sigma_m \frac{A}{N_A} = \frac{\sigma A}{\rho N_A} \quad [\text{см}^2]\end{aligned}\quad (15.7)$$

де A - атомна вага, N_A - число Авагадро, ρ - густина речовини.

Атомні σ_a та μ_a зручно використовувати для визначення μ_a складних речовин. Наприклад, для сполуки B_nC_m

$$\mu_{B_nC_m} = \frac{\mu_B A_\Sigma}{\rho n N_A} + \frac{\mu_C A_\Sigma}{\rho m N_A}, \quad (15.8)$$

де A_Σ - атомна вага сполуки $A_\Sigma = nA_m + mA_n$, а A_m і A_n - атомні ваги окремих компонент сполуки. Рентгенівські промені поглинаються атомами речовини незалежно один від одного. Ослаблення рентгенівських променів після їхнього проходження крізь шар речовини товщиною L , що складається з молекул B_nC_m , визначається добутком ослаблень від взаємодії з атомами типу B і C

$$I = I_0 \exp\{-\mu_B A_\Sigma L / \rho N_A n\} \exp\{-\mu_C A_\Sigma L / \rho N_A m\} = I_0 \exp\{-\mu_{B_nC_m} L\}.$$

Коефіцієнти σ_a й τ_a по-різному залежать від довжини хвилі рентгенівських променів, а саме:

$$\begin{aligned}\sigma_a &\neq f(\lambda) \\ \tau_a &= KZ^4 \lambda^3\end{aligned}\quad (15.9)$$

де K - стала, Z - атомний номер. Ця залежність чітко виповнюється далеко від країв смуги поглинання. **Смугою поглинання** називається ділянка довжин хвиль, у якій має місце кубічний закон зміни коефіцієнта поглинання (15.9). На краях смуги поглинання τ_a стрибкоподібно змінюється, як це видно на рис.15.6.

Незалежність σ від довжини хвилі рентгенівських променів та кубічна залежність τ від λ дозволяє розділити їх одну від іншої далеко від країв поглинання, коли $\lambda_K < \lambda < \lambda_L$, $\lambda_L < \lambda < \lambda_M$, тощо.

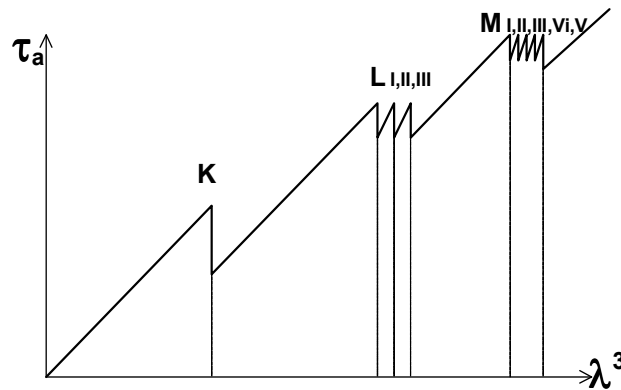


Рис. 15.6. Спектр поглинання рентгенівських променів.

Залежність τ_A від λ або τ_A від ν називається **спектром поглинання рентгенівських променів**.

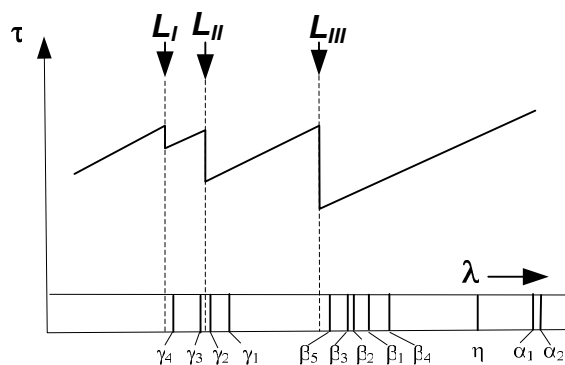


Рис. 15.7. Спектр поглинання біля L-краю.

Спектр поглинання рентгенівських променів $\tau(\nu)$ має такі властивості:

- 1. відсутній ефект обертання ліній спектра**, притаманний оптичним спектрам. Цей ефект зв'язаний з тим, що при поглинанні рентгенівських променів у заповнених шарах атомів утворюється вакансія, яка заповнюється електронами, що переходять на неї з менш глибоких шарів (шарів з меншими n), і випромінюється характеристичний спектр K-, L-, M-, і т.д., або L-, M-, і т.д. залежно від того, на якій оболонці виникла вакансія. Кажуть, що в цьому разі має місце **рентгенівська флуоресценція**;
- 2. край поглинання має тонку структуру** : K-край один стрибок, L-край- 3 стрибки L_I, L_{II}, L_{III} , M-край- 5 стрибків. Кількість можливих стрибків визначається кількістю можливих підтермів

(оболонки) у даному шарі атома. **Причиною тонкої структури спектрів поглинання є спін-орбітальна й електростатична взаємодія, які відповідають за мультиплетність термів;**

3. краї поглинання мають також **тонку протяжну структуру для конденсованих фаз речовини**, що відображає густину енергетичного розподілу вільних електронних станів у цій речовині (рис.15.8), інтенсивність поглинання пропорційна густині вільних станів (1 – 7 на рисю15.8), на які переходять електрони, збуджені квантами, що поглинаються;
4. далеко від країв смуги поглинання має місце кубічна залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі рентгенівських променів, що вбираються, $\tau_A = KZ^4\lambda^3$;
5. поглинання квантів рентгенівських променів, крім флуоресценції, може збуджувати також **рентгенівський фотоефект (емісію фотоелектронів)**. Кінетична енергія фотоелектронів, що емітують, залежить при $h\nu = \text{const}$ від енергії оболонки (eV_i), з якої збуджуються електрони $mv^2/2 = h\nu - e\phi - eV_i$. Ця особливість фотоелектронної емісії використовується в **електронній спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА)**.
6. при поглинанні рентгенівських променів, крім флуоресценції та рентгенівського фотоефекту, може відбуватись автоіонізація або **оже-електронна емісія**. Оже-електронна емісія переважає над флуоресценцією в речовинах із малими атомними номерами Z , тоді як при великих Z переважає рентгенівська флуоресценція.

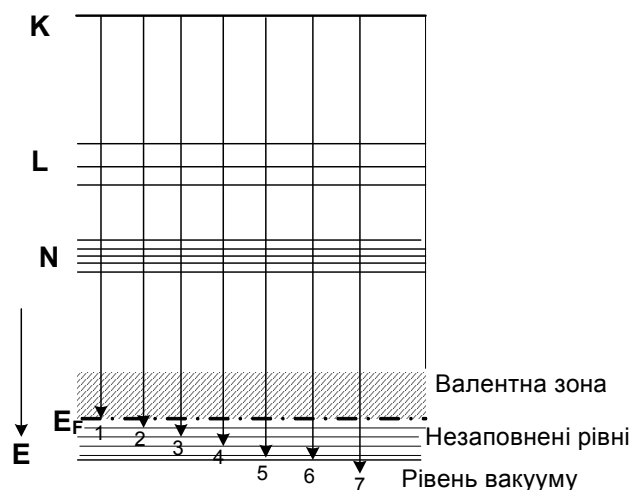


Рис. 15.8. Схема утворення тонкої протяжної структури К-краю спектра поглинання. 1 – 7 незаповнені рівні у валентній зоні.

15.3. Оже-ефект

У 1925 р. Пьер Віктор Оже (P. Auger) - французький фізик вивчав процеси виникнення електронів при поглинанні жорсткого рентгенівського випромінювання атомами криптона. Фотографуючи треки виникаючих електронів у камері Вільсона, Оже звернув увагу, що іноді з однієї точки виходять сліди не одного, а двох електронів. Це явище назвали Оже-ефектом.

В оже-ефекті енергія кванта $h\nu$ поглинається, наприклад, електроном К-шару. У К-шарі виникає електронна вакансія (дірка). Вона заповнюється електроном із верхніх оболонок, наприклад, з L_{II} -оболонки. Енергія, яка при цьому виділяється, дорівнює $E_K - E_{L_{II}}$. Ця енергія може бути передана іншому електрону **без випромінювання** через внутрішні ступені свободи цієї ж або іншої електронної оболонки (рис.15.9), на якій виникає друга вакансія (дірка), й атом стає двічі іонізованим. Якщо при цьому передана без випромінювання енергія достатня для фотоелектронної емісії, то з'явиться оже-електрон із

кінетичною енергією, яка дорівнює $\frac{mv_{ож}^2}{2} = E_K - E_{L_{II}} - e\phi - eV_{iL}$. На-

приклад, якщо $eV_i = E_{L_{II}}$, то $\frac{mv_{ож}^2}{2} = E_K - 2E_{L_{II}} - e\phi$, де ϕ - робота виходу електронів із твердого тіла.

Таким чином, Оже-ефект або автоіонізація є процесом іонізації (емісії електронів) не за допомогою зовнішньої енергії, а за рахунок енергії збудження самого атома, яка передається електрону не через поглинання кванту, а через внутрішні зв'язки системи без випромінювання.

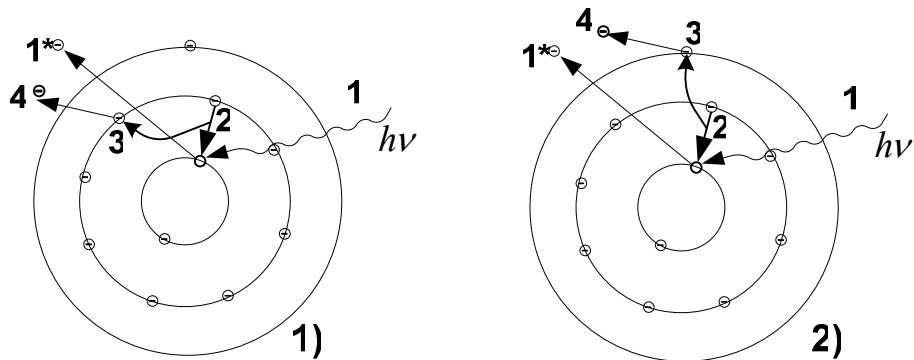


Рис.15.9. Схема збудження оже лінії: 1 – рентгенівський квант збуджує вакансію (і може збудити фотоелектрон 1*), 2- вакансія в К-шарі заповнюється електроном із L- шару, 3 – енергія без емісії кванту передається електрону на тій же (1) або іншій (2) оболонці, 4 – оже-електрон, що емітує.

На відміну від фотоелектронів, енергія яких пропорційна енергії квантів, що їх збуджують, енергія оже-електронів не залежить від $h\nu$ і визначається енергетичною структурою атомів. Кожний атом має свій набір значень $E_K, E_{L_1}, E_{L_2}, \dots, eV_i$, тому він також матиме свій характерний набір кінетичних енергій для оже-електронів ($mv_{ож}^2/2$), що емітують. Це означає, що кожному різновиду атомів притаманний свій характерний для даного атома енергетичний спектр оже-електронів. Вимірюючи енергетичний спектр оже-електронів, можна визначити природу атома, що поглинає рентгенівський квант і емітує оже-електрон. Оже-електронна емісія досить розповсюджене явище. Вона навіть більш інтенсивна, ніж рентгенівська флуоресценція атомів із малими атомними номерами Z . Оже-електронна емісія знайшла широке застосування в оже-електронній спектроскопії для аналізу атомного складу речовини, що досліджується.

15.4. Висновки

- 1. Характеристичні спектри рентгенівських променів підтвердили уявлення про подібний характер будови глибоких електронних оболонок атомів, додатково підтвердило справедливості моделі пояснення періодичної системи елементів. Вони також виявилися такими, що однозначно характеризують атом.**

2. Оскільки характеристичні спектри рентгенівських променів виникають при електронних переходах між периферичними оболонками й вакансією на оболонці глибокого шару, то вони подібні до спектрів квазіодноелектронних атомів з екранованим ядром. Вони досить добре описуються законом Мозелі ($\sqrt{\nu} = C(Z - a)$), де a - фактор екранування атомного ядра, і збігається з видозміненою узагальненою формулою Бальмера $\left(\sqrt{\nu^*} = \left[R(n_1^{-2} - n_2^{-2}) \right]^{1/2} (Z - a) \right)$.
3. Мультиплетність рентгенівських термів і характеристичних спектрів обумовлюється спин-орбітальною й обмінною взаємодіями.
4. Спектри поглинання смугасті. У межах смуги коефіцієнт поглинання пропорційний кубу довжини хвилі.
5. Краї смуг поглинання мають тонку структуру, яка визначається мультиплетністю рентгенівських термів, що виникає внаслідок спин-орбітальної і обмінної взаємодій.
6. Протяжна тонка структура країв смуг поглинання визначається енергетичним розподілом вільних електронних станів речовини в конденсованому стані, що вивчається.
7. Енергія квантів, що поглинається може викликати: зовнішній фотоефект, рентгенівську флуоресценцію та оже-електронну емісію.
8. Характеристичні рентгенівські спектри, спектри поглинання, фотоефект і Оже-ефект використовуються на практиці для аналізу атомного складу речовини (ЕСХА – спектроскопія для хімічного аналізу, СПРП - спектроскопія поглинання рентгенівських променів, РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, ОЕС – оже-електронна спектроскопія, тощо).

15.4. Контрольні запитання та вправи

1. Про що свідчать однакові закономірності рентгенівських спектрів атомів із різними атомними номерами?
2. Для якого елемента довжина хвилі рентгенівських променів K_α дорівнює 1,785Å; 0,712Å?
3. Покажіть, що енергія рентгенівського K_α - кванта, який випромінює атом з атомним номером Z , дорівнює приблизно $10(Z - 1)^2 \text{ eV}$?

4. Покажіть, що частота рентгенівської лінії K_{α} елементів з атомним номером Z визначається формулою $\nu = \frac{3cR(Z-1)^2}{4}$, де R - стала Рідберга.
5. У чому причина дублетності рентгенівських термів?
6. Якою причиною визначається тонка структура країв смуг спектрів поглинання рентгенівських променів?
7. Який зв'язок між тонкою структурою країв смуг спектрів поглинання, критичних потенціалів та характеристичних спектрів рентгенівських променів?
8. Чи може відбуватись спонтанне рентгенівське випромінювання при переходах електронів із периферійних оболонок на незаповнені рівні f -оболонок лантанідів?

Тестові завдання

1. ЯКІ ЕЛЕКТРОНИ МОЖУТЬ ЗАПОВНЮВАТИ K -ШАР АТОМА, ІОНІЗОВАНОГО ПАДАЮЧИМ РЕНТГЕНІВСЬКИМ СВІТЛОМ З ЕНЕРГІЄЮ $\hbar\omega = E_K$?

- 1) s електрони верхніх шарів;
- 2) p електрони верхніх оболонок;
- 3) d електрони верхніх оболонок;
- 4) p електрони зі спіном, паралельним спіну „дірки” в K -шарі;
- 5) p електрони зі спіном, антипаралельним спіну „дірки” в K -шарі;
- 6) будь-який електрон з верхніх оболонок.

2. ПОЧИНАЮЧИ З ЯКОГО ЕЛЕМЕНТА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ СПОСТЕРІГАЮТЬСЯ РЕНТГЕНІВСЬКІ: А) K -серії, Б) L -серії?

Для елементів:

- 1) Li ;
- 2) Na ;
- 3) He ;
- 4) Cu ;
- 5) Mn .

3. СКІЛЬКИ КРИТИЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ ЗБУДЖЕННЯ МАЄ M - СЕРІЯ, L - СЕРІЯ, K - СЕРІЯ?

- 1) 1;
- 2) 2;
- 3) 3;
- 4) 4;
- 5) 5.

4. ВКАЖІТЬ, ЯКА СТРУКТУРА ЛІНІЙ K - СЕРІЇ?

- 1) синглетна;
- 2) дублетна;
- 3) триплетна.

5. ВКАЖІТЬ ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ РЕНТГЕНІВСЬКИХ СПЕКТРІВ?

- 1) спектри лінійчасті;
- 2) спектри випромінювання і спектри поглинання зворотні;
- 3) частоти спектральних ліній залежать від заряду ядра;
- 4) мають характерну тонку структуру;
- 5) спектри залежать від того, в якому стані знаходиться атом (ізолюваний, в сполуці, в середовищі);
- 6) спектри залежать від енергії іонізації атома;

6. ВКАЖІТЬ СПЕКТРАЛЬНІ СИМВОЛИ РЕНГЕНІВСЬКИХ ТЕРМІВ АТОМА, ЯКИЙ МАЄ НАСТУПНУ ЗБУДЖЕНУ ЕЛЕКТРОННУ КОНФІГУРАЦІЮ: $1s^1 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2 4p^6$?

- 1) $^2S_{1/2}$;
- 2) $^2P_{1/2}$;
- 3) 3S_1
- 4) $^2P_{3/2}$;
- 5) 1S_0 ;
- 6) $^3P_{2,1,0}$;

7) ${}^2D_{3/2}$;

8) ${}^2D_{5/2}$.

7. ВИЗНАЧИТЬ ЧИСЛО СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ, ЗУМОВЛЕНИХ ПЕРЕХОДАМИ МІЖ $L-M$ ШАРАМИ З УРАХУВАННЯМ ТОНКОЇ СТРУКТУРИ РІВНІВ?

1) 3;

2) 5;

3) 6;

4) 7.

8. ЧОМУ ДОРІВНЮЄ ЕНЕРГІЯ ОЖЕ-ЕЛЕКТРОНА, ЯКЩО K -ШАР ІОНІЗОВАНИЙ КВАНТОМ З ЕНЕРГІЄЮ $h\nu$?

1) $\hbar\omega - E_K$, де E_K — енергія зв'язку електрона в K -шарі;

2) $E_K - E_L$;

3) $(E_K - E_L) - E_L$;

4) $\hbar\omega - (E_K - E_L)$.

9. ЯКІ ДАНІ ПОТРІБНО МАТИ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ СЕЛЕКТИВНОГО ФІЛЬТРА ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ K_β -ЛІНІЇ МАТЕРІАЛУ АНОДА РЕНТГЕНІВСЬ-КОЇ ТРУБКИ?

1) значення довжин хвиль $K_{\alpha,\beta}$ -ліній матеріала анода;

2) значення Z матеріалу фільтра;

3) товщину фільтра.

4) коефіцієнт ослаблення фільтра;

5) коефіцієнт істинного поглинання для K_α -лінії;

6) положення K краю поглинання матеріалу фільтра;

7) положення границі гальмівного спектра для матеріалу фільтра.

10. ЯК МОЖНА ВИЗНАЧИТИ ЗАРЯД ЯДРА АТОМА, ВИВЧАЮЧИ ПРОЦЕСИ ВИПРОМІНЮВАННЯ, ПОГЛИНАННЯ ТА РОЗСІЮВАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ?

Досліджуючи:

- 1) характеристичні емісійні спектри;
- 2) положення K -краю в спектрах поглинання;
- 3) тонку структуру K -лінії;
- 4) ефект Комптона;
- 5) розсіювання Томсона;
- 6) положення короткохвильової границі суцільного спектра.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов.- М.: Высш. шк.-1989.- 489с. (§41-43, 52).
2. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. Пособие. Часть 1. Атомная физика.- М.: Наука, Гл.ред. физ. мат. лит. - 1986. – 416с. (§49).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Гол. из-во, 1984. –271с. (§5,6).
4. Шпольский Э.В. Атомная фізика.Том 1. - М.: Из-во “Наука”. – 1974. –575с. (§81-86).
5. Гайда Р.П. Атомна фізика.- Львів. –1965. – 356с. (§49).
6. Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Книга 2. Из.-во „Наука.- М.: – 1972. - 368 с., ил. (§53).

Глава 16. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АТОМІВ

*«Всяка плідна гіпотеза кладе початок
дивовижному виверженню потоку
непередбачених відкриттів».*
А Бріллюен

16.1. Орбітальний та спіновий магнетизм. Магнетон бора. 16.2. Су-марний магнітний момент кількості руху. Множник Ланде. 16.3. Просторове квантування. 16.4. Гіромагнітні ефекти. 16.5. Досліди Штерна й Герлаха. 16.6. Сучасні методи визначення магнітних моментів. 16.7. ядерний магнітний резонанс. Поняття про ядерний магнетизм, як причину надтонкої структури спектральних ліній. 16.8. Висновки. 16.9. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

16.1. Орбітальний та спіновий магнетизм. Магнетон Бора

Раніше (4.21*) і (8.40) вже було отримано співвідношення

$$\left| \frac{M}{L} \right| = -g \frac{e}{2m_0 c}, \quad (16.1)$$

де L - момент кількості руху, а M - магнітний момент, що дорівнюють:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum m_{0i} [\vec{r}_{0i} \vec{v}_i] \\ \vec{M} &= \sum \frac{e}{2c} [\vec{r}_{0i} \vec{v}_i] \end{aligned} \quad (16.2)$$

де g - гіромагнітний фактор. Такі самі вирази були отримані у квантовій механіці, де

$$\begin{aligned} |L| &= \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} \\ |M| &= -g \frac{e}{2m_0 c} |L| = -g \frac{e\hbar}{2m_0 c} \sqrt{\ell(\ell+1)} \end{aligned} \quad (16.3)$$

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0 c}$$

де $\mu_0 = 9,2741 \times 10^{-21} [\text{erg.g.c}^{-1}]$ - магнетон Бора. У цій главі всі співвідношення записані в системі одиниць Гаусса, магнітне поле позначається вектором B .

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

Магнітний момент обчислюється за формулою

$$d\mu = S dI, \quad (16.4)$$

де $S = \pi r^2 \sin^2 \theta$ - площа, котру обтікає струм dI . Струм у квантовій механіці визначається хвильовою функцією $\psi_{n,l,m}$ за формулою (7.32)

$$dI = jS = S \left[ie / (2m_0) \right] (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \quad (16.5)$$

Оператор ∇ в сферичних координатах залежить від r, θ, φ

$$\begin{aligned} j_r &= -\frac{ie\hbar}{2m_0} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\ j_\theta &= -\frac{ie\hbar}{2m_0 r} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ j_\varphi &= -\frac{ie\hbar}{2m_0 r \sin \theta} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \varphi} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \end{aligned} \quad (16.6)$$

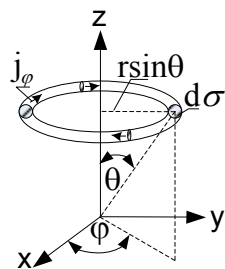


Рис.16.1.

яку обтікає струм dI .

Оскільки функції $R_n^\ell(r)$ і $P_\ell^m(\cos \theta)$ є дійсними функціями, то $j_\theta = j_r = 0$ і

$$j_\varphi = \frac{e\hbar}{2m_0 r \sin \theta} m |\psi_{n,\ell,m}|^2 \quad (16.7)$$

Магнітний момент за формулою (16.4)дорівнює $d\mu_{\ell,z} = d(IS)/c = J_\varphi S d\sigma / c$, де $I = J_\varphi d\sigma$, σ - площа, через яку протікає струм у меридіональній площині, J_φ - густина струму, $S = \pi r^2 \sin^2 \theta$ - площа,

$$\mu_{\ell z} = \frac{e\hbar}{2m_0 c} m \int \frac{2\pi r^2 \sin^2 \theta}{r \sin \theta} |\psi_{n\ell m}|^2 d\sigma, \quad (16.8)$$

де $2\pi r \sin \theta d\theta = dv$ - об'єм трубки зі струмом ($\hbar c / 16 / 1$). З умови нормування:

$$\int 2\pi r \sin \theta d\sigma |\psi_{n\ell m}|^2 = \int |\psi_{n\ell m}|^2 dv = 1 \quad (16.9)$$

Тоді

Удалено: =====
=====

Удалено: $d\mu = S dI$

Удалено:

Удалено: $S = \pi r^2 \sin^2 \theta$

Удалено: $\psi_{n,l,m}$

Отформатировано: Шрифт:
(по умолчанию) Bookman Old
Style, 11 пт, курсив, ниже на
6 пт

Удалено: $dI = jS = S [ie / (2m_0)] (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$

Удалено: $j_\theta = j_r = 0$

Отформатировано: Шрифт:
(по умолчанию) Bookman Old
Style, 11 пт, курсив, ниже на
7 пт

Удалено: $I = J_\varphi d\sigma$,

Удалено: $S = \pi r^2 \sin^2 \theta$

Удалено: $2\pi r \sin \theta d\theta = dv$

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

$$\mu_{\ell z} = \frac{e\hbar}{2m_0c} m_{\ell} \quad (16.10)$$

У попередніх главах було показано, що без урахування релятивістських поправок взаємний зв'язок між магнітним і власним кутовим моментами мікрочастинок описується за допомогою гіромагнітних факторів - відношень магнітного моменту частинки до її механічного моменту. **Атомні гіромагнітні фактори називаються множниками Ланде.** Вони характеризують розщеплення енергетичних рівнів атома в магнітному полі в одиницях $\mu_0 B$. Розрізняють три фактори Ланде: g_L для орбітального моменту, g_S для спіна й g_J для сумарного моменту атома. Для орбітального моменту $g_L = 1$, для спінового- $g_S = 2$. Множник Ланде для сумарного моменту електрона g_J треба знаходити за формулою, що буде виведена нижче.

Удалено: =====
=====¶

16.2. Сумарний магнітний момент кількості руху. Множник Ланде

Сумарний кутовий момент \vec{L}_j є векторною сумою спінового \vec{L}_S і орбітального \vec{L}_ℓ моментів

$$\vec{L}_j = \vec{L}_\ell + \vec{L}_S. \quad (16.10)$$

Його абсолютна величина визначається формулою

$$|L_j| = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad (16.11)$$

а проекція на будь-яку вісь z

$$L_{jz} = m_j \hbar, \quad (16.12)$$

Удалено: $L_{jz} = m_j \hbar$,

де

$$m_j = \pm j; \pm(j-1); \pm(j-2); \dots; (j-N) > 0 \quad (16.13)$$

Удалено: $m_j = \pm j; \pm(j-1); \pm(j-2); \dots, (j-N) > 0$

Удалено: .

Наявність двох взаємодіючих векторів означає, що один вектор здійснює лоренцівську **прецесію**¹ навколо іншого вектора. Причиною взаємодії є сила Лоренца $(\vec{F} = (e/c)[\vec{v} \times \vec{B}])$. Тому згідно зі співвідно-

¹ Прецесія (від. лат. praeaccessio - йти попереду) - рух тіла, що має нерухому точку. Він визначається зміною кута прецесії ϕ і являє собою обертання навколо нерухомої осі. Вона виникає під дією сили Лоренца.

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

шенням невизначеності можна вимірювати лише його модуль і одну проекцію, що накладає умови на визначення квантового числа j

$$|l-s| \leq j \leq l+s \quad (16.14)$$

На схематичному рис.16.2 наведені вектори кутових і магнітних моментів, що здійснюють прецесію навколо \vec{L}_l . Кожному вектору відповідає магнітний момент M , рівний

$$\left| \frac{M}{L} \right| = -g \frac{e}{2m_0c} . \quad (16.15)$$

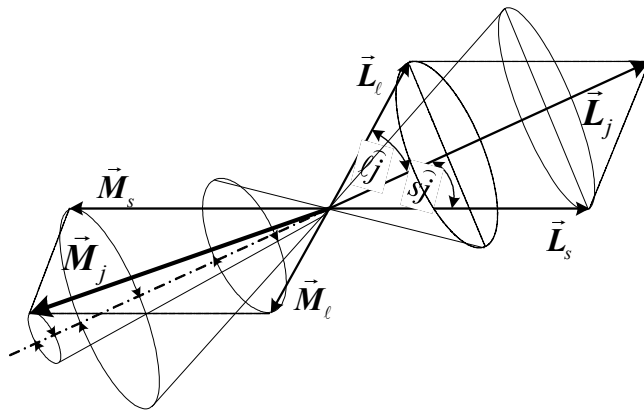


Рис. 16.2. Схема складання кутових та магнітних моментів.

В даному випадку гіромагнітний фактор для орбітального моменту $g = 1$, а для спіну $g_s=2$. Різні величини гіромагнітних факторів для орбітального моменту \vec{L}_l й спіну \vec{L}_s призводять до того, що вектор сумарного магнітного моменту \vec{M}_j не збігається за напрямком зі сумарним моментом кількості руху \vec{L}_j , тобто сумарний магнітний момент здійснює прецесію навколо сумарного моменту кількості руху \vec{L}_j . Знайдемо енергію взаємодії сумарного магнітного моменту \vec{M}_j в зовнішньому магнітному полі \vec{B}

Удалено: $|\ell - s| \leq j \leq \ell + s$

Удалено: \vec{L}_ℓ

Удалено: а

Удалено: а

Удалено: а

Удалено: а

Удалено: а

Удалено: а

Удалено: а

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

$$\Delta E = -(\vec{M} \vec{B}) = -M B \cos \alpha = -M_z B = -g_j m_j \mu_0 B, \quad (16.16)$$

де m_j - магнітне квантове число, а g_j - множник **Ланде** (або g - фактор магнітного розщеплення), **який визначає енергетичний масштаб розщеплення рівнів у магнітному полі B , кратний $\mu_0 B$.**

Розкладемо вектор \vec{M}_j на паралельну і перпендикулярну складові

$$\vec{M}_j = \vec{M}_{j\parallel} + \vec{M}_{j\perp} \quad (16.17)$$

Нас будуть цікавити середні в часі за період прецесії значення паралельної та перпендикулярної складових вектора сумарного магнітного моменту, тому що вони визначають середню енергію взаємодії. Середнє значення перпендикулярної складової вектора $\vec{M}_{j\perp}$ рівне

$$\langle M_{j\perp} \rangle = 0, \text{ а } \langle M_{j\parallel} \rangle \neq 0. \text{ Знайдемо } \vec{M}_{j\parallel} \quad (16.18)$$

$$M_{j\parallel} = -g_\ell \frac{e}{2m_0 c} L_\ell \cos(\ell \hat{j}) - g_s \frac{e}{2m_0 c} L_s \cos(s \hat{j}) \quad (16.19)$$

Використовуючи рис.16.1, визначимо косинуси в (16.18)

$$\begin{aligned} \cos(\ell \hat{j}) &= \frac{L_\ell^2 + L_j^2 - L_s^2}{2L_j L_\ell} \\ \cos(s \hat{j}) &= \frac{L_s^2 + L_j^2 - L_\ell^2}{2L_j L_s} \end{aligned} \quad (16.20)$$

і підставимо їх у формулу (16.19) для паралельної складової сумарного магнітного моменту.

$$M_{j\parallel} = -\frac{e}{2m_0 c} \left\{ L_\ell \frac{L_\ell^2 + L_j^2 - L_s^2}{2L_j L_\ell} + 2L_s \frac{L_s^2 + L_j^2 - L_\ell^2}{2L_j L_s} \right\} = -\frac{e}{2m_0 c} L_j g_j, \quad (16.21)$$

де g_j - множник Ланде

$$g_j = 1 + \frac{L_j^2 + L_s^2 - L_\ell^2}{2L_j^2}, \quad (16.22)$$

Удалено: а

Отформатировано: Шрифт: (по умолчанию) Bookman Old Style, 11 пт, ниже на 8 пт

Удалено: $M_{j\parallel}$

Удалено: а

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

$$а \quad M_{j\parallel z} = -\frac{e}{2m_0c} L_{jz} g_j = -\frac{e\hbar}{2m_0c} m_j g_j = -g_j m_j \mu_0, \quad (16.23)$$

де $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c}$ - магнетон Бора. У таблиці 16.1 приведені значення фактора Ланде для декількох дублетних термів.

Таблиця 16.1. Фактори Ланде для окремих дублетних термів

стан	$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$
g_j	2	2/3	4/3	4/5	6/5	6/7	8/7

16.3. Просторове квантування

Просторовим квантуванням² називається дискретність можливих просторових орієнтацій кутового моменту кількості руху відносно вибраної осі, бо його проекції на цю вісь будуть кратними \hbar . У слабких магнітних полях, коли магнітне поле не спроможне “розірвати”³ спін-орбітальну взаємодію, можна одночасно вимірювати $|L_j|$ та його проекцію L_{jz} .

$$\begin{aligned} |L_j| &= \hbar \sqrt{j(j+1)} \\ L_{jz} &= m_j \hbar \end{aligned} \quad (16.24)$$

де m_j набуває **$2j+1$** значень, а

$$|M_j| = -g_j \frac{e}{2m_0c} L_{jz} = -g_j \mu_0 \sqrt{j(j+1)} \quad (16.25)$$

$$M_{jz} = -g_j \mu_0 m_j \quad (16.26)$$

Проекція M_{jz} визначає енергію електронів у зовнішньому магнітному полі B :

$$\Delta E = -(\vec{M}_j \vec{B}) = -M_j B \cos \alpha = -M_{j,z} B = -g_j m_j \mu_0 B \quad (16.27)$$

Число j може бути парним або непарним, тому кількість проекцій також може бути парною або непарною, оскільки вона визначається

Удалено: п

² Просторове квантування - застарілий термін для квантування кутового моменту кількості руху.

³ Розрив спін орбітальної взаємодії треба розуміти лише в тому аспекті, що магнітне поле взаємодіє з окремими магнітними моментами.

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

кількістю можливих значень числа m_j , тобто числом $(2j+1)$. Величина розщеплення ΔE залежить від g_j - фактора Ланде, який характеризує розщеплення в одиницях μ_B .

16.4. Гіромагнітні ефекти

Гіромагнітними ефектами або магнітомеханічними явищами називається група явищ, обумовлена взаємним зв'язком магнітного моменту мікрочастинки з її власним кутовим (механічним) моментом кількості руху. Вони характеризуються магнітомеханічним відношенням або гіромагнітним фактором g - відношенням магнітного моменту мікрочастинки до її кутового моменту кількості руху.

$$\left| \frac{L}{M} \right| = g \frac{e}{2m_0 c} \quad (16.28)$$

Гіромагнітний фактор атома g називається множителем Ланде.

З електродинаміки відомо, що внаслідок сили Лоренца на магнітний момент \vec{M} діє момент сил $\vec{M} = [\vec{M} \vec{B}]$. Під дією моменту сил \vec{M} на механічний момент \vec{L} починається його ларморівська прецесія навколо вектора \vec{B} (рис.16.3). При цьому швидкість зміни

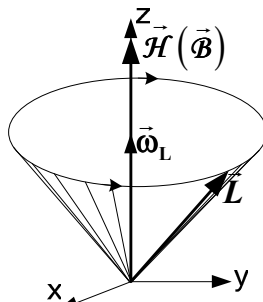


Рис.16.3. Ларморівська прецесія моменту \vec{L} у магнітному полі \vec{B} .

моменту імпульсу врівноважується моментом діючих сил

$$\frac{d\vec{L}_j}{dt} = [\vec{M} \vec{B}]. \quad (16.29)$$

Підставимо в (16.29) вираз (16.28) для M , тоді одержимо

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

$$\frac{d\vec{L}_j}{dt} = -g_j \frac{e}{2m_0c} [\vec{L}_j \vec{B}] = [\vec{\omega}_j \vec{L}_j], \quad (16.30)$$

$$\text{де} \quad \vec{\omega}_j = -g_j \frac{e}{2m_0c} \vec{B}. \quad (16.31)$$

Якщо порівняти рівняння (16.30) з рівнянням руху твердого тіла навколо нерухомої осі, то видно, що відбувається прецесія \vec{L} навколо вектора \vec{B} із кутовою частотою $\vec{\omega}_j$.⁴ Коли кутовий момент – це лише орбітальний момент електрона, то $g_j = g = 1$ і прецесія відбувається з **частотою Лармора**

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_0c}. \quad (16.31^*)$$

Досліди Ейнштейна і де-Гааза (рис.16.4) з перемагнічуванню нікелевої стрічки показали, що експериментальне значення відношення магнітного моменту до кутового моменту кількості руху в 2 рази більше за розрахункове для орбітального моменту, або вдвічі більше ніж для замкненого контуру зі струмом

$$\left| \frac{M}{L} \right| = 2 \frac{e}{2m_0c}$$

Це означає, що g - гіромагнітний фактор цієї системи рівний 2. Аналогічний результат був також отриманий у дослідах Барнета, який досліджував намагнічування сталеві спиці при її обертанні навколо поздовжньої осі в просторі без магнітного поля. У цих дослідах виявилось, що $g = 2$. Результати дослідів Ейнштейна і де-Гааза і дослідів Барнета суперечили уявленням класичної фізики.

4

$$\dot{\vec{L}}_j = [\vec{\omega}_j \vec{L}_j]; \quad \omega_j \{0, 0, \omega_{jz}\}; \quad \dot{L}_{jx} = -\omega_{jz} L_{jy}; \quad \dot{L}_{jy} = \omega_{jz} L_{jx}; \quad \dot{L}_{jz} = 0; \quad \text{тоді } L_{jz} = 0;$$

$$\ddot{L}_{jx} + \omega_{jz}^2 L_{jx} = 0; \quad L_{jx} = A \cos(\omega_{jz} t).$$

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

Проте, якщо допустити, що в нікелі є не скомпенсований спін, то квантові числа цих електронів із некомпенсованим спіном будуть рівними $\ell = 0$ і $j = 1/2$. У цьому разі, як видно з формули (16.24), $g_j = 2$. Таким чином, результати дослідів Ейнштейна і де-Гааза і дослідів Барнета узгоджуються з розрахунками гіромагнітного фактора (множника Ланде) для електрона.

16.5. Досліди Штерна і Герлаха

Нобелівський лауреат німецький фізик експериментатор Отто Штерн та Вальтер Герлах в 1922 році вперше виміряли магнітний момент атомів срібла, валентний електрон яких знаходиться в стані $n^2S_{1/2}$.

В їхньому досліді потік нейтральних атомів срібла протікав зі сталою швидкістю v крізь сильно неоднорідне магнітне поле. Швидкість атомів срібла визначалась температурою джерела T ($v_{Ag} = \sqrt{3k_B T / 2M_{Ag}}$). Уздовж осі z , перпендикулярної до напрямку швидкості атомів срібла ($z \perp v$), створювалось неоднорідне магнітне поле з великим градієнтом ($dB/dz \gg 0$).



ШТЕРН ОТТО (1888-1969)

Німецький фізик-експериментатор.

Отто Штерн вивчав природничі науки у Бреслау, Фрейбурзі, Мюнхені. Слухав лекції А.Зоммерфельда і О.Луммера й Є.Принсгейма - визначних фізиків-експериментаторів. Однак роботи А.Больцмана, Р.Клаузіуса й В.Нернста викликали у нього інтерес до фізичної хімії, і в 1912 у Бреслау Штерн захистив докторську дисертацію по цій спеціальності. Пізніше Штерн працював асистентом у Ейнштейна. Згодом він писав, що найбільше враження на нього справили не роботи Ейнштейна в області квантової механіки й теорії випромінювання, не сформульована ним теорія відносності, а вміння вибирати найбільш актуальне на даний момент фізичне завдання й знаходити найбільш ефективний шлях його рішення.

Штерн розробив метод молекулярних пучків і в 1920 побудував функцію розподілу по швидкостях для атомів срібла. Однак сама експериментальна методика виявилася настільки багатообіцяючою, що в 1922 за її допомогою Штерн і його колега В.Герлах довели наявність спінового магнітного моменту атома (дослід Штерна - Ге-

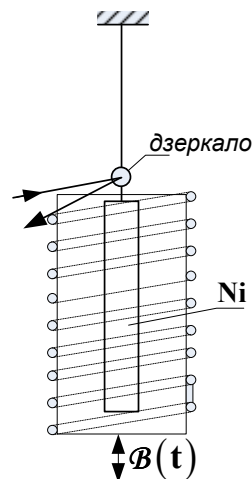


Рис.16.4. Схема дослідів Ейнштейна і де Гааза.

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

плаха).

В 1921 Штерн був призначений професором фізики Ростокського університету, а в 1923 став професором Гамбурзького університету. В 1929 Штерн разом з І.Естерманом спостерігали дифракцію пучка атомів гелію на кристалі фториду літію – так була експериментально підтверджена наявність хвильових властивостей навіть у таких важких часток, як атоми. У наступні роки Штерн й Естерман виміряли магнітний момент протона – він виявився вдвічі більше, ніж пророкувала теорія. Лауреат Нобелівської премії 1943 р. з фізики «за внесок у розвиток молекулярно-променевого методу і відкриття магнітного моменту протона».

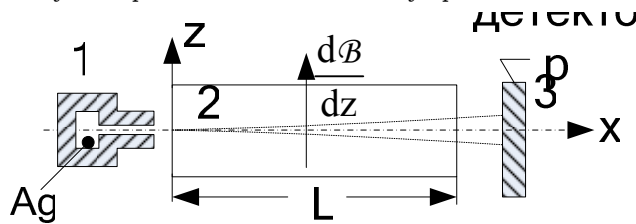


Рис. 16.5.

Схема приладу наведена на схематичному рис.16.5. Він складався із трьох частин: 1 - джерела атомів срібла (атомної гармати), 2 - камери взаємодії із градієнтом магнітного поля й 3 - детектора атомів срібла - скляної пластинки, на якій срібло залишало непрозорий слід. Атомна гармата – джерело Кнудсена – це термічне джерело атомів. Через малий отвір атоми срібла напрямленим потоком виходили у вакуум, і розповсюджувались зі сталою швидкістю v вздовж осі x . У камері взаємодії 2 утворювалось неоднорідне магнітне поле з великим градієнтом за допомогою полюсних наконечників, профіль яких наведений на рис.16.6.

Кожний атом срібла має кутовий момент кількості руху $L_j \neq 0$ і не рівний нулеві магнітний момент $M_j \neq 0$. Магнітне поле, по-перше, *орієнтує магнітний момент*, а, по-друге, *створює пондеромоторну силу* прямо пропорційну градієнту магнітного поля. Вона направлена вздовж осі z і рівна

$$F_z = -M_{jz} \frac{dB}{dz} = -g_j m_j \mu_0 \frac{dB}{dz} \quad (16.32)$$

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

Під дією цієї сили потік атомів срібла відхиляються на стільки різних дискретних значень кутів, скільки може бути значень у квантового числа m_j , тобто розділиться на $2j + 1$ складових. Наприклад, для атомів срібла, валентний електрон яких знаходиться в стані $5^2S_{1/2}$, $j = 1/2$; $2j + 1 = 2$ стани; $m_j = \pm 1/2$; $g_j = 2$, тому $g_j m_j = \pm 1$. На екрані з'явиться дві плями від атомів срібла, що осідають на скляній пластинці - детекторів атомів Ag: одна вище осі x , тобто при $z > 0$, а друга - нижче, тобто при $z < 0$. Величину відхилення вздовж осі z можна знайти, розв'язуючи рівняння руху атомів срібла під дією сталої сили, направленої перпендикулярно швидкості руху атомів. Дійсно

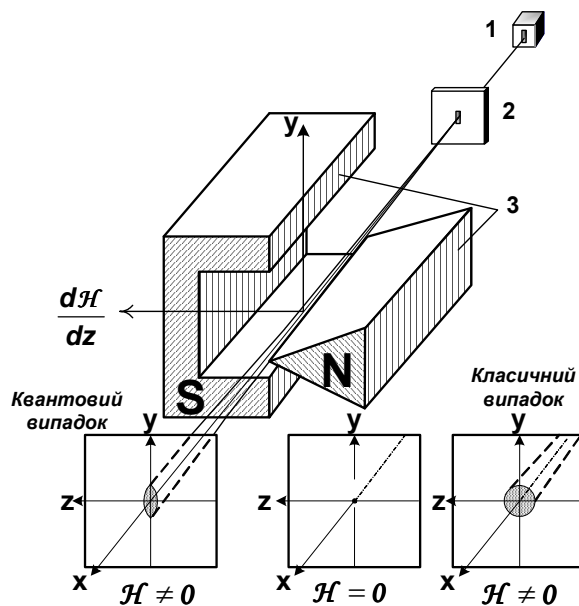


Рис. 16.6. Прилад з полюсними наконечниками спеціальної форми та зображення розподілу атомів срібла на детекторній скляній пластині.

$$z(\text{при } x = L) = \frac{F_z}{2M_{Ag}} t^2 = -g_j m_j \mu_0 \frac{dB}{dz} \frac{L^2}{2M_{Ag} v^2} = \mp \mu_0 \frac{L^2}{8k_B T} \frac{dB}{dz} \quad (16.33)$$

Знаючи L , T і dB/dz і вимірявши z , можна знайти μ_0 .

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

16.6. Сучасні методи визначення атомних магнітних моментів

Сучасні методи визначення магнітних моментів засновані на тому, що в зовнішньому магнітному полі напруженістю B відбувається зееманівське (дивись главу 17) розщеплення термів на $2j+1$ окремих підтермів, між якими можливі вимушені переходи, зокрема, вбирання квантів електромагнітного випромінювання. При цьому використовують резонансні методи вимірювання, за допомогою яких вдається досягнути досить значну точність вимірювання магнітних моментів. Уперше цю методику для вимірювання магнітних моментів атомних ядер запропонував Ізідор Айзек Рабі - американський фізик, лауреат нобелівської премії з фізики за 1944 рік за розробку методу резонансу, за допомогою якого були виявлені магнітні властивості атомних ядер.



РАБІ ІСІДОР АЙЗЕК (1898-1988)

Американський фізик.

Вчився в Корнельському та Колумбійському університетах. У 1924-1927 працював у Сіті-коледжі в Нью-Йорку. У 1927 захистив докторську дисертацію в Колумбійському університеті. З 1927 по 1929 спеціалізувався в університетах Мюнхена, Копенгагена, Гамбургу, Лейпцигу та Цюріха. З 1929 працював у Колумбійському університеті (з 1937 – як професор). Під час Другої світової війни працював у Массачусетському технологічному інституті.

Роботи Рабі присвячені магнетизму, ядерній фізиці, квантовій механіці, спектроскопії. У 1939 Рабі здійснив прецизійні виміри магнітних моментів протона і дейтрона, знайшов квадрупольний момент у дейтрона. Дослідження Рабі поклали початок радіоспектроскопії; у 1949-1953 він розробив резонансний метод виміру дипольного моменту молекул і квадрупольного моменту атомних ядер. В наступному ці результати знайшли застосування при створенні атомних годинників, лазера, ЯМР-томографа. Був нагороджений золотою медаллю Н.Бора (1967), медаллю «Атом для світу» (1967). Лауреат Нобелівської премії 1944 р. з фізики «за резонансний метод вимірювання магнітних властивостей атомних ядер».

Схема приладу для резонансного вимірювання магнітних моментів атомів (молекул) наведена на рис.16.7. Вона складається із джерела потоку атомів (молекул), з якого вони з певною швидкістю влітають у простір взаємодії крізь вхідну щілину $O_{вх}$. Камера взаємодії складається із двох областей А і Б, у яких створюється незмінне магнітне поле з великим градієнтом різних знаків ($dB/dz_A < 0$ і $dB/dz_B > 0$), але $(|dB/dz|_A = |dB/dz|_B)$. Між областями А і Б знаходиться

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

область, у якій можна створювати значно менше змінне магнітне поле $B(\square, t) < B_{A,B}$, направлене перпендикулярно до сталого поля B . Атоми (молекули), що рухаються в області A , відхиляються під дією сили ($F_A = \mu_z dB/dz_A$), яка створюється сталим магнітним полем, як показано на рис.16.7.

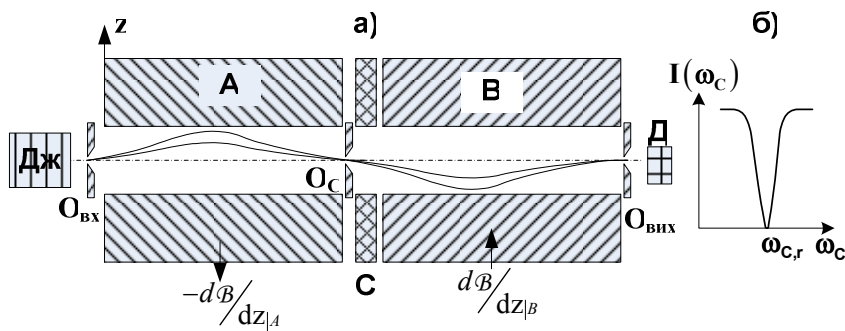


Рис.16.7. Схема приладу для резонансного вимірювання магнітних моментів (а) і сигнал детектора (б).

Деякі з них проходять крізь проміжну щілину й надходять в область B , де вони відхиляються в протилежний бік силою ($F_B = -\mu_z dB/dz_B$). Можна підібрати умови так, що деякі атоми (молекули) зможуть пройти крізь вихідну щілину й надійти до детектора. При проходженні магнітного поля області A магнітні моменти атомів (молекул) здійснюють прецесію із круговою частотою $\omega = g\omega_L = g(eB_A/2mc)$. Коли ω_c - частота слабого змінного магнітного поля B_c стає рівною частоті прецесії ω , тобто при умові, коли $\omega_{c,r} = \omega = g\omega_L = g(eB_A/2mc)$ настає резонансна взаємодія, внаслідок якої змінюється енергія атомів (молекул). У цьому разі їхнє відхилення в області A не буде компенсуватись відхиленням в області B , і вони не зможуть пройти крізь вихідну щілину і дійти до детектора. Вихідний сигнал детектора в залежності від частоти ω_c наведена на рис.16.6.б. Визначивши $\omega_{c,r} = \omega = g\omega_L = g(eB_A/2mc)$ - резонансну частоту і знаючи величину B_A , можна досить точно знайти гіромагнітний фактор $g = \omega_{c,r}/\omega_L$. Цей метод дозволив визначити g -фактор для атомів водню:

$$g_{\text{exp}} = 2 \times 1,0011596524 \pm 20 \times 10^{-11},$$

який досить добре збігається з теоретичним значенням:

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

$$g_{theor} = 2 \times 1,00115965220914 \pm 31 \times 10^{-11}.$$

Ці дослідження дозволили прийняти значення магнітного моменту електрона рівним:

$$\mu_e = (1,0011596522091 \pm 31 \times 10^{-11}) \mu_0,$$

який називається **аномальним магнітним моментом**.

Розглянемо рівень $^2S_{1/2}$ у магнітному полі напруженістю B (рис.16.8). Він розщеплюється на два підрівні, бо

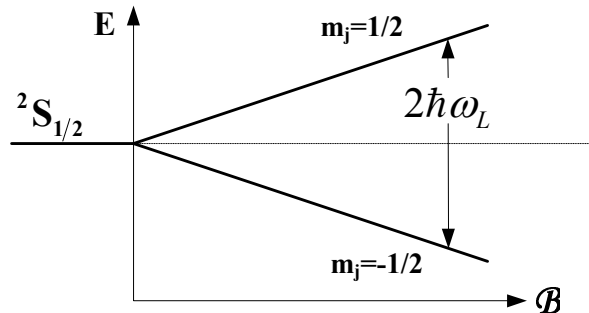


Рис.16.8. Розщеплення терму $2S_{1/2}$ у магнітному полі

$$E = E(^2S_{1/2}) \pm g_j m_j \mu_0 B = E(^2S_{1/2}) \pm g_j m_j \hbar \omega_L \quad (16.34)$$

де
$$\omega_L = \frac{eB}{2m_0 c} \quad (16.35)$$

частота Лармора, з якою здійснюється прецесія вектора \vec{L}_j навколо вектора напруженості магнітного поля \vec{B} . Для терму $^2S_{1/2}$ $g_j m_j = \pm 1$, тому $E = E(^2S_{1/2}) \pm \mu_0 B = E(^2S_{1/2}) \pm \hbar \omega_L$. Згідно правила відбору для числа m_j $\Delta m_j = \pm 1$ ми отримуємо лінію резонансного поглинання з частотою $\omega = 2\omega_L$.

Для помітного поглинання необхідно, щоб кількість частинок на нижньому енергетичному рівні n_1 була більшою, ніж на нижньому рівні n_2 . Оцінимо різницю заселеності двох рівнів при кімнатній температурі та полі $B \sim 5000$ Гс: $n_1/n_2 \sim \exp\{(\epsilon_1 - \epsilon_2)/k_B T\} \sim 1 + 2\mu_0 B/k_B T$; тому $(n_1 - n_2)/n_2 \sim 2\mu_0 B/k_B T \sim 10^{-3}$. Така заселеність легко здійснюється, і тому метод поглинання електромагнітних хвиль у магнітному полі знайшов практичне застосування, як метод парамагнітного резонансу або електронного парамагніт-

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

ного резонансу (ЕПР), який відкрив та детально досліджував російський фізик Завойський Є.К.

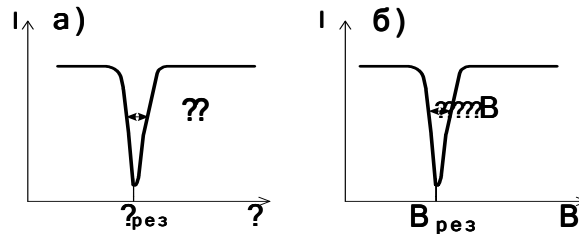


Рис.16.9. Форма резонансного сигналу в дослідях поглинання електромагнітних хвиль у магнітному полі: а) – при $\omega = \text{const}$ і б) – при $B = \text{const}$.



ЗАВОЙСЬКИЙ ЄВГЕН КОСТЯНТИНОВИЧ (1907-1976)

Російський фізик.

У 1933, після захисту дисертації в Казанському університеті, Завойський очолив кафедру експериментальної фізики. Теоретично обґрунтував можливість збудження молекул електронами, прискореними високочастотними електричними полями, одержав експериментальне підтвердження цієї теорії. Відкрив та дослідив явище ЕПР (1944р), досліджував ядерний, феромагнітний, радіооптичний резонанси.

У 1947 Завойський працює в Лабораторії вимірювальних приладів АН СРСР (нині - Інститут атомної енергії), а потім у КБ-11 (Арзамас-16), де брав участь у роботах по створенню атомної бомби. Розробив першу люмінесцентну камеру для вивчення ядерних процесів. З 1958 займався вивченням плазми у зв'язку з проблемою керованого термоядерного синтезу.

Вже після смерті вченого, у 1977, відкриття ЕПР було відзначено премією Міжнародного товариства магнітного резонансу, а в 1991 заснована Міжнародна премія ім. Завойського. З 1984 його ім'я носить Казанський фізико-технічний інститут.

Метод ЕПР реалізується в діапазоні частот сумірних з частотою Лармора, а саме при $\nu = 10^4 \text{ МГц} = 10 \text{ ГГц}$ ($\lambda = 3 \text{ см}$). 2. Форма та інтенсивність ліній ЕПР визначається взаємодією магнітних моментів електронів один з одним та з ґраткою твердого тіла. Відомо, що лінії ЕПР спостерігаються за спектрами поглинання, оскільки ймовірність спонтанних переходів з випромінюванням незначна. Тому енергія збуджених атомів передається ґратці за рахунок безвипромінювальних переходів. Цей процес називається спін-ґратковою релаксацією і характеризується певним часом. Чим менше час спін-ґраткової рела-

Отформатировано: Отступ: Первая строка: 0,5 см

Удалено: ЙЙ

Удалено: і приступив до досліджень фізичного та хімічного впливу ультракоротких хвиль на речовину. У 1936 опублікував статтю, у якій запропонував спосіб виміру потенціалу збудження атомів і молекул методом сіткового струму

Удалено: З ЕПР зв'язаний прогрес у таких областях науки, як фізика магнітних явищ, фізика твердого тіла, фізика рідин, неорганічна хімія, біологія, медицина. Серед його застосувань – квантові парамагнітні підсилювачі, за допомогою яких здійснюється далекий космічний зв'язок.

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

ксації, тим ширше лінія ЕПР. За виміряною інтегральною інтенсивністю лінії ЕПР, можна судити про концентрацію парамагнітних частинок. Спін-спінова взаємодія приводить до появи мультиплетів (тонка структура ліній ЕПР). Метод ЕПР широко застосовується в хімії, біології для дослідження структури молекул та речовини. Наведемо два приклади:

Метод спінового зонду:

Спіновим зондом служить речовина, яка має добре відому лінію ЕПР (наприклад, нітроксильний радикал, що має один неспарений електрон). Якщо цю речовину помістити у середовище (наприклад, гліцерин), то можна дослідити за лініям ЕПР як змінюється в'язкість гліцерину з температурою. Цей метод широко використовується для дослідження біологічних структур.

Метод спінової мітки:

З молекулою досліджуваної речовини зв'язують радикал з добре відомою структурою і спектром ЕПР. Вводячи мітки у різні частини молекули, можна вивчати природу та орієнтацію хімічних зв'язків за зміною положення та форми ліній ЕПР спінової мітки.

Таким чином метод ЕПР дозволяє отримувати такі результати:

- (1) резонансну частоту $\omega_{\text{рез}}$ або резонансну напруженість магнітного поля $B_{\text{рез}}$, які дають змогу визначати величину гіромагнітного фактора g , бо згідно (16.36) $\omega_{\text{рез}}/\omega_L = g_j m_j$;
- (2) площу під контуром резонансної лінії поглинання, що дозволяє визначити кількість парамагнітних центрів, здатних поглинати електромагнітні хвилі ($n > 10^{13} \text{ см}^{-3}$);
- (3) напівширину резонансної лінії поглинання, яка визначає середній час життя в збудженому стані або коефіцієнт дисипації енергії.

ЕПР **застосовують** для досліджень:

- парамагнітних домішок;
- імплантованих іонів;
- розірваних ковалентних зв'язків;
- вільних радикалів у хімічних сполуках;
- визначення точних значень гіромагнітного фактора g_j .

Сучасна різниця між теоретичними та експериментальними значеннями гіромагнітного фактора дуже мала:

$$g_{s(\text{теор.})} - g_{s(\text{експер.})} = 2(249 \pm 156) \times 10^{-12}$$

Проте теоретичні значення g_s відрізняються від 2, і ця різниця ще й досі вивчається теоретиками

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

$$g_s = 2[1 + c_2\alpha/\pi + c_4(\alpha/\pi)^2 + \dots] = 2 \times 1,00116$$

До цього часу ми розглядали здебільшого магнітні моменти, зв'язані з рухом зарядів. Проте вже спіновий магнітний момент рівний $\mu = \frac{e\hbar}{2m_0c}$ відображає внутрішню властивість електрону - його

спін. Резонансні вимірювання магнітного моменту протона показали, що він у 2,79 разів більший від "нормального" ядерного магнетону протона $\mu_p = e\hbar/2M_p c$, де M_p - маса протона. Виявилось, що й нейтрон має магнітний момент рівний $-1,91\mu_p$, хоча нейтрон не має електричного заряду. Магнітний момент нейтрона й інших адронів⁶ зв'язаний з їхньою сильною взаємодією, яке обумовлює взаємні віртуальні перетворення цих частинок. Наприклад, нейтрон може віртуально перейти в пару заряджених частинок протон і від'ємний π -мезон, протон після випускання позитивного π -мезона перетворюється в нейтрон тощо.

З ЕПР зв'язаний прогрес у таких областях науки, як фізика магнітних явищ, фізика твердого тіла, фізика рідин, неорганічна хімія, біологія, медицина. Серед його застосувань - квантові парамагнітні підсилювачі, за допомогою яких здійснюється далекий космічний зв'язок.

Описані вище радіоспектроскопічні методи дозволять досліджувати головним чином нормальні стани атомів. Для дослідження збуджених атомів використовується метод подвійного радіооптичного резонансу, який запропонували в 1952 році Л. Броссель та І.Ф. Біттер. В їхньому експерименті використовувалися пари ізотопу ртуті, спін ядра якого такий, що дорівнює нулеві. Пари ртуті знаходилися в сталому магнітному полі. Збуджені атоми ртуті створювалися опроміненням ртутної пари за допомогою ртутної лампи ($\lambda=2537 \text{ \AA}$), причому збуджене випромінювання було лінійно поляризоване вздовж напрямку вектора напруженості магнітного поля. При цьому, згідно правил відбору $\Delta m_j = 0$ заселявся рівень $m_j = 0$, що відповідає зєсманівській π компоненті (рис. 16.9a). Досліджувалась резонансна люмінесценція парів ртуті. Вздовж напрямку магнітного поля резонансна люмінесценція парів ртуті не спостерігалась. Але, якщо накласти змінне електромагнітне поле перпендикулярно до напрямку сталого магнітного поля і підібрати частоту, яка б дорівнювала частоті переходу між зєсманівськими рівнями, люмінесценція парів ртуті чітко спостерігалась. Це пов'язано з тим, що випроміню-

⁶ Адрони - елементарні частинки, що беруть участь у сильній взаємодії, наприклад, протон, нейтрон, мезон тощо.

Отформатировано: Отступ:
Слева: 0 см, Поз.табуляции:
0 см, Выводятся по позиции
табуляции + нет в 1,27 см

Отформатировано ... [1]

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

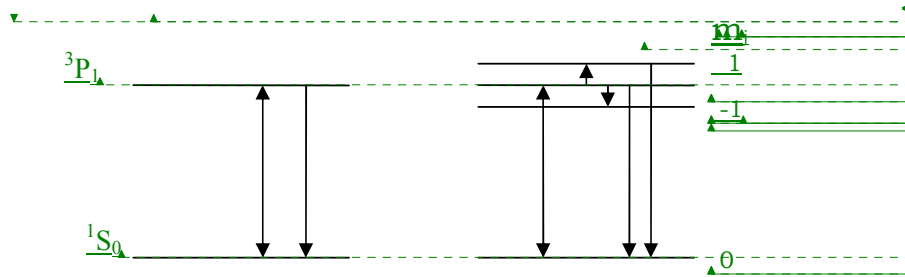


Рис.16.9а. Схема переходів для атома ртуті в магнітному полі (оскільки для атома ртуті характерний j-j зв'язок, правило відбору по спіновому числу не виконується)

валися лінії σ - компонент. Такий комбінований магнітний і оптичний резонанс називається подвійним радіооптичним резонансом (ДРОР). Цінність цього методу – це велика чутливість, оскільки магнітний резонанс реєструється по оптичному сигналу. За допомогою цієї методики вимірюються напруженості слабких магнітних полів, досліджуються структура зєсманівських підрівнів, прихованих доперівським розширенням оптичних ліній, визначаються фактори Ланде тощо.

16.7. Ядерний магнітний резонанс. Поняття про ядерний магнетизм, як причину надтонкої структури спектральних ліній

Магнітний момент ядра також взаємодіє з орбітальним моментом та зовнішнім магнітним полем. У зовнішньому магнітному полі здебільшого можна знехтувати сумарним орбітальним моментом, тому квантове число j втрачає свій сенс, і треба використовувати числа ℓ , m_ℓ і m_s . Розглянемо приклад розщеплення терму $^2S_{1/2}$ у атома водню, для якого квантове число ядерного спіну $I = 1/2$. У цьому разі ми матимемо різні значення термів - при $m_I = \pm 1/2$. На рис.16.10 схематично зображено розщеплення терму $^2S_{1/2}$ водню в зовнішньому магнітному полі напруженістю H . Розщеплення за рахунок взаємодії з ядерним спіном зсуває рівні в протилежний бік відносно зсуву із-за спіну електрона, бо електрон і протон мають різні знаки. Застосування правил відбору ($\Delta m_s = \pm 1$; $\Delta m_I = \pm 1$) пояснює в цьому конкретному випадку появу двох спектральних ліній, як це показано на рис.16.10.

Удалено: <sp>

Отформатировано: По центру, Положение: По вертикали: -3,05 см, Относительно: абзаца

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

Отформатировано: Положение: По вертикали: -3,05 см, Относительно: абзаца

Отформатировано ... [2]

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

Отформатировано: Шрифт: (Восточная Азия) японский, (другой) английский (США), подстрочные

Отформатировано ... [3]

Отформатировано ... [4]

Отформатировано: Шрифт: (Восточная Азия) японский, (другой) английский (США), подстрочные

Отформатировано ... [5]

Отформатировано ... [6]

Отформатировано: Отступ: Слева: 0 см, Поз.табуляции: 0 см, Выводить по позиции табуляции + нет в 1,27 см

Удалено: <sp><sp>¶
¶

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт: 10 пт

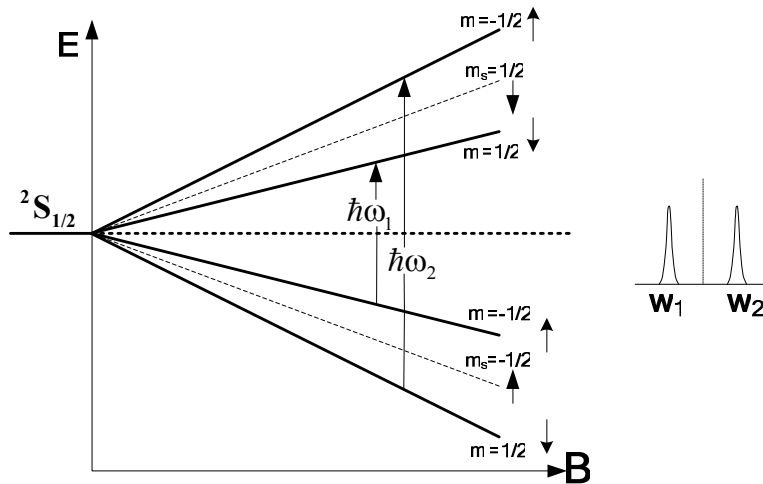


Рис.16.10. Схема розщеплення терму $^2S_{1/2}$ у магнітному полі з урахуванням ядерного спіну.

Таким чином, переходи можуть відбуватись між рівнями з різними квантовими числами $m_I = \pm 1/2$. Ці переходи використовуються для вимірювання **ядерного магнітного резонансу** (ЯМР) по поглинанню електромагнітних хвиль. ЯМР має місце в меншому діапазоні частот, ніж ЕПР, бо маса протона менша маси електрона й тому магнітний момент протона менший магнітного моменту електрона.

$$\hbar\omega_{\text{рез.ядер.}} = g_{\text{ядер.}} \cdot (eB/2m_p c)$$

$$\nu_{\text{ЯМР}} [\text{кГц}] = 4,26 \text{ В Гс}$$

У методі ЯМР вимірюють добротність контуру, у якому знаходиться замагнічений зразок. ЯМР успішно застосовується для дослідження таких речовин, у яких ядерний парамагнетизм переважає над ядерним діамагнетизмом.

Здебільшого **ЯМР застосовується для вимірювань:**

- гіромагнітного фактора ядерного магнітного моменту;
- маси ізотопу, бо $m_{\text{ядра}} = e\hbar/2\mu_{\text{ядра}}c$;
- кількості ядер, що поглинають електромагнітні хвилі, по площі резонансного контура поглинання;
- напівширину резонансної кривої поглинання, котра дозволяє визначити: локальне поле $\Delta B = MN$, час релаксації, середній час перебування в збудженому стані.

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

По числу, частотному положенню та інтенсивності ліній ЯМР можна судити про структуру молекули, тому метод ЯМР широко використовується у хімії, біології, медицині для дослідження структури від найпростіших молекул неорганічних речовин до дуже складних молекул живих об'єктів.

Метод ЯМР не руйнує об'єкти досліджень, тому може використовуватись для вивчення живих об'єктів. Досліджуючи живий об'єкт у різних місцях (скануючи пошарово), по лініям ЯМР можна судити про просторовий розподіл молекул, що містять атоми водню, фосфору і т. д. Ця методика дозволяє розділити за зображеннями ліній ЯМР м'які тканини, кістки, судини, виявляти патологічні вclusions до долей міліметра. Метод ЯМР - інтроскопія⁶ (томографія), як ефективний метод діагностики захворювань, широко використовується в сучасній медицині.



ПЕРСЕЛЛ ЕДУАРД МІЛС (1912-1997)

Американський фізик.

Навчався в аспірантурі в Гарвардському університеті. До 1940 працював у Гарварді викладачем. Під час Другої світової війни працював у радіолокаційній лабораторії Масачусетського технологічного інституту й очолював групу вчених, які займалися розробкою мікрохвильової техніки. Тут познайомився з І.Рабі, який вивчав властивості атомів і молекул за допомогою радіохвиль. У 1946 повернувся в Гарвард (у 1949 став там же професором) і займався дослідженнями магнітних властивостей атомних ядер. Глибокі знання в області мікрохвильової і радіотехніки допомогли йому відкрити (разом із Р.Паундом) ядерний магнітний резонанс (ЯМР); незалежно й одночасно це явище було відкрито Ф.Блохом зі Стенфордського університету. Застосував метод ядерного резонансу для виміру магнітних моментів ядер. У 1951 Перселл методом ЯМР знайшов, що атоми водню випромінюють на частоті, яка відповідає довжині хвилі 21 см. Він припустив, що це випромінювання може стати своєрідним «спостережливим вікном» в астрономічних дослідженнях міжзоряного простору. У тому ж році Перселл разом із учнями встановили радіоантену на даху Лайманівської лабораторії в Гарварді, і космічне випромінювання на довжині хвилі 21 см було виявлено. Згодом радіотелескопи дозволили визначити загальну структуру нашої Галактики – Чумацького Шляху.

Перселл був радником по науці при президентах Ейзенхауері, Кеннеді і Джонсоні. Будучи членом комісії з переробки шкільних і університетських програм з фізики, він у 1965 написав підручник «Електрика і магнетизм». У 1968 Американська асоціація викладачів фізики нагородила його медаллю Ерстеда, в 1980 він був нагороджений Національною медаллю «За наукові досягнення». Відзначений у 1952 Нобелівською премією з фізики (разом із Ф. Блохом) «за створення нових точних методів ядерних магнітних вимірів і пов'язані з ними відкриття».

⁶ Intro (лат.) — усередині, skopeo (лат.) — дивитись.

Удалено: З початком

Удалено: йн

Удалено: и пе

Удалено: рейшов

Удалено: у

Удалено: ю

Удалено: ив

Удалено: За допомогою ЯМР Перселл встановив, що на магнітні властивості ядер у молекулі впливають магнітні поля навколишніх електронів, що дозволяє одержати важливу інформацію про структуру молекули. Він розроб

Удалено: ив

Удалено: і частинок, досліджував поведінку ядер при низьких температурах, вимірював атомні константи.

Удалено: – до цього часу вже повсюдно вважалося, що міжзоряний простір містить хмари водню, але він не випромінює в оптичному діапазоні і

Удалено: тому недоступний для спостережень.

Удалено: 19.12.07

Отформатовано: Шрифт: 10 пт

16.8. Висновки

1. Сумарний кутовий момент в атомі $\vec{L} \neq 0$ призводить до появи магнітного моменту

$$|\mu_J| = g_J \frac{e}{2m_0c} |L_J| = g_J \frac{e\hbar}{2m_0c} \sqrt{J(J+1)} = g_J \mu_0 \sqrt{J(J+1)}$$

2. Магнітний момент визначається квантовим числом J , гіромагнітним фактором g_J і магнетоном Бора μ_0 .
3. Гіромагнітний фактор складних атомів - фактор Ланде залежить від електронної конфігурації атомів і визначається квантовими числами L , S , J ,
- $$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)};$$

4. Енергія взаємодії атомного магнітного моменту з магнітним полем залежить від g_J - фактора Ланде ($\Delta E = -g_J m_J \mu_0 B$). Із цієї формули видно, що розщеплення термів у магнітному полі визначається можливими значеннями магнітного квантового числа m_J , яке має $2J + 1$ значень і може бути парним або непарним у залежності від значення квантового числа J ціле воно чи напівціле.
5. Гіромагнітні ефекти, що визначалися в дослідях Ейнштейна і де Гааза, а також досліди Штерна і Герлаха з розщеплення потоків нейтральних атомів у неоднорідних магнітних полях, коли $\nabla B \neq 0$, підтверджують наявність атомних магнітних моментів, виявляють особливості їхньої взаємодії з магнітними полями, дозволяють оцінювати гіромагнітний фактор і атомні магнітні моменти.
6. Сучасні методи вимірювання атомних магнітних моментів засновані або на резонансній взаємодії зі змінним магнітним полем, або на використанні спектрів поглинання електромагнітних хвиль у речовині, що знаходиться в магнітних полях. Енергія резонансно поглинутого кванта витрачається для переходу електрона з одного розщепленого в магнітному полі енергетичного рівня на інший енергетичний рівень. Вона рівна $\hbar\omega = g_J \Delta m_J \frac{eB}{2m_0c} = g_J \Delta m_J \omega_L$, де ω_L - частота прецесії Лармора ($\omega_L = eB/2m_0c$). Магнітне кван-

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

тове число згідно правил відбору квантових чисел змінюється на плюс мінус одиницю ($\Delta m_J = \pm 1$).

7. Лінії спектрів поглинання в магнітному полі мають тонку структуру, яка виникає під впливом ядерного магнітного моменту (ядерного спіну) на магнітні властивості атома.
8. Спектри поглинання електромагнітних хвиль речовиною, що знаходиться в магнітному полі, використовується для дослідження властивостей речовини. Для цього використовуються електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) в області високих частот ~ 10 ГГц і ядерний магнітний резонанс (ЯМР) в області менших частот $\sim 10^6$ – 10^7 Гц. ЕПР дозволяє досліджувати парамагнітні домішки, розірвані ковалентні зв'язки, радикали в хімічних сполуках, а ЯМР використовується як метод дослідження ядер і молекул.

16.9. Контрольні запитання та вправи

1. Знайдіть абсолютну величину магнітного моменту для атома з заданими значеннями квантових чисел $L = 1$, $S = 1$, $J = 1$ та можливі його проекції на вісь z .
2. Знайдіть енергію розщеплення енергетичного рівня $2F_{5/2}$ в магнітному полі з напруженістю $B = 1000$ Гаус.
3. Протяжність неоднорідного магнітного поля в дослідах Штерна і Герлаха становить 30 см, градієнт магнітного поля $dB/dz = 10^7$ Гс/см. Знайдіть величину розщеплення Δz для атомів водню, які вилітають із джерела при температурі 1300 К.
4. Чому в методі ЕПР використовують поглинання, а не випромінювання?
5. Чому дорівнює частота лінії поглинання в спектрі поглинання електромагнітних хвиль речовиною, що має терми $2S_{1/2}$?
6. Від чого залежить напівширина резонансної лінії спектру поглинання?
7. Де застосовується метод ЕПР?
8. Де застосовується ЯМР?

Тестові завдання

1. А) ЩО Є ПРИЧИНОЮ МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ? Б) ЯК ПРОЯВЛЯЄТЬСЯ МАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС? В) ЯКІ ПРАВИЛА ВІДБОРУ ДЛЯ КВАНТОВИХ ЧИСЕЛ ПРИ СПОСТЕРЕЖЕННІ МАГНІТНИХ РЕЗОНАНСІВ?

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

Причиною та проявом магнітного резонансу є:

- 1) розщеплення енергетичних рівнів атома на підрівні за рахунок спин-орбітальної взаємодії;
- 2) розщеплення енергетичних рівнів за рахунок взаємодії магнітного моменту атома із зовнішнім магнітним полем;
- 3) просторове квантування магнітного моменту електронів;
- 4) просторове квантування повного моменту електронів;
- 5) вимушені переходи між зєєманівськими підрівнями одного й того ж рівня;
- 6) вимушені переходи між зєєманівськими підрівнями різних енергетичних рівнів;
- 7) поглинання падаючого випромінювання видимого діапазону;
- 8) поглинання випромінювання в області радіочастот;
- 9) спонтанні переходи між зєєманівськими підрівнями одного енергетичного рівня;
- 10) переорієнтація магнітного моменту електронів;
- 11) взаємодія спінового магнітного моменту ядра із зовнішнім магнітним полем;
- 12) зєєманівське розщеплення енергетичних рівнів.

Правила відбору:

- 13) $\Delta m_J = 0$;
- 14) $\Delta m_J = \pm 1$;
- 15) $\Delta J = 0$;
- 16) $\Delta S = 0$;
- 17) $\Delta m_S = 0$;
- 18) $\Delta m_S = -1$.

2. ДЛЯ ЯКИХ АТОМІВ МОЖЕ СПОСТЕРІГАТИСЬ: А) ЕПР, Б) ЕСР, В) ТІЛЬКИ ЯМР, ЯКЩО ВОНИ ЗНАХОДЯТЬСЯ У ТАКИХ СТАНАХ?

- 1) 1S_0 ;
- 2) $^2P_{1/2}$;
- 3) 3P_1 ;
- 4) 1F_3 ;
- 5) 3G_6 ;
- 6) $^2D_{5/2}$;

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

- 7) 1P_1 ;
- 8) 5D_0 ;
- 9) 3S_1 ;
- 10) 3P_0 .

3. НА СКІЛЬКИ ЧАСТИН РОЗЩЕПИТЬСЯ ПУЧОК НЕЙТРАЛЬНИХ АТОМІВ У ДОСЛІДІ ШТЕРНА-ГЕРЛАХА, ЯКЩО АТОМИ ЗНАХОДЯТЬСЯ У СТАНАХ: А) 1S_0 , Б) $^2S_{1/2}$, В) 3S_1 ; Г) $^2P_{3/2}$?

- 1) 0;
- 2) 2;
- 3) 3;
- 4) 5;
- 5) 4;
- 6) $2S+1$;
- 7) $2L+1$;
- 8) $2J+1$;
- 9) 1.

4. ЯКІ ВИ ЗНАЄТЕ ДОСЛІДИ ТА ЯВИЩА, ЩО ПІДТВЕРДЖУЮТЬ НАЯВНІСТЬ СПІНОВИХ МОМЕНТІВ У СКЛАДОВИХ АТОМАХ?

- 1) нормальний ефект Зеємана;
- 2) дослід Штерна-Герлаха;
- 3) аномальний ефект Зеємана;
- 4) Тонка структура спектрів атома водню;
- 5) Надтонка структура спектрів атома водню;
- 6) Дублетна структура головної серії в спектрах атомів лужних металів;
- 7) Дослід Лемба і Різерфорда;
- 8) Електронний спіновий резонанс;

5. ВІД ЧОГО ЗАЛЕЖИТЬ: А) ПОВНИЙ МАГНІТНИЙ МОМЕНТ ЕЛЕКТРОНІВ, Б) ЕНЕРГІЯ ВЗАЄМОДІЇ ІЗ ЗОВНІШНІМ МАГНІТНИМ ПОЛЕМ?

- 1) гіромагнітного співвідношення;
- 2) квантового числа J ;

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

- 3) магнетона Бора;
- 4) фактора Ланде;
- 5) квантового числа F ;
- 6) магнітного квантового числа m_j ;
- 7) явно від квантового числа L ;
- 8) явно від квантового числа S ;
- 9) заряду ядра;
- 10) спінового числа ядра.

6. ЧИ МОЖЛИВІ СПОНТАННІ ПЕРЕХОДИ МІЖ ЗЕЄМАНІВСЬКИМИ КОМПОНЕНТАМИ ОДНОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО РІВНЯ?

- 1) так;
- 2) ні.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов.- М.: Высш. шк. 1989. – 489с. (§35-40).
2. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. пособие. Часть 1. Атомная физика. М.: - Наука, Гл.ред. физ. мат. лит. - 1986. – 416с. (§35,36).
3. Шпольский Э.В. Атомная физика. Том 2 - М.: Из-во “Наука” - 1974. - 575с. (§66).

Удалено: 19.12.07

Отформатировано: Шрифт:
10 пт

[illegible]

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:43:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: Bookman Old Style, 10 пт, английский (США), ниже на 7 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
-------------------------------	-------	---------------------

Шрифт: 10 пт

Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 373: [1] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [2] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: 10 пт, не надстрочные/ подстрочные		
Стр. 374: [2] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [2] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: (по умолчанию) Bookman Old Style, 10 пт, (Восточная Азия) японский, (другой) английский (США)		
Стр. 374: [3] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [3] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [3] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: (по умолчанию) Bookman Old Style, 10 пт, (Восточная Азия) японский, (другой) английский (США)		
Стр. 374: [4] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [4] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [4] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: (по умолчанию) Bookman Old Style, 10 пт, (Восточная Азия) японский, (другой) английский (США)		
Стр. 374: [5] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [5] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 15:00:00
Шрифт: (по умолчанию) Bookman Old Style, 10 пт, (Восточная Азия) японский, (другой) английский (США)		
Стр. 374: [6] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [6] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00

[illegible]

Стр. 374: [6] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [6] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [6] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [6] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		
Стр. 374: [6] Отформатировано	SBPol	22.01.2008 14:41:00
Шрифт: 10 пт		

Глава 17. ВПЛИВ МАГНІТНОГО ТА ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛІВ НА АТОМИ

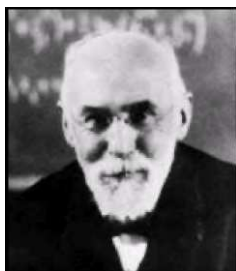
*«Один дослід я ставлю вище, ніж
тисячу думок, народжених тільки
уявою».*

М.Ломоносов

17.1. Ефект Зеємана. 17.2. Аномальний ефект Зеємана і його квантова теорія. 17.3. Ефект Пашена і Бака. 17.4. Поляризація світла в ефекті Зеємана. 17.5. Ефект Штарка. 17.6. Сукупність атомів у магнітному полі. 17.6.А. Парамагнетизм речовини. 17.6.Б. Діамагнетизм речовини. Теорема Лармора. 17.7. Циклотронний резонанс. 17.8. Висновки. 17.9. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання. Література.

17.1. Ефект Зеємана

Магнітне поле змінює структуру термів і вигляд спектра. Експериментально встановлено, що синглетні лінії в зовнішньому магнітному полі розщеплюються на три лінії - триплет Лоренца. Величина розщеплення збільшується зі зростанням напруженості магнітного поля B . Більш складні лінії (дублети, триплети тощо) розщеплюються на більшу кількість складових. Це явище вперше спостерігалось Хендриком Антоном **Лоренцом** та Пітером **Зеєманом**, за що вони в 1902 році були удостоєні Нобелівської премії. Цей ефект отримав назву **ефект Зеємана**.



ЛОРЕНЦ ГЕНДРІК АНТОН (1853-1928)

Нідерландський фізик.

Вчився в Лейденському університеті, працював викладачем у вечірній школі. У 1875 захистив докторську дисертацію, присвячену відбиттю та заломленню світла з погляду електромагнетизму Максвелла. У 1878-1913 – професор Лейденського університету, з 1913 – директор фізичного кабінету Тейлерівського музею в Харлемі.

Роботи Лоренца присвячені електродинаміці, статистичній фізиці, оптиці, теорії випромінювання, атомній фізиці. Ґрунтуючись на електромагнітній теорії Максвелла і ввівши у вчення про електрику атомістичні представлення, Лоренц створив класичну електронну теорію (1880-1909). Одне зі значних наукових досягнень Лоренца – пророкування розщеплення спектральних ліній у магнітному полі. У 1896 цей ефект був експериментально підтверджений П.Зеєманом, а в 1897 Лоренц запропонував його теоретичне обґрунтування. У 1892 Лоренц дав пояснення досліді Майкельсона-Морлі (визначення швидкості ру-

ху Землі щодо нерухомого ефіру), висунув (незалежно від Дж.Фітцджеральда) гіпотезу про скорочення розмірів тіл у напрямку їхнього руху (скорочення Лоренца-Фітцджеральда). У 1895 ввів поняття локального часу (час для тіл, що рухаються, протікає інакше, чим для спочиваючих). У 1904 вивів формули, які зв'язують між собою координати та час для тієї самої події в двох різних інерціальних системах відліку (перетворення Лоренца). З цих формул випливали всі кінематичні ефекти спеціальної теорії відносності. У тому ж році одержав формулу, яка зв'язує масу електрона зі швидкістю його руху.

Серед інших робіт Лоренца – створення теорії дисперсії світла, пояснення залежності електропровідності речовини від теплопровідності, виведення формули, яка зв'язує діелектричну проникність діелектрика з густиною, одержання залежності показника заломлення речовини від його густини (формула Лоренца), визначення сили, яка діє на заряд, що рухається в електричному полі (сила Лоренца). Відомі також роботи Лоренца по кінетичній теорії газів, електронній теорії металів.

Лауреат Нобелівської премії 1902 з фізики, присудженої за пояснення ефекту Зеемана.

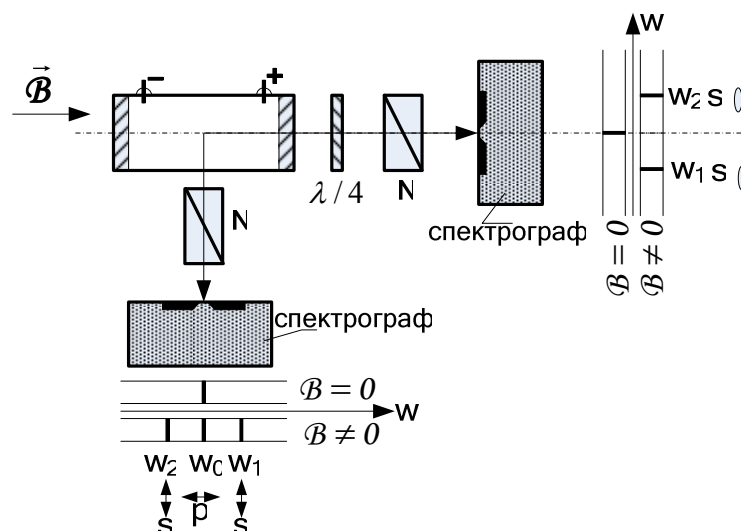


Рис.17.1. Схема установки для спостереження ефекту Зеемана.

Розрізняють два різновиди **ефекту Зеемана: нормальний** або **простий** і **аномальний** або **складний ефекти**. Нормальним ефектом називається розщеплення синглетів на триплетні рівні, а аномальним ефектом – утворення більш складних мультиплетних ліній. Схема установки для спостереження ефекту Зеемана наведена на рис.17.1. На ньому також схематично наведено розщеплені спектральні лінії, які спостерігаються у двох напрямках розповсюдження світла: паралельно і перпендикулярно напрямкові магнітного поля. У напрямку,

паралельному полю спостерігаються лише сателіти з частотами $\omega = \omega_0 \pm \Delta\omega$ (В) і круговою σ -поляризацією¹, а лінія з частотою ω_0 (при $\Delta m_j = 0$) відсутня. У перпендикулярному до В напрямку спостерігаються три лінії: одна із частотою ω_0 і лінійною π -поляризацією, тобто з ко-

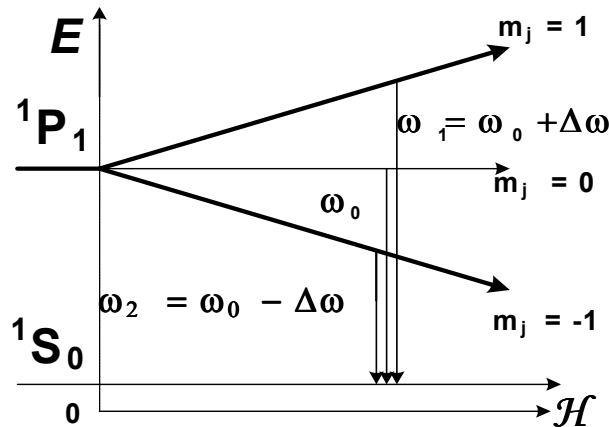


Рис.17.2. Триплет Лоренца нормального ефекту Зеемана для синглетних термів.

ливанням електричного вектора вздовж магнітного поля, та два сателіти з частотами $\omega = \omega_0 \pm \Delta\omega$ і лінійною σ -поляризацією, тобто з коливанням електричного вектора в напрямку, перпендикулярному до магнітного поля. Триплет Лоренца нормального ефекту Зеемана спостерігається лише у випадку розщеплення синглетних ліній, коли сумарний спин дорівнює нулеві, наприклад, для спектральних ліній паргелію

$$v^* = 1^1S_{1/2} - n^1P_1. \quad (17.1)$$

У зовнішньому магнітному полі спектральні терми змінюють свою енергію на величину:

$$\Delta E = -g\mu_B m_j. \quad (17.2)$$

Терм 1^1P_1 має квантові числа $J = 1$, $m_J = 0; \pm 1$ і, як показано на схематичному рис.17.2, розщеплюється на три підтерми. Терм 1^1S_0 має квантове число $J = 0$ і не розщеплюється в магнітному полі. Тому величина розщеплення термів та ліній буде визначатись в цьому випадку лише розщепленням терму 1^1P_1 і

¹ Назва σ -поляризація походить від німецького слова *senkrecht* - перпендикуляр.

$$\Delta E(^1P_1) = -g_J m_J \mu_0 \mathcal{B} = \begin{cases} -\mu_0 \mathcal{B}; & m_J = 1 \\ 0; & 0 \\ \mu_0 \mathcal{B}; & m_J = -1 \end{cases}, \quad (17.3)$$

де $\Delta E = \mu_0 \mathcal{B} = \hbar \omega_L$, $\omega_L = e\hbar/2m_0c$ - частота Лармора а g_J - фактор Ланде. Відповідні складові триплету Лоренца:

$$\omega = \begin{cases} \omega_0 + \omega_L & \Delta m_J = -1 & p_x, p_y \neq 0, p_z = 0 & \sigma \\ \omega_0 & \Delta m_J = 0 & p_x, p_y = 0, p_z \neq 0 & \pi \\ \omega_0 - \omega_L & \Delta m_J = +1 & p_x, p_y \neq 0, p_z = 0 & \sigma \end{cases} \quad (17.4)$$



ЗЕЄМАН ПІТЕР (1865-1943)

Закінчив Лейденський університет (1890), працював викладачем. З 1897 – доцент Амстердамського університету. У 1900 став професором, а в 1908 – директором Фізичного інституту в Амстердамі. Займається науковими дослідженнями з спектроскопії, магнітооптики.

У 1896 Зеєман досліджував спектр світіння парів натрію в полі потужного електромагніта. Як і Фарадей, який провів аналогічний дослід у 1862, він спостерігав жовті D-лінії за допомогою спектроскопа, але використовував прилад з більшою роздільною здатністю. Помітив, що в сильному магнітному полі спектральні лінії розщеплюються (ефект Зеємана). Повторивши експеримент зі спектроскопом ще більш високої роздільної здатності, Зеєман у 1897 за даними своїх вимірів точно визначив відношення заряду електрона до його маси. Теорію ефекту Зеємана запропонував у 1897 Х.Лоренц. Ефект Зеємана виявився безперечним підтвердженням електромагнітної природи світла.

У 1902 Зеєман і Лоренц одержали Нобелівську премію з фізики «за відкриття явища розщеплення спектральних ліній під впливом магнітного поля». Зеєман був обраний членом Королівського товариства і Французької академії наук.

17.2. Аномальний ефект Зеємана і його квантова теорія

Терми та спектральні лінії атомів, у яких сумарне спінове число $S \neq 0$, розщепляться на більшу кількість складових у слабких магнітних полях. Наприклад, дублетні лінії атомних спектрів лужних металів розщеплюються слабкими полями в напрямку, перпендикулярному до напрямку магнітного поля, на 10 складових ліній з π – і σ – лінійними поляризаціями замість 6 складових для нормального ефекту Зеємана. В напрямку паралельному магнітному полю спостерігається лише 6 складових з круговою σ - поляризацією. Слабким магнітним полем

називається поле, яке не "розриває"² спін-орбітального зв'язку, тому що енергія взаємодії з полем В

$$(\vec{\mu}_L \vec{\mathcal{B}}) < [\vec{\mu}_L \vec{\mathcal{B}}(\vec{\mu}_S)] \quad \text{і} \quad (\vec{\mu}_S \vec{\mathcal{B}}) < [\vec{\mu}_L \vec{\mathcal{B}}(\vec{\mu}_S)]. \quad (17.5)$$

Для атомів Li, наприклад, слабкими полями називаються поля з напруженістю $\mathcal{B} < 50000$ ое. Розглянемо тепер дублет \mathbf{D}_1 і \mathbf{D}_2 головної серії атомного спектра Li в слабкому магнітному полі

$$\nu^*_{1} = 2^2\mathbf{S}_{1/2} - 2^2\mathbf{P}_{1/2}$$

$$\nu^*_{2} = 2^2\mathbf{S}_{1/2} - 2^2\mathbf{P}_{3/2}$$

У зовнішньому магнітному полі з напруженістю \mathcal{B} кожний енергетичний рівень валентного електрона розщепиться на $2J + 1$ підрівнів через енергію взаємодії магнітних моментів із \mathcal{B} :

$$\Delta E_j = g_J m_J \mu_0 \mathcal{B} = g_J m_J \hbar \omega_L \quad (17.6)$$

$$\omega_L = \frac{eH}{2m_0c}$$

де

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$m_J = J; J-1; J-2; \dots, -J.$$

Квантові числа і фактор Ланде для цього випадку наведені в таблиці 17.1.

Таблиця 17.1 Значення квантових чисел, фактора Ланде та добутку $m_J g_J$

$2\mathbf{S}_{1/2}$	L=0	J=1/2	S=1/2	$g_J=2$	$m_J=1/2$ -1/2	$m_J g_J=1$ -1
$2\mathbf{P}_{1/2}$	L=1	J=1/2	S=1/2	$g_J=2/3$	$m_J=1/2$ -1/2	$m_J g_J=1/3$ -1/3
$2\mathbf{P}_{3/2}$	L=1	J=3/2	S=1/2	$g_J=4/3$	$m_J=3/2$ 1/2 -1/2 -3/2	$m_J g_J=2$ 2/3 -2/3 -2

Якщо використати правила відбору для дипольних переходів

ΔL	$= \pm 1$
ΔJ	$= 0; \pm 1$
Δm_J	$= 0; \pm 1$

² Використання виразу, що магнітне поле "розриває" спін-орбітальну взаємодію іноді утруднює розуміння явища. Треба пам'ятати, що цей вираз лише означає, що енергією спін-орбітальної взаємодії можна знехтувати порівняно з енергіями взаємодії орбітального моменту і спіну з зовнішнім магнітним полем.

та формулу (17.6), то отримаємо складові, на які розщеплюється кожна з ліній дублета в слабкому магнітному полі (рис.17.3).

Дозволені правилами відбору переходи між цими термами дають усі лінії, що спостерігаються експериментально. Лінія \mathbf{D}_1 розщеплюється на чотири лінії v_{1D1} , v_{2D1} , v_{3D1} , v_{4D1} з σ - та π -поляризаціями:

$$\begin{aligned}
 v_{1D1}^* &= \mathbf{2}_{m_j=\frac{1}{2}}^2 \mathbf{S}_{\frac{1}{2}} - \mathbf{2}_{m_j=-\frac{1}{2}}^2 \mathbf{P}_{\frac{1}{2}}; & \left(m_j = \frac{1}{2}; m_j = -\frac{1}{2} \right); & \Delta m_J = 1; \sigma \\
 \hbar\omega_{1D1} &= \hbar\omega_{D1} + \left(-\frac{1}{3} - 1 \right) \hbar\omega_0 = \hbar\omega_{D1} - \frac{4}{3} \hbar\omega_L; \\
 v_{2D1}^* &= \mathbf{2}_{m_j=\frac{1}{2}}^2 \mathbf{S}_{\frac{1}{2}} - \mathbf{2}_{m_j=\frac{1}{2}}^2 \mathbf{P}_{\frac{1}{2}}; & \left(m_j = \frac{1}{2}; m_j = \frac{1}{2} \right); & \Delta m_J = 0; \pi \\
 \hbar\omega_{2D1} &= \hbar\omega_{D1} + \left(\frac{1}{3} - 1 \right) \hbar\omega_0 = \hbar\omega_{D1} - \frac{2}{3} \hbar\omega_L; \\
 v_{3D1}^* &= \mathbf{2}_{m_j=-\frac{1}{2}}^2 \mathbf{S}_{\frac{1}{2}} - \mathbf{2}_{m_j=-\frac{1}{2}}^2 \mathbf{P}_{\frac{1}{2}}; & \left(m_j = -\frac{1}{2}; m_j = -\frac{1}{2} \right); & \Delta m_J = 0; \pi \\
 \hbar\omega_{3D1} &= \hbar\omega_{D1} + \left(-\frac{1}{3} + 1 \right) \hbar\omega_0 = \hbar\omega_{D1} + \frac{2}{3} \hbar\omega_L; \\
 v_{4D1}^* &= \mathbf{2}_{m_j=-\frac{1}{2}}^2 \mathbf{S}_{\frac{1}{2}} - \mathbf{2}_{m_j=\frac{1}{2}}^2 \mathbf{P}_{\frac{1}{2}}; & \left(m_j = -\frac{1}{2}; m_j = \frac{1}{2} \right); & \Delta m_J = -1; \sigma \\
 \hbar\omega_{4D1} &= \hbar\omega_{D1} + \left(\frac{1}{3} + 1 \right) \hbar\omega_0 = \hbar\omega_{D1} + \frac{4}{3} \hbar\omega_L;
 \end{aligned}$$

Лінія \mathbf{D}_2 дублету розщеплюється в слабкому полі на 6 ліній із різною з σ - та π -поляризацією:

$$v_{5D2}^* = \mathbf{2}_{m_j=\frac{1}{2}}^2 \mathbf{S}_{\frac{1}{2}} - \mathbf{2}_{m_j=-\frac{2}{3}}^2 \mathbf{P}_{\frac{3}{2}}; \Delta m_J = 1; \hbar\omega_{5D2} = \hbar\omega_{D2} - \left(\frac{2}{3} + 1 \right) \hbar\omega_L = \hbar\omega_{D2} - \frac{5}{3} \hbar\omega_L; \sigma$$

$$\nu_{6D2}^* = 2^2S_{\frac{1}{2}, m_j=-1/2} - 2^2P_{\frac{3}{2}, m_j=-3/2}; \quad \Delta m_J = 1; \quad \hbar\omega_{6D2} = \hbar\omega_{D2} - \hbar\omega_L; \quad \sigma$$

$$\nu_{7D2}^* = 2^2S_{\frac{1}{2}, m_j=1/2} - 2^2P_{\frac{3}{2}, m_j=1/2}; \quad \Delta m_J = 0; \quad \hbar\omega_{7D2} = \hbar\omega_{D2} - \frac{1}{3}\hbar\omega_L; \quad \pi$$

$$\nu_{8D2}^* = 2^2S_{\frac{1}{2}, m_j=-1/2} - 2^2P_{\frac{3}{2}, m_j=-1/2}; \quad \Delta m_J = 0; \quad \hbar\omega_{8D2} = \hbar\omega_{D2} + \frac{1}{3}\hbar\omega_L; \quad \pi$$

$$\nu_{9D2}^* = 2^2S_{\frac{1}{2}, m_j=1/2} - 2^2P_{\frac{3}{2}, m_j=3/2}; \quad \Delta m_J = -1; \quad \hbar\omega_{9D2} = \hbar\omega_{D2} + \hbar\omega_L; \quad \sigma$$

$$\nu_{10D2}^* = 2^2S_{\frac{1}{2}, m_j=-1/2} - 2^2P_{\frac{3}{2}, m_j=1/2}; \quad \Delta m_J = -1; \quad \hbar\omega_{10D2} = \hbar\omega_{D2} + \frac{5}{3}\hbar\omega_L; \quad \sigma$$

У спектрах поглинання виникає ще одна 11- та лінія в радіодіапазоні, що відповідає енергетичному переходу

$$\nu_{11}^* = 2^2S_{1/2, m_j=-1/2} - 2^2S_{1/2, m_j=-1/2},$$

(див. главу 15). Схема розщеплення термів $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$ і $2^2P_{3/2}$ і спектральних ліній у слабкому полі наведена на схематичному рис.17.3. Отриманий результат свідчить, що модель кількісно пояснює *аномальний ефект Зеемана*, тобто вдалося створити квантову модель аномального розщеплення термів і спектральних ліній у слабкому магнітному полі.

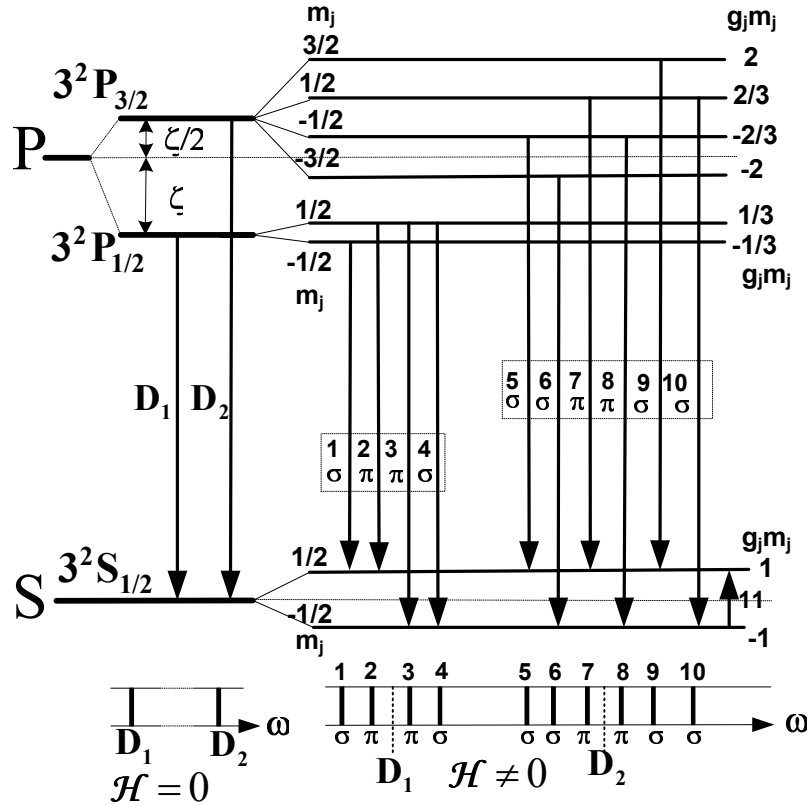


Рис. 17.3. Розщеплення термів літію в слабкому магнітному полі.

17.3. Ефект Пашена і Бака.

При збільшенні напруженості магнітного поля величина розщеплення термів і ліній ($\Delta\hbar\omega \sim B$) лінійно залежить від B до тих пір, поки крайні спектральні лінії мультиплетів від D_1 і D_2 не перекриваються, тобто коли

$$\frac{4}{3}\hbar\omega_L + \frac{5}{3}\hbar\omega_L \geq \Delta\hbar\omega_D \geq \hbar\omega_{D2} - \hbar\omega_{D1} \text{ або коли } 3\omega_0 \geq \Delta\omega_D$$

$$3\frac{e\mathcal{B}}{2m_0c} \geq \Delta\omega_D. \quad (17.7)$$

При подальшому зростанні напруженості магнітного поля ($B > B_k$) виникає нелінійний ефект Зеємана, а при ще більших - **аномальний**

ефект вироджується в нормальний. Це явище називається **ефектом Пашена Бака**. У ньому замість 10 спектральних ліній, на які розщеплюється дублет у слабкому магнітному полі, виникає нормальний триплет Лоренца. Велике магнітне поле „розриває” спін-орбітальний зв'язок³ і окремо взаємодіє з орбітальним моментом та спіном. Вираз для енергії електрона в цьому раз наступний:

$$E = E_0(\mathcal{B} = 0) + g_L m_L \mu_0 \mathcal{B} + g_S m_S \mu_0 \mathcal{B} = E_0 + (g_L m_L + g_S m_S) \hbar \omega_L$$

Між цими новими термами переходи виникають, **коли виконуються правила відбору $\Delta m_L = 0; \pm 1$ і $\Delta m_S = 0$** . Внаслідок цього виникають 3 спектральні лінії:

$$\hbar \omega = \begin{cases} \hbar \omega_0 + \hbar \omega_L; & \Delta m_L = 1; \\ \hbar \omega_0; & \Delta m_L = 0; \quad \Delta m_S = 0; \\ \hbar \omega_0 - \hbar \omega_L; & \Delta m_L = -1 \end{cases} \quad (17.8)$$

Як видно з формули (17.8), утворюється 3 лінії - основна й два сателіти, тобто утворюється триплет Лоренца. Конверсія аномального ефекту Зеемана в нормальний у сильних магнітних полях називається **ефектом Пашена і Бака**.⁴

Більш точний розгляд ефекту Пашена і Бака (рис.17.4) повинен вра-

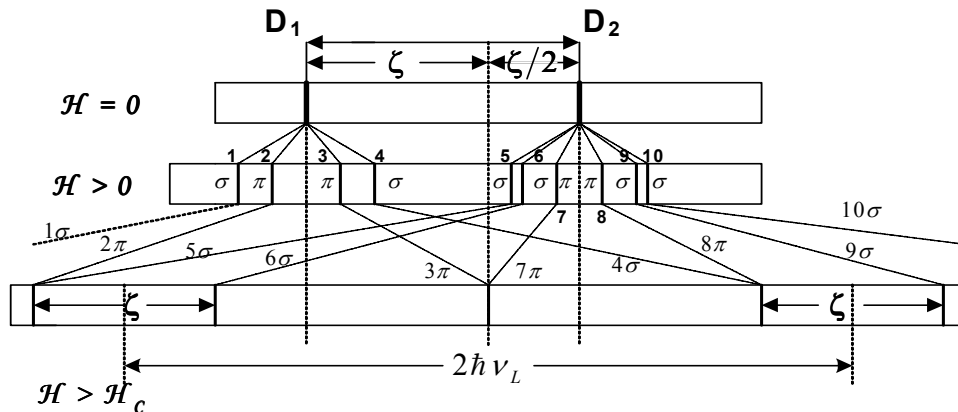


Рис.17.4. Схема розщеплення спектральних дублетних ліній при збільшенні напруженості магнітного поля.

ховувати спін- орбітальну взаємодію, відповідальну за розщеплення

³ Дивись примітку на стр. 212.

⁴ Пашен Фредерік (1865 - 1947рр) - німецький фізик експериментатор. Бак Ерст (1881 - 1959рр) - німецький фізик експериментатор.

дублету D_1 D_2 , що призводить до додаткового розщеплення $\Delta E_S = Z^4 \alpha^2 m_L m_S (2n^3 \ell (\ell + 1) (\ell + 1/2))^{1/2}$. Він показує, що в сильних магнітних полях утворюється не 3, а 5 ліній із 10 ліній сателітів дублета в умовах аномального ефекту Зеемана. З 10 ліній 1-ша й 10-та щезають, бо вони заборонені правилами відбору ($\Delta m_S = 0$), 3-я та 7-ма π -лінії зливаються, зливаються також 4-та та 8-ма π -лінії. Залишається 5 ліній: $(2\pi + 5\sigma)$, 6σ , $(3\pi + 7\pi)$, $(4\sigma + 8\pi)$ і 9σ . Проте при великих напруженостях магнітного поля $\omega_0 > \Delta\omega_{D_1D_2}$, тому розщеплення ліній $(4 + 8)$ і 9 а також для ліній $(2 + 5)$ і 6 , які становлять $1/3$ від $\Delta\omega_{D_1D_2}$, стають непомітними й за допомогою спектрографів обмеженої роздільної здатності не розділяються на окремі складові.

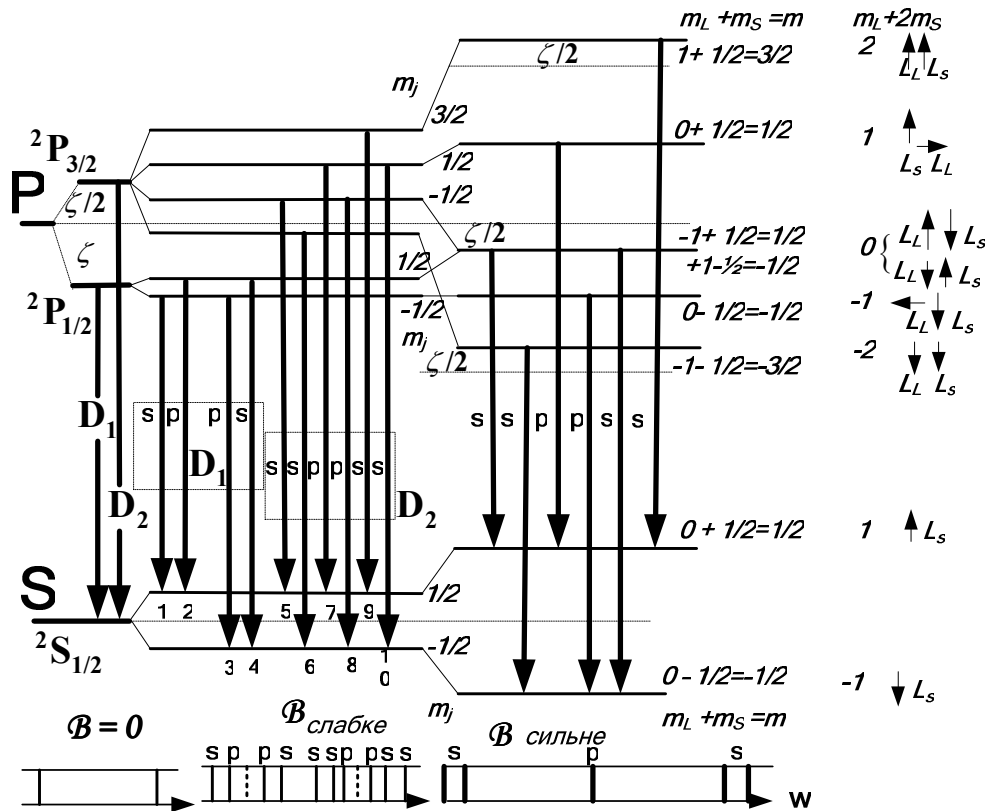


Рис. 17.5. Розщеплення $2S_{1/2}$, $2P_{1/2}$ і $2P_{3/2}$ енергетичних рівнів у слабкому й сильному магнітних полях

На наступному рис.17.5 зображена схема термів **S** і **P** у магнітному полі. Видно, що у великому магнітному полі більшому за критичне, коли розщеплення термів Лоренца стає більшим за розщеплення ліній дублету через спин-орбітальну взаємодію, „розривається” спин-орбітальний зв'язок тобто орбітальний момент і спин незалежно один від одного взаємодіють із магнітним полем. У цьому разі енергія термів буде визначатись не квантовим числом m_L , а квантовими числами m_L і m_S точніше $m_L + 2m_S$.

На завершення розгляду ефекту Зеемана слід зауважити, що крім спонтанних переходів можуть мати місце вимушені переходи між розщепленими в магнітному полі рівнями, наприклад, між рівнями $^1P_{1\ m_j=1}$ і $^1P_{1\ m_j=-1}$. Ці переходи використовуються в методі ЕПР і були нами розглянуті в попередньому розділі (розділ 16).

17.4. Поляризація світла при ефекті Зеемана.

Експериментально встановлено, що компоненти зееманівських мультиплетів **поляризовані**. π - поляризовані компоненти виникають при виконанні правила відбору $\Delta m_L = 0$. Їхній електричний вектор коливається паралельно напрямку поля \vec{B} (див. (8.80*)). При $\Delta m_L = \pm 1$ генеруються σ - компоненти з круговою поляризацією, яка утворюється складанням коливань електричного вектора в двох напрямках перпендикулярних до поля \vec{B} (див. (8.81)). Таким чином, **поляризація компонент зееманівських мультиплетів зв'язана з певною зміною проєкцій компонентів кутового моменту електрона, який під час переходів між термами випромінює**. Розглянемо для спрощення нормальний триплет Лоренца. Згідно (17.4) складові при $\Delta m_j = \pm 1$ σ - циркулярно поляризовані, а при $\Delta m_j = 0$ π - лінійно поляризовані. В цих переходах не змінюється напрямок спінів, тому переходи відбуваються за умов $\Delta m_L = 0, \pm 1$. Згадаймо, що у підрозділі 8.8 ми утримали для водню правило відбору $\Delta m_L = 0$ з умови, що не дорівнює нулеві матричний елемент дипольного моменту вздовж осі z $e\langle z \rangle_{mn} \neq 0$ (8.80*), а коли $\Delta m_L = \pm 1$, відповідні дипольні моменти $e\langle x \rangle_{mn} \neq 0$ і $e\langle y \rangle_{mn} \neq 0$ не дорівнюють нулю (8.81). Наявність змінного дипольного моменту призводить до генерації поляризованих електромагнітних хвиль з напрямком коливання електричного вектора перпендикулярно до вісі диполя. Диполь $e\langle z \rangle_{mn} \neq 0$ відповідає за π - поляризацію, а диполі

$e\langle x \rangle_{mn} \neq 0$ і $e\langle y \rangle_{mn} \neq 0$ за σ - поляризацію. Кругова поляризація утворюється внаслідок складання двох взаємно перпендикулярних коливань вздовж осей x і y , перпендикулярних до поля \vec{B} .

Це пояснення узгоджується з уявленнями про спін фотона, який може мати дві проекції $\pm\hbar$ на вісь z , яка збігається з напрямком їхнього хвильового вектора. У магнітному полі проекції кутового моменту електрона також кратні $\pm\hbar$. Внаслідок закону збереження кутового моменту при умові $\Delta m_\ell = \pm 1$ можуть генеруватися фотони з проекціями кутового моменту, кратними $\pm\hbar$, тобто циркулярно поляризовані електромагнітні хвилі (σ - компоненти з круговою поляризацією). Ці спектральні лінії в напрямку, перпендикулярному напрямкові поля будуть сприйматись як лінійно поляризовані хвилі з σ -поляризацією, електричний вектор яких коливається в напрямку перпендикулярному до напрямку магнітного поля. При виконанні умови $\Delta m_\ell = 0$ і $\Delta m_s = 0$ (умова $\Delta m_s = 0$, виконується при оптичних переходах в випадку $L-S$ зв'язку) квант світла має нульову проекцію моменту спіну на напрямку магнітного поля, й тому такі кванти не спостерігаються в напрямку паралельному магнітному полю. Вони спостерігаються лише в перпендикулярному напрямку у вигляді π - компоненти лінійно поляризованого світла, електричний вектор якої коливається вздовж напрямку магнітного поля. Наведені аргументи щодо поляризації компонентів зєєманівських мультиплетів можуть бути розповсюджені й на аномальний ефект Зєємана, бо аналіз дозволених переходів показує, що, коли $\Delta m_j = 0$, то $\Delta m_\ell = 0$ і $\Delta m_s = 0$, а коли $\Delta m_j = \pm 1$, то $\Delta m_\ell = \pm 1$ і $\Delta m_s = 0$. У другому випадку $e\langle x \rangle_{mn} \neq 0$ і $e\langle y \rangle_{mn} \neq 0$, тобто генерують два взаємно перпендикулярних диполі, які утворюють циркулярно поляризовану хвилю. У першому випадку генерує диполь, утворюючи π компоненту.

17.5. Ефект Штарка

Лауреат Нобелівської премії Йохамен **Штарк** в 1913 році відкрив нове явище. Воно полягає в тому, що в зовнішньому електричному полі енергетичні рівні атомів, молекул та кристалів зміщується й розщеплюються на підрівні, й відбувається розщеплення відповідних спектральних ліній у спектрах випромінювання й поглинання. Лінії в електричному полі розщеплюється на компоненти, тим більше, чим

більше номер серії спектральної лінії n - головне квантове число змінного терму. Це явище називається **ефектом Штарка**.



ШТАРК ЙОХАННЕС (1874-1957)

Німецький фізик, лауреат Нобелівської премії 1919 р. з фізики «за відкриття ефекту Доплера в каналових променях і розщеплення спектральних ліній в електричних полях». Вивчав хімію, фізику, математику й кристалографію в Мюнхенському університеті, по його закінченні в 1399 працював асистентом. В 1900-1906 викладав у Геттингенському університеті, в 1906-1909 – професор Вищої технічної школи в Ганновері, в 1909-1917 – в Ахені. В 1917-1920 – професор університету в Грейсвальді, в 1920-1933 – професор Вюрцбургського університету, в 1933-1939 – президент Фізико-хімічного інституту в Берліні, в 1934-1936 – президент Німецького наукового товариства.

В 1905 Штарк виявив ефект Доплера в каналових променях. В 1913 Штарк повідомив про небачене раніше явище – розщеплення енергетичних рівнів атомів і молекул під дією електричного поля, що проявляється в зміщенні й розщепленні спектральних ліній (ефект Штарка)

Штарк був активним опонентом теорії відносності Ейнштейна. У роки гітлерівського режиму виявив себе затятим нацистом. В 1947 суд, що займався справами по денацифікації, присудив Штарка до чотирьох років виправних робіт за пропаганду антисемітизму.

Частина ліній в напрямку спостереження, перпендикулярному напруженості електричного поля виявляється поляризованою вздовж поля (π -компоненти $\Delta m_j = \pm 0$), а частина - поляризована перпендикулярно полю E (σ -компоненти $\Delta m_j = \pm 1$). У напрямку паралельному електричному полю, можуть з'являтися лише σ -компоненти. Всі вони будуть **не поляризованими**, тому що сила, з якою діє електричне поле з напруженістю E на електрон, що коливається і випромінює, не залежить від величини і напрямку його швидкості. Поляризація ліній в ефекті Штарка⁵ зображена на рис.17.6.

Ефект Штарка спостерігати значно складніше за ефект Зеємана, тому що електричне поле істотно впливає на інтенсивність електричного розряду в розріджених газах, який використовується як джерело світла з атомними спектрами. Електричне поле збільшує та-

⁵ В ефекті Штарка на відміну від ефекту Зеємана в напрямку паралельному E спостерігаються неполяризовані лінії. Електричне поле не змінює швидкості руху електронів в атомі, тоді як магнітне поле змінює цю швидкість: при одному напрямку- збільшує, при протилежному - зменшує. Переходи з $\Delta m_j = \pm 1$ відбуваються з однаковою частотою і світло, що випромінюється різними атомами, некогерентно складається із поляризованих по колу станів.

кож ступінь іонізації атомів, спектри яких в іонізованому стані відрізняються від спектрів не іонізованих збуджених атомів.

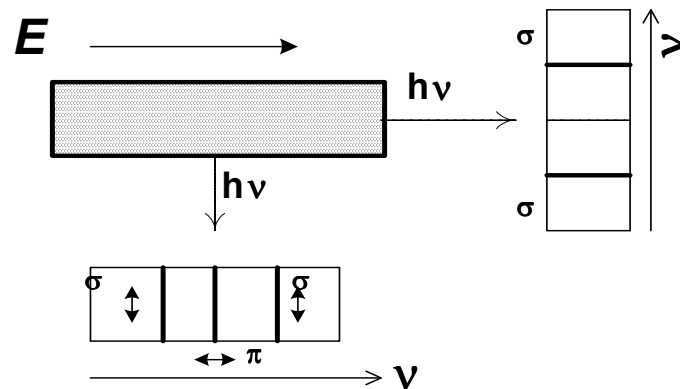


Рис.17.6. Схема спостереження ефекту Штарка.

Спостерігаються два різновиди розщеплення термів і спектральних ліній в електричному полі: **лінійний** (ефект першого порядку), коли величина розщеплення лінійно залежить від E ($\Delta\nu \sim E$), і **квадратичний** (ефект другого порядку), коли розщеплення квадратично залежить від E ($\Delta\nu \sim E^2$). Ці два різновиди називаються **лінійним** і **квадратичним ефектом Штарка**. **Лінійний ефект Штарка** більший, ніж квадратичний ефект, проте він зустрічається не досить часто й здебільшого притаманний водню й водневим іонам. **Квадратичний ефект Штарка** спостерігається для всіх атомів і молекул, проте його можна спостерігати лише при дуже великих напруженостях електричного поля. Зокрема для водню при помірних полях квадратичний ефект непомітний на тлі великого лінійного ефекту. Квадратичний ефект Штарка починає спостерігатись лише при полях $E > 10^6 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$. **Лінійний ефект Штарка** має місце, коли збуджені атоми мають не нульовий дипольний момент ($P = \langle ez \rangle \neq 0$). У цьому випадку електричний диполь набуває в зовнішньому електричному полі додаткову енергію

$$\Delta E = -(\vec{P} \cdot \vec{E}) = -(ezE). \quad (17.10)$$

Знайдемо поправку до власної енергії внаслідок взаємодії диполя із зовнішнім електричним полем. Для цього використаємо рівняння Шредінгера для стаціонарних станів:

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} + |e|(\vec{z} \vec{E}) \right) \psi = 0 \quad (17.11)$$

і, коли $\left| \frac{e^2 Z}{r} \right| > |e|(zE)$, то рівняння (17.11) можна розв'язувати мето-

дом збурень. Ця нерівність завжди виконується, тому що електричне поле всередині атомів значно більше поля, яке можна створювати в речовині, не викликаючи електричного пробою ($E \sim e/a_0 \sim 5 \times 10^9 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$). Тоді власні значення енергії, що відповідають стаціонарним станам електрона в атомі, знаходяться з співвідношення:

$$E_n = E_n^0 + E'_n, \quad (17.12)$$

де E_n^0 - значення енергії електрона при $E=0$, а

$$E'_n = - \int \psi_n^{0*} |e| z E \psi_n^0 dv = - |e| E \int \psi_n^{0*} z \psi_n^0 dv = - |e| E \langle z \rangle. \quad (17.13)$$

Із формули (17.13) видно, що поправка до енергії через дію електричного поля на дипольний момент атома лінійно залежить від напруженості електричного поля E , тобто маємо лінійний ефект Штарка. Більш точні розрахунки показують, що значні величини енергії розщеплення E'_n отримуються в атомі водню й водневих іонах, тому що в них орбіталі ns і np - вироджені за квантовим числом ℓ . Наприклад, в електричному полі електрон атому водню може легко перебувати, утворюючи гібридні орбіталі $(\psi_{2s} + \psi_{2p})$ і $(\psi_{2s} - \psi_{2p})$. Перша комбінація $(\psi_{2s} + \psi_{2p})$ дає розподіл сильно зміщений у напрямку з низьким потенціалом, а друга комбінація $(\psi_{2s} - \psi_{2p})$ концентрується з того боку атомного ядра, де потенціал високий. Таким чином, оболонка з $n = 2$ стає не виродженою, і відбувається розщеплення ліній серії Лаймана на три сателіти, як це показано на рис.17.7. Електричне поле, направлене вздовж осі z , не впливає на p_x і p_y орбіталі. Лінії інших серій розщеплюються на більшу кількість сателітів, тому що при їхньому утворенні беруть участь терми з більшим ступенем виродження.

У ефекті Штарка не тільки розщеплюються спектральні лінії. Електричне поле також збільшує їхні ширини й зсуває у бік менших частот. Ці ефекти зв'язані з тим, що з обох боків від атомного ядра потенціал різний. З одного боку кулонівський потенціал додається до зовнішнього потенціалу електричного поля, а з другого боку - віднімається.

В атомах, в яких відсутнє виродження таке, як у атома водню, лінійний ефект (ефект першого порядку) відсутній і спостерігається лише **квадратичний ефект Штарка**.

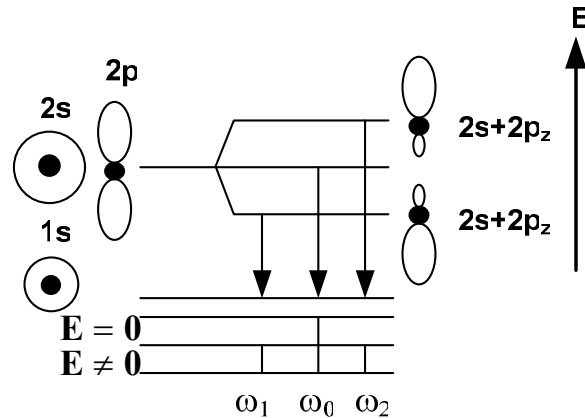


Рис. 17.7. Лінійний ефект Штарка спектра водню.

У цьому випадку зовнішнє електричне поле наводить дипольний момент:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad , \quad (17.14)$$

де α - поляризованість атома. Додаткова енергія взаємодії наведеного дипольного моменту із зовнішнім електричним полем квадратично залежить від напруженості поля \mathbf{E}

$$\Delta E = - \int_0^E P dE = - \int_0^E \alpha E dE = - \frac{\alpha E^2}{2} \quad . \quad (17.15)$$

Методом збурень, отримаємо для добавки енергії через взаємодію наведеного дипольного моменту з електричним полем вираз:

$$E'_n = - \int \psi_n^{0*} \frac{\alpha E^2}{2} \psi_n^0 dv = - E^2 \int \psi_n^{0*} \frac{\alpha}{2} \psi_n^0 dv \quad (17.16)$$

З формули (17.16) видно, що поправка до енергії електрона в стаціонарному стані через взаємодію наведеного дипольного моменту з електричним полем квадратично залежить від його напруженості. Ця залежність називається квадратичним ефектом Штарка. Квадратичний ефект Штарка менший, ніж лінійний, і був експериментально знайдений пізніше лінійного. Проте квадратичний ефект Штарка більш поширений у природі.

Для атомів водню квадратичний та лінійний ефекти існують одночасно. У слабких полях спочатку спостерігається лінійний ефект Штарка. При полях більших, ніж 10^6 В/см починає переважати квадратичний ефект Штарка. При ще більших полях відбувається іонізація, атомів Н стає менше, й починають зникати спектральні лінії атомного спектра. Спочатку зникають лінії з великими квантовими числами n , а потім із n , тому що електрони в станах із великими квантовими числами потребують меншої енергії для іонізації.

Ефект Штарка зручно спостерігати в експериментальних установках з входною щілиною спектрографа, паралельною до напрямку градієнта електричного поля. Зміна напруженості електричного поля E вздовж щілини дозволяє отримувати на виході спектрометра зображення щілини при різних значеннях E . Тоді зміна форми спектральної лінії вздовж цього напрямку буде відображати, як це видно зі схематичного рис.17.8, залежність величини розщеплення Штарка $\Delta\lambda$ залежно від напруженості електричного поля ($\lambda = \lambda_0$). З рис.17.8 ви-

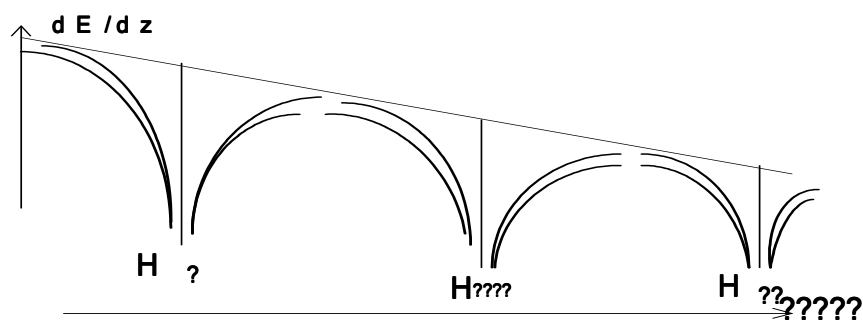


Рис.17.8. Схема розщеплення спектральних ліній атома Н в полі E з великим градієнтом паралельним щілині спектрографа. Зі збільшенням E спочатку зникають лінії спектра H_γ, H_β , потім H_α , бо зменшується кількість збуджених атомів Н через їхню автоіонізацію.

дно, що спочатку для атомів Н при малих та помірних електричних полях має місце лінійна залежність λ від E , яка при більших E переходить у квадратичну, а при ще більших E лінії щезають. При менших полях щезають довгохвильові спектральні H_γ лінії. При більших E починають зникати й більш короткохвильові спектральні лінії атомного спектра Н й з'являються лінії іонізованих атомів водню.

17.6. Сукупність атомів у магнітному полі

17.6.А. Парамагнетизм

Атоми, у яких $J \neq 0$ мають не нульовий магнітний момент $|\mu_0| \neq 0$, й називаються парамагнітними. Магнітний момент атомів:

$$|\mu| = g_J \mu_0 \sqrt{J(J+1)} , \quad (17.17)$$

де $\mu_0 = e\hbar/2m_0c$ - магнетон Бора.

Сукупність парамагнітних атомів орієнтується у магнітному полі $\mathbf{B} \neq 0$. При цьому має місце вираз в енергії

$$\Delta E = -(\vec{\mu}_\Sigma \vec{\mathcal{B}}) , \quad (17.18)$$

де μ_Σ - магнітний момент одиниці об'єму речовини. В речовині виникає внутрішнє магнітне поле $\vec{\mathcal{B}}_i \neq 0$. Повне поле буде сумою поля, що створюється струмами (поле у вакуумі), та внутрішнього поля:

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}_0 + \mathcal{B}_i = \mu \mathcal{B}_0 , \quad (17.19)$$

де μ - магнітна проникність сукупності атомів:

$$\mu = 1 + \frac{\mathcal{B}_i}{\mathcal{B}_0} = 1 + 4\pi \frac{\mu_\Sigma}{\mathcal{B}_0} , \quad (17.20)$$

де χ - магнітна сприйнятливості сукупності атомів

$$\chi = \frac{1}{4\pi} \frac{\mathcal{B}_i}{\mathcal{B}_0} = \frac{\mu_\Sigma}{\mathcal{B}_0} . \quad (17.21)$$

Для визначення магнітної сприйнятливості сукупності атомів потрібно обчислити χ_Σ .

Розглянемо сукупність атомів (у газовій фазі) з концентрацією N , кожний з яких має магнітний момент $\mu_{Jz} \neq 0$. У зовнішньому магнітному полі $\mathbf{B} \neq 0$ μ_{Jz} має $2J + 1$ значень, відповідно до різних значень магнітного квантового числа m_J , бо

$$\mu_{Jz} = g_J m_J \mu_0 . \quad (17.22)$$

Зовнішнє магнітне поле орієнтує, а тепловий рух дезорієнтує атомні магнітні моменти. Внаслідок боротьби цих двох тенденцій встановлюється рівноважний середній магнітний момент одиниці об'єму μ_Σ

$$\mu_\Sigma = N \cdot \langle \mu_{Jz} \rangle , \quad (17.23)$$

де $\langle \mu_{Jz} \rangle$ - середнє значення проєкцій сукупності атомів у магнітному полі

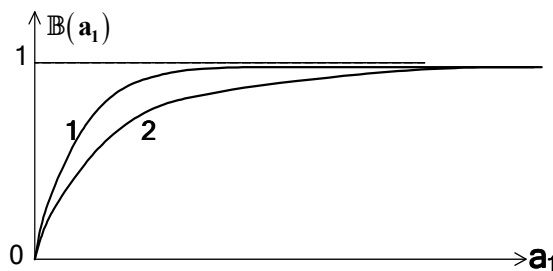


Рис.17.7. Функція Бріллюена: 1 - $J = 1/2$, 2 - $J = \infty$.

$$\langle \mu_{Jz} \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} (g_J m_J \mu_0) e^{\frac{g_J m_J \mu_0 \mathcal{H}}{kT}}}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{\frac{g_J m_J \mu_0 \mathcal{H}}{kT}}} \quad (17.24)^6$$

$$\text{або} \quad \langle \mu_{Jz} \rangle = g_J \mu_0 \mathbb{B}(a_1) \quad (17.25)$$

де $a_1 = Ja = J \left(\frac{\mu_0 g_J \mathcal{B}}{k_B T} \right)$, а функція Бріллюена $\mathbb{B}(a_1)$.

Вираз для функції Бріллюена можна досить легко отримати із (17.24). Підставимо у нього a_1

$$\langle \mu_{Jz} \rangle = \frac{g_J \mu_0 \sum_{m_J=-J}^{m_J=J} m_J e^{m_J a}}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{m_J a}} = g_J \mu_0 \frac{d}{da} \ln \left(\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{m_J a} \right) = g_J \mu_0 \mathbb{B}(a_1).$$

Член під логарифмом представимо як суму двох членів, кожний із яких є геометричною прогресією

⁶ В цій формулі $\exp\{(g_J m_J \mu_0 B)/k_B T\}$ є фактором Больцмана, тому що $E = -g_J m_J \mu_0 B$.

$$\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{m_J a} = \sum_{m_J=-J}^{m_J=-1} e^{m_J a} + \sum_{m_J=0}^{m_J=J} e^{m_J a} = \frac{e^{-(J+1)a} - 1}{e^{-a} + 1} + \frac{e^{(J+1)a} - 1}{e^{-a} + 1} = \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{2J+1}{2}a\right)}{\operatorname{sh}\left(\frac{a}{2}\right)}$$

Тоді функція Бріллюена має такий аналітичний вигляд:

$$\mathbb{B}(a_1) = \frac{d}{da} \ln \left(\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{m_J a} \right) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{Cth} \frac{2J+1}{2J} a_1 - \frac{1}{2J} \operatorname{Cth} \frac{a_1}{2J}. \quad (17.26)$$

У випадках великих та малих a_1 :

$$\mathbb{B}(a_1) = \begin{cases} 1 & a_1 \rightarrow \infty \\ \frac{J+1}{J} \frac{a_1}{3} & a_1 \rightarrow 0 \end{cases} \quad (17.27)^7$$

Функція $\mathbb{B}(\mathbf{a}_1)$ наведена на рис. 17.7 для великих і малих значень квантового числа J .

Знайдемо тепер μ_Σ і χ

$$\mu_\Sigma = N g_J \mu_0 \mathbb{B}(\mathbf{a}_1) \quad (17.28)$$

$$\chi = \frac{\mu_\Sigma}{\mathcal{B}} = \frac{N g_J \mu_0 \mathbb{B}(a_1)}{\mathcal{B}} \quad (17.29)$$

$$\chi = \begin{cases} \frac{N g_J \mu_0}{\mathcal{B}} & \mathcal{B} \rightarrow \infty \\ \frac{N g_J \mu_0}{\mathcal{H}} \cdot \frac{J+1}{J} \cdot \frac{a_1}{3} = \frac{J+1}{3} N \frac{g_J^2 \mu_0}{k_B T}; & \mathcal{B} \rightarrow 0 \end{cases} \quad (17.30)$$

Таким чином, за допомогою квантово-механічної моделі атома ми отримали криву намагнічування парамагнітної сукупності атомів і відомий **закон Кюри-Вейса** $\chi \sim T^{-1}$ для залежності $\chi(T)$.

Співвідношення (17.29) можна також застосувати для оцінки парамагнетизму вільних електронів у металах, коли замість T підставляти температуру Фермі $T_F = E_F/k_B$, бо лише частина збуджених елек-

⁷ Використано розкладання в ряд $\operatorname{Cth}(x) \cong 1/x + x/3 - x^3/45 + \dots$

тронів біля рівня Фермі E_F є не скомпенсовані спіни. Тоді для оцінки парамагнетизму вільних електронів

$$\chi = N \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cong N \frac{\mu_0 k}{E_F}.$$

Оскільки $T_F > T$, то значення χ за цією формулою збігаються з експериментальними.



ЛАНЖЕВЕН ПОЛЬ (1872-1946)

Французький фізик.

Закінчив Школу індустріальної фізики і хімії (1891) та Вищу нормальну школу (1897) у Парижі. Працював у Кавендишській лабораторії в Кембриджі. У 1900 одержав місце лаборанта в Паризькому університеті. З 1902 працював у Коллеж де Франс (з 1909 – професор), одночасно з 1903 завідував кафедрою в Школі фізики і хімії, з 1925 – на посаді директора.

Роботи Ланжевена присвячені іонізації газів, квантовій теорії, теорії відносності, ультраакустиці, магнетизму. У 1905 він розробив теорію діа- та парамагнетизму, яка давала чітку картину явища на молекулярному рівні і дозволила обчислити парамагнітний момент атомів у молекулі. У 1916 створив методи генерації ультракоротких пружних хвиль за допомогою п'єзоефекту, застосував його для ехолокації. У 1925 Ланжевен побудував потужний випромінювач височастотних акустичних коливань, сконструював підводний ультразвуковий кварцовий передавач. Відомі роботи Ланжевена в області електродинаміки, електронної і квантової теорії. У 1906 він незалежно від Ейнштейна встановив зв'язок між масою й енергією, першим прийшов до поняття дефекту маси (1913).

Ланжевен – один з активних діячів Ліги прав людини (в останні роки життя – її президент).

17.6.Б. Діамагнетизм речовини. Теорема Лармора

Діамагнітні властивості атомів спостерігаються, коли $J=0$, тобто коли $\mu_J=0$. Для пояснення діамагнетизму атомів скористаємось теоремою Лармора.⁸ Згідно теореми Лармора електрон у зовнішньому магнітному полі здійснює *прецесію* навколо напрямку вектора напруженості магнітного поля $\vec{B} \neq 0$ з частотою прецесії Лармора

$$\omega_L = \frac{e\vec{B}}{2m_0c}. \quad (17.31)^9$$

Прецесія Z електронів атома еквівалентна густині електричного струму j :

⁸ Лармор Джозеф (1857 - 1942рр) - англійський фізик теоретик.

⁹ Теорема Лармора - сила Лоренца дорівнює силі Коріоліса $e\vec{v} \times \vec{B}/c = 2m_0\vec{v}\omega_L$, звідки маємо $\omega_L = eH/2m_0c$.

$$j = -eZ \frac{1}{\tau} = -eZ \frac{\omega_L}{2\pi} = -\frac{e^2 Z \mathcal{B}}{4\pi m_0 c} \quad (17.32)$$

Цей струм наводить магнітний момент:

$$\mu = j \frac{\pi \langle r^2 \rangle}{c} = -\frac{e^2 Z \mathcal{B} \pi \langle r^2 \rangle}{4\pi m_0 c^2} = -\frac{e^2 Z \langle r^2 \rangle}{4m_0 c^2} \mathcal{B}, \quad (17.33)$$

де $\langle r^2 \rangle$ - середній квадрат радіуса контуру зі струмом.

Середня відстань найбільшої ймовірності знайти електрон в атомі $\langle \rho^2 \rangle$ дорівнює

$$\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle \quad (17.34)$$

і $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2 \langle x^2 \rangle$, тоді

$$\langle r^2 \rangle = 2/3 \langle x^2 \rangle \quad (17.35)$$

Підставивши $\langle r^2 \rangle$ із (17.35) в формулу (17.33), отримаємо

$$\chi = \frac{\mu N}{\mathcal{B}} = -\frac{e^2 Z \langle \rho^2 \rangle N}{6m_0 c^2} \quad (17.36)$$

Цей вираз дає значення χ , які збігаються з експериментальними, що видно з таблиці 17.2.

Таблиця 17.2. Магнітна сприйнятливості сукупності атомів

Речовина	$\chi_{\text{експер.}} \cdot 10^6$	n	$\langle \rho \rangle \cdot 10^8 \text{ см}$	$\chi_{\text{розрахунок}}$
He	-2,0	2	0,58	-1,9
Li ⁺		2	0,35	-0,7
Ne	-7,0	8	0,56	-(5-11)
Na ⁺		8	0,52	-6,1

З таблиці 17.2 видно, що розрахунок дає вірогідні значення χ і $\langle \rho \rangle$ а також незалежність χ від температури. Слід зауважити, що *діамагнетизм притаманний усім атомам, проте його чітко вдається спостерігати лише тоді, коли можна знехтувати парамагнетизмом цих атомів.*

17.7. Циклотронний резонанс.

У речовинах із вільними електронами (металах та напівпровідниках) спостерігається резонансне поглинання електромагнітних хвиль при наявності магнітного поля $\mathcal{B} \neq 0$.

Це явище називається **циклотронним резонансом**.

Вільні носії струму (електрони або дірки), що рухаються зі скінченною швидкістю $v \neq 0$, під впливом зовнішнього магнітного поля $B \neq 0$ обертаються навколо нього із циклотронною частотою $\omega_{\text{ц}}$, яка не залежить від швидкості v :

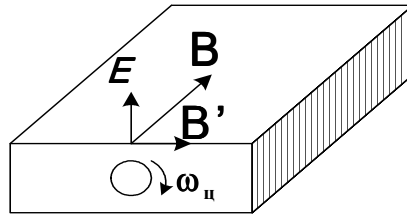


Рис.17.8. Схема, що пояснює появу циклотронного резонансу.

$$\omega_{\text{ц}} = \frac{eB}{cm_0}. \quad (17.38)^{10}$$

Нехай електромагнітна хвиля з векторами \mathbf{E}' і \mathbf{H}' розповсюджується паралельно напрямку магнітного поля, як це показано на рис.17.8. Електричне поле цієї хвилі E' прискорює електрони (дірки) весь час до тих пір, поки виконується умова

$$\omega = n \cdot \omega_{\text{ц}}. \quad (17.39)$$

При частоті $\omega_{\text{ц}}$ спостерігається резонансне поглинання електромагнітних хвиль (рис.17.9). Для спостереження резонансу потрібно, щоб за

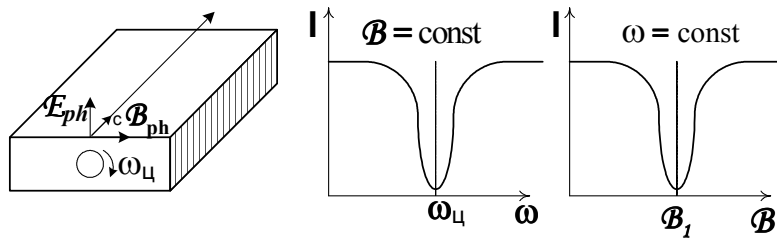


Рис.17.9. Схема появи циклотронного резонансу (а) та ділянки спектра поглинання при ньому (б).

період обертання носіїв струму (електрон або дірка) не встигав розсіюватися, що має місце при умові

$$\tau > 2\pi/\omega_{\text{ц}}, \quad (17.40)$$

¹⁰ Доцентровою силою є сила Лоренца $m_0 v^2/r = e v B/c$, звідси можна знайти циклотронну частоту $\omega_{\text{ц}} = eB/m_0 c$.

де τ - час релаксації носіїв струму. У звичайних умовах τ збільшується зі зростанням температури T , тому вигідно циклотронний резонанс вивчати при низьких температурах $T \rightarrow 0$.

Дослідження **циклотронного резонансу дозволяють визначати такі параметри:**

1. ефективну масу носіїв струму, бо $\omega_c = eB/c\hbar m^*$ і $m^* = eB/c\omega_c$;
2. час релаксації носіїв струму τ , бо напівширина резонансного контуру лінії поглинання рівна $\tau = 1/\Delta\omega$;
3. концентрацію вільних носіїв струму, бо площа під контуром спектральної лінії поглинання прямо пропорційна концентрації вільних носіїв струму n ;
4. анізотропію ефективної маси m^* .

17.8. Висновки

1. **Взаємодія магнітного поля з магнітним моментом електронів у атомі призводить до зееманівського розщеплення енергетичних рівнів.**
2. **Величина розщеплення енергетичних рівнів визначається за формулою $\Delta E = -g_J m_J \mu_B = -g_J m_J e\hbar B/2m_0 c = -g_J m_J \hbar \omega_L$, де $\omega_L = eB/2m_0 c$ - частота Лармора.**
3. **При синглет-синглетних переходах в магнітному полі спектральні лінії розщеплюються три компоненти. Цей випадок називається нормальним ефектом Зеемана.**
4. **При переходах між термами з плетністю більше одиниці в слабкому магнітному полі, яке не може "розірвати спіно-орбітальну взаємодію", спектральні лінії розщеплюються на більшу кількість складових. Цей випадок називається аномальним ефектом Зеемана.**
5. **Сильним називається магнітне поле, енергія взаємодії якого з сумарним магнітним моментом електронів більша за енергію спіно-орбітальної взаємодії $\left(B \geq \frac{2m_0 c}{3e\Delta\omega_D} \right)$.**
6. **Аномальний і нормальний ефекти Зеемана описуються за допомогою формули для енергії взаємодії сумарного магнітного моменту з магнітним полем $\Delta E = -g_J m_J \hbar \omega_L$, де g_J - фактор Ланде, а $\omega_L = eB/2m_0 c$ - частота Лармора.**

7. Лінії мультиплетів у ефекті Зеемана поляризовані. Поляризація пояснюється за допомогою закону збереження моменту кількості руху. При виконанні правил відбору $\Delta m_j = 0$ утворюються π -компоненти, а при $\Delta m_j = \pm 1$ - σ -компоненти.

8. У сильних магнітних полях аномальний ефект Зеемана переходить в нормальний. Це явище називається ефектом Пашена і Бака. Сильне магнітне поле взаємодіє як з орбітальним моментом, так і зі спіном, а енергія цієї взаємодії визначається не магнітним квантовим числом m_j , а сумою квантових чисел $m_L + 2m_S$.

9. Розщеплення енергетичних рівнів атома в електричному полі називається ефектом Штарка.

10. Розрізняють два різновиди ефекту Штарка: лінійний і квадратичний. Лінійний ефект спостерігається, коли атом має вироджені стани або не нульовий електричний дипольний момент, а квадратичний, коли електричне поле наводить дипольний момент. Тому навіть тоді, коли атом має власний електричний момент, у великих полях квадратичний ефект стане переважаючим.

11. Сукупність атомів, що мають не нульові магнітні моменти ($J \neq 0$), виявляє парамагнітні властивості. Магнітний момент одиниці об'єму такого середовища залежить від електронної конфігурації атома і температури $\chi = \mu N / B = (NgJ\mu_0 / B) \square (J\mu_0 gJ B / k_B T)$.

12. Сукупність атомів, у яких $J = 0$, виявляє діамагнітні властивості. Діамагнетизм пояснюється прецесією електронних моментів у магнітному полі. Вона наводить магнітний момент одиниці об'єму $\chi = \mu N / N = e^2 Z(\rho^2) N / 6 m_0 c^2$. У першому наближенні χ діамагнетиків не залежить від температури.

13. У речовинах, що знаходяться у магнітному полі й мають вільні електрони, спостерігається резонансне поглинання електромагнітних хвиль з циклотронною частотою $\omega_c = eH / m_0$. Це явище називається циклотронним резонансом і застосовується для експериментального визначення ефективної маси носіїв струму.

14. Магнітні резонаси – резонансні переходи між зееманівськими компонентами розщеплення того самого терму. Спостерігаються в НВЧ області на відміну від ефекту Зеемана, який спостерігається в оптичному діапазоні.

15. Магнітні резонанси спостерігаються зазвичай в поглинанні, оскільки ймовірність спонтанних переходів у сантиметровому діапазоні мала.

17.9. Контрольні запитання та вправи

1. Що таке ефект Зеемана?
2. За яких умов в ефекті Зеемана утворюються три лінії (нормальний триплет Лоренца)?
3. Побудуйте діаграму енергетичних 1D і 1F рівнів у магнітному полі.
4. Знайдіть можливі лінії при розщепленні переходу $^1D \rightarrow ^1F$ у магнітному полі.
5. Що відбувається з поляризацією ліній в ефекті Зеемана, якщо змінити знак магнітного поля?
6. За яких умов виникає аномальний ефект Зеемана?
7. Побудуйте діаграму енергетичних рівнів переходу $^3D \rightarrow ^3F$ у магнітному полі. Знайдіть можливі спектральні лінії і вкажіть яка їх поляризація.
8. Які існують різновиди ефекту Штарка?
9. Чому лінійний ефект Штарка здебільшого буває у водневих атомів?
10. Чому нелінійний ефект Штарка не дуже великий?
11. За яких умов у сукупності атомів спостерігається циклотронний резонанс?
12. Чому дорівнює частота прецесії Лармора атома в магнітному полі?
13. Скільки орієнтацій орбітального магнітного моменту μ_l можливо мати для d-станів?
14. Чому циклотронний резонанс вимірюють при низьких температурах?
15. Чому нормальний ефект Зеемана має місце лише в атомах з парним числом електронів?
16. Основний терм атома $^2P_{3/2}$. Знайдіть його магнітний момент. На скільки підрівнів розщепиться основний стан у слабкому магнітному полі? Знайдіть величину розщеплення, якщо напруженість поля 1000 ерстед . Оцініть величину критичного поля для атомів натрію, при якому вже не можна користуватись при розгляді ефекту Зеемана моделлю слабого поля, якщо різниця між хвильовими числами дублета D_1 і D_2 $\Delta\nu^* = 6 \text{ см}^{-1}$.

17. Як і чому залежить магнітна сприйнятливість парамагнітної сукупності атомів від температури?

18. Чому в напрямку вздовж магнітного поля спостерігається менша кількість розщеплених полем ліній, ніж в перпендикулярному напрямку?

Тестові завдання

1. ЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ХАРАКТЕРНІ ДЛЯ: А) НОРМАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ЗЕЄМАНА, Б) АНОМАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ЗЕЄМАНА?

Для даного ефекту характерні такі особливості:

- 1) ефект може спостерігатися в слабкому магнітному полі;
- 2) ефект може спостерігатися в сильному магнітному полі;
- 3) число π -компонент більше двох;
- 4) число компонент розщеплення рівня визначається числом $2L+1$;
- 5) максимальна величина розщеплення спектральної лінії дорівнює двом частотам Лармора;
- 6) величина розщеплення спектральної лінії складає раціональну дріб від частоти Лармора.
- 7) кількість π -компонент залежить від напрямку спостереження;
- 8) σ -компоненти можуть бути циркулярно поляризовані;
- 9) число π -компонент дорівнює числу пар рівнів з однаковими квантовими числами m_J .

2. В ЯКИХ ВИПАДКАХ СПОСТЕРІГАЄТЬСЯ: А) НОРМАЛЬНИЙ ЕФЕКТ ЗЕЄМАНА, Б) АНОМАЛЬНИЙ ЕФЕКТ ЗЕЄМАНА?

Даний ефект спостерігається в таких випадках:

- 1) у слабкому магнітному полі для синглетних переходів;
- 2) у сильному магнітному полі для синглетних переходів;
- 3) при переходах між термами з різною мультиплетністю;
- 4) при переходах з мультиплетністю, що дорівнює одиниці;
- 5) при переходах між термами, для яких фактор Ланде різний;
- 6) при переходах між термами, для яких фактор Ланде дорівнює одиниці;
- 7) для атомів, що мають непарну кількість валентних електронів;
- 8) для атомів, що мають парну кількість валентних електронів;
- 9) для переходів між термами, для яких спінове число дорівнює нулю;

10) в магнітному полі, в якому розривається спін-орбітальний зв'язок.

3. ВІД ЯКИХ ФАКТОРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ЧИСЛО КОМПОНЕНТ РОЗЩЕПЛЕННЯ, ЩО СПОСТЕРІГАЮТЬСЯ В: А) СЛАБКОМУ ПОЛІ, Б) СИЛЬНОМУ ПОЛІ?

Число компонент розщеплення спектральних ліній, що спостерігаються, залежить від:

- 1) мультиплетності комбінуючих термів переходу;
- 2) величини напруженості магнітного поля;
- 3) напрямку спостереження відносно магнітного поля;
- 4) величини квантового числа J ;
- 5) величини квантового числа m_L ;
- 6) правил відбору для квантового числа m_J ;
- 7) правил відбору для квантового числа m_L та m_S ;
- 8) величини фактора Ланде комбінуючих рівнів;
- 9) від поляризації компонент розщеплення при наявності лінійного поляризатора (спостереження ведеться вздовж магнітного поля);
- 10) від значення величини спінового квантового числа.

4. ВІД ЯКИХ ФАКТОРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ВЕЛИЧИНА РОЗЩЕПЛЕННЯ СПЕКТРАЛЬНОЇ ЛІНІЇ АТОМА: А) В СЛАБКОМУ ПОЛІ, Б) В СИЛЬНОМУ ПОЛІ?

Величина розщеплення спектральної лінії атома залежить від:

- 1) мультиплетності комбінуючих рівнів;
- 2) фактора Ланде енергетичних рівнів;
- 3) величини напруженості магнітного поля;
- 4) величини квантового числа m_L ;
- 5) величини повного магнітного моменту електронів;
- 6) величини ефективного магнітного моменту електронів;
- 7) правил відбору для квантового числа m_S ;
- 8) правил відбору для квантового числа m_J ;
- 9) напрямку спостереження розщеплення;
- 10) величини проекції спінового моменту.

5. ЯКІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗЩЕПЛЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ У ВИПАДКУ ЕФЕКТУ ПАШЕНА-БАКА?

У випадку ефекту Пашена –Бака спостерігаються наступні особливості у картині розщеплення спектральної лінії:

- 1) картина розщеплення співпадає з картиною розщеплень для нормального ефекту повністю.
- 2) існують σ та π -компоненти;
- 3) число компонент розщеплення визначається правилами відбору для квантового числа m_j ;
- 4) число компонент залежить від правил відбору для спінового квантового числа m_s ;
- 5) картина розщеплення не співпадає повністю з картиною розщеплення для нормального ефекту Зеемана;
- 6) величина розщеплення спектральної лінії в магнітному полі менше мультиплетного;
- 7) може спостерігатись тонка структура компонент розщеплення;
- 8) величина розщеплення залежить від величини квантового числа m_j ;
- 9) величина розщеплення залежить від значення квантових чисел m_s, m_L .

6. ВКАЖІТЬ ОСОБЛИВОСТІ НОРМАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ЗЕЄМАНА, ЯКЩО СПОСТЕРЕЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНОЇ ЛІНІЇ ПРОВОДИТЬСЯ: А) ПАРАЛЕЛЬНО НАПРЯМКУ НАПРУЖЕНОСТІ МАГНІТНОГО ПОЛЯ (\vec{H}), Б) ПЕРПЕНДИКУЛЯРНО НАПРЯМКУ НАПРУЖЕНОСТІ МАГНІТНОГО ПОЛЯ (\vec{H}).

При даному напрямку спостереження:

- 1) спектральна лінія розщеплена на три компоненти;
- 2) спектральна лінія розщеплена на дві компоненти;
- 3) усі компоненти розщеплення мають лінійну поляризацію;
- 4) усі компоненти розщеплення мають циркулярну поляризацію;
- 5) інтенсивність π -компоненти дорівнює нулю;
- 6) інтенсивність σ -компонент у два рази менше, ніж інтенсивність початкової спектральної лінії;
- 7) інтенсивність σ -компонент у чотири рази менше, ніж інтенсивність початкової спектральної лінії;
- 8) при зміні напрямку магнітного поля змінюється напрямок поляризації компонент;

- 9) компонента поляризована вздовж магнітного поля;
- 10) відстань між частотами компонент розщеплення дорівнює двом частотам Лармора.

7. ОПИШІТЬ ОСОБЛИВОСТІ РОЗЩЕПЛЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ ПРИ ПЕРЕХОДІ ВІД СЛАБКОГО ДО СИЛЬНОГО ЗОВНІШНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ.

При переході від слабкого магнітного поля до сильного треба врахувати, що:

- 1) не зберігається повний момент електронів;
- 2) не зберігається повна проекція механічних моментів електронів на напрямок зовнішнього магнітного поля;
- 3) зберігається повна проекція механічних моментів електронів на напрямок зовнішнього магнітного поля;
- 4) для заданого терму число рівнів у слабкому полі і в сильному полі однакове
- 5) для заданого терму число підрівнів у слабкому полі більше, ніж у сильному;
- 6) картина розщеплення енергетичних рівнів у сильному магнітному полі несиметрична відносно середньої лінії мультиплетного розщеплення початкового енергетичного рівня;
- 7) в сильному магнітному полі відстань між підрівнями є в більшості випадків цілими кратними нормального розщеплення;
- 8) в сильному магнітному полі відстані між підрівнями відповідають величині нормального розщеплення;
- 9) при переході зберігається сума квантових чисел $m_L + m_S$;
- 10) при великій роздільній здатності спектрального приладу спостерігається тонка структура компонент розщеплення спектральної лінії.

8. В ЯКИХ ВИПАДКАХ МАГНІТНЕ ПОЛЕ Є: А) СЛАБКИМ, Б) СИЛЬНИМ?

Зовнішнє магнітне поле (А), (Б), коли:

- 1) енергія взаємодії ефективного магнітного моменту електронів з зовнішнім магнітним полем менше енергії спін-орбітальної взаємодії;
- 2) енергія взаємодії ефективного магнітного моменту електронів з зовнішнім полем більша, ніж енергія спін-орбітальної взаємодії;

- 3) величина зееманівського розщеплення рівнів більше, ніж мультиплетне;
- 4) зовнішнє поле не порушує спін-орбітальний зв'язок;
- 5) не виконуються правила відбору для магнітного квантового числа m_J ;
- 6) виникає прецесія повного моменту електронів навколо напрямку зовнішнього магнітного поля;
- 7) розщеплення спектральної лінії відбувається на три компоненти;
- 8) спостерігається декілька π -компонент;
- 9) спостерігається тільки дві циркулярно поляризовані компоненти розщеплення спектральної лінії;
- 10) спостерігається нормальний ефект Зеемана;
- 11) спостерігається ефект Пашена-Бака.

9. В ЯКИХ ВИПАДКАХ СПОСТЕРІГАЄТЬСЯ: А) ЛІНІЙНИЙ, Б) КВАДРАТИЧНИЙ ЕФЕКТ ШТАРКА?

- 1) для станів атомів, для яких дипольний момент дорівнює нулю;
- 2) для станів атомів, для яких дипольний момент не дорівнює нулю;
- 3) для молекул, які мають дипольний момент;
- 4) для атомів, в яких є виродження по квантовому числу L ;
- 5) для атомів водню;
- 6) для атомів гелію;
- 7) для всіх атомів.

10. ВКАЖІТЬ ОСОБЛИВОСТІ РОЗЩЕПЛЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ АТОМА ВОДНЮ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ.

- 1) величина розщеплення спектральної лінії прямо пропорційна напруженості електричного поля;
- 2) величина розщеплення спектральної лінії прямо пропорційна квадрату напруженості електричного поля;
- 3) величина розщеплення зростає зі збільшенням головного квантового числа;
- 4) за поведінкою розщеплених компонент спектральної лінії не відрізняється від ефекту Зеемана;
- 5) основний рівень не розщеплюється;

- 6) число компонентів розщеплення рівня визначається орбітальним квантовим числом;
- 7) головна лінія серії Лаймана розщеплюється на три компоненти;
- 8) головна лінія серії Бальмера розщеплюється на 15 компонент;
- 9) всі розщеплені рівні двократно вироджені по квантовому числу m_j .

11. ЯКА ПОЛЯРИЗАЦІЯ КОМПОНЕНТ РОЗЩЕПЛЕННЯ В ЕФЕКТІ ШТАРКА?

- 1) σ -компоненти можуть бути неполяризованими;
- 2) σ -компоненти можуть бути лінійно поляризованими;
- 3) π -компоненти поляризовані перпендикулярно напрямку електричного поля;
- 4) π -компоненти поляризовані паралельно напрямку електричного поля;

Література

- 1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов.- М.: Высш. шк. -1989.- 489с (§44-47).
- 2. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. Пособие. Часть 1. Атомная физика. М.: Наука. Гл.ред. физ. мат. лит. - 1986. -416с. (§35-43).
- 3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Голов. из-во, -1984. -271с. (§7.1 - 7.5).
- 4. Шпольский Э.В. Атомная физика.Том 2. - М.: Из-во «Наука». - 1974. -575с. (§67, 77, 78, 79).
- 5. Гайда Р.П. Атомна фізика. Львів. -1965. - 356с. (§43, 52, 53).

Глава 18. ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

*«Хімік, який є не фізик, є ніщо!»
Роберт Вільгельм Бунзен –
німецький хімік.*

18.1. Вступ. 18.2. Іонний зв'язок. 18.3. Ковалентний зв'язок. 18.4. Сили Ван-дер-Ваальса. 18.5. Водневий зв'язок. 18.6. Метод валентного зв'язку. 18.7. Метод молекулярних орбіталей. 18.8. Гібридизація орбіталей. 18.9. Висновки. 18.10. Контрольні запитання та вправи, тестові завдання

18.1. Вступ.

Сукупність атомів утворюють молекули. Вони складаються з декілька атомних ядер, оточених електронними хмарами. Молекули утворюються під дією сил хімічного зв'язку між атомами. Він утворюється, головним чином, за рахунок *електричної взаємодії зовнішніх валентних електронів*. Це твердження засновано на таких фактах:

- 1) існуванні кореляції між електронною конфігурацією зовнішніх електронних оболонок атомів і їхніми хімічними властивостями;
- 2) незалежності характеристичних рентгенівських спектрів від різновиду сполуки, у якій знаходиться елемент;
- 3) суттєвих змінах оптичних спектрів при утворенні з атомів молекул.

Розрізняють декілька типів хімічного зв'язку:

- ***іонний (гетерополярний) зв'язок;***
- ***ковалентний¹ (гомеополярний) зв'язок (енергії $\sim 10^2$ кДж/моль ~ 1 еВ);***
- ***Ван-дер-Ваальсові сили або дипольний зв'язок ($\sim 0,1 \div 1$ кДж/моль $\sim 0,001 \div 0,01$ еВ);***
- ***радикальний зв'язок;***
- ***водневий зв'язок ($\sim 10 \div 50$ кДж/моль $\sim 0,1 \div 0,5$ еВ).***

У природі здебільшого існують **змішані форми зв'язку**, проте досить часто один із різновидів молекулярного зв'язку може переважати над іншими, що полегшує його вивчення.

¹ Ковалентний походить від латинських слів со - разом і valens - те, що має силу.

18.2. Іонний зв'язок

Іонний або гетерополярний зв'язок утворюється кулонівським притягінням між протилежно зарядженими іонами, що входять до складу сполук, наприклад, між Na^+ та Cl^- (рис.18.1). Найбільш імовірно іони утворюються з атомів із не заповненими зовнішніми електронними оболонками. Ці атоми втрачають або захоплюють електрони. Внаслідок обміну електронами в іонах формуються заповнені симетричні електронні оболонки з нульовим кутовим моментом, які подібні до замкнених електронних оболонок атомів інертних газів He, Ne, Ar, Kr, Xe. Необхідна для виходу електрона з атома енергія називається енергією іонізації (V_i), а для приєднання електрона – енергією електронного споріднення (χ). Іонний зв'язок виникає тоді, коли енергія, що витрачається на обмін електронами, ($V_i + \chi$) менша за енергію кулонівського притягіння протилежно заряджених іонів ($|V_i + \chi| < E_{\text{Кул}}$). Напри-

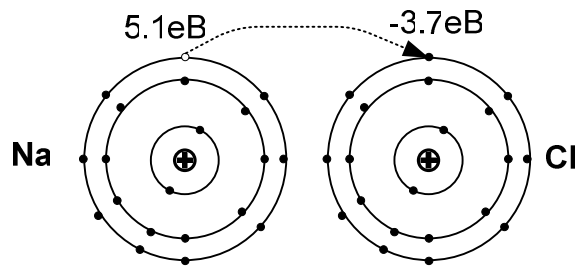


Рис.18.1. Іонний зв'язок молекули NaCl.

клад, при утворенні молекули NaCl атом Na втрачає електрон й стає іоном Na^+ , витрачаючи на іонізацію енергію 5,1eV, атом Cl набуває електрон, стає іоном Cl^- й збільшує свою енергію на величину електронної спорідненості -3,7eV. Втрата енергії компенсується кулонівською енергією притягіння іонів Na^+ і Cl^- , яка рівна $E_{\text{Кул}} = -e^2/R_{AB} = -4,2\text{eV}$. Утворюється стійка молекула NaCl, бо при цьому має місце значний виграш в енергії $E_{\text{NaCl}} = E_{\text{Na}^+} + E_{\text{Cl}^-} - E_{\text{Кул}} = -5,1\text{eV} + 3,7\text{eV} - 4,2\text{eV} = -5,6\text{eV}$. Нових ідей для розуміння природи цього зв'язку не потрібно. Необхідно лише враховувати, що на малих відстанях між іонами (R_{AB}) крім кулонівського притягіння існує відштовхування між ядрами. Боротьба притягіння та відштовхування призводить до появи рівноважної структури з мінімумом потенціальної енергії при $R_{AB} = R_{AB,m}$ (рис.18.2), тобто до утворення стабільної молекули з іонним зв'язком. Для молекули NaCl відстань, що визначається із величини $E_{\text{Кул}}$, становить $R_{\text{NaCl}} = e^2/E_{\text{Кул}} = 0,25\text{нм}$, що досить вірогідно. Повна енергія системи іонів, що входять до складу молекули, менше повної енергії атомів, з яких складається молекула.

Енергія зв'язку на рис 18.2 визначається глибиною екстремуму потенціальної енергії V_m .

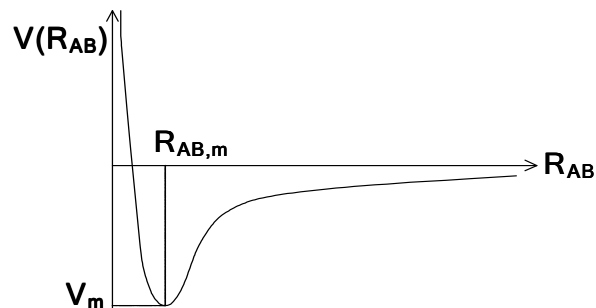


Рис.18.2. Енергія взаємодії двох іонів.

18.3. Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок - це типово квантомеханічне явище, що не має класичного аналога. Воно виникає, коли відстань між частинками стає сумірною з довжиною хвилі де Бройля.

Розглянемо його на прикладі найпростішої молекули H_2 , миттєве положення електронів і протонів ($Z = 1$) якої наведено на рис.18.3. Запишемо її потенціальну енергію:

$$V = V_A^0 + V_B^0 + V' = -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}}, \quad (18.1)$$

де

$$V' = -\frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}}. \quad (18.2)$$

Розглянемо адіабатичне наближення, коли рухом ядер можна знехтувати в зрівнянні з рухом електронів, тому що маса електронів значно менша маси ядра ($m_0 \ll M$). У цьому наближенні між'ядерна відстань R_{AB} стає параметром, зміна якого дозволяє прослідкувати за станом електронів при об'єднанні атомів у молекулу. Таку задачу вперше розглянули Гайтлер і Лондон (1927р.). Скористаємось основним рівнянням для стаціонарних станів:

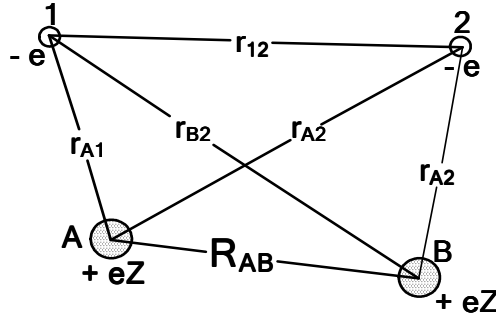


Рис.18.3. Схема розподілу зарядів у молекулі водню.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (18.3)$$

$$\text{де } \hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + V', \text{ а } H_{1,2}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{1,2} + V_{A,B}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{1,2} - \frac{e^2}{r_{1A,2B}}.$$

При $V' = 0$ цю задачу, як і в главі 13, можна розділити на дві незалежних задачі для не взаємодіючих атомів водню, для яких існує розв'язок у вигляді: $\psi_A(r_1)$, $\psi_B(r_2)$; E_A^0 , E_B^0 .

Хвильова функція електрона в молекулі H_2 залежить не тільки від просторових координат \mathbf{r}_1 та \mathbf{r}_2 але й від спінів. У зв'язку із цим, згідно принципу Паулі, хвильова функція повинна бути антисиметричною відносно перестановки координат \mathbf{r}_1 та \mathbf{r}_2 та спінів. Задача спрощується, якщо шукати хвильову функцію у вигляді добутку просторової й спінової частин хвильової функції (див. 13-ту главу). У цьому разі задача розділяється на дві задачі:

по-перше, для синглетного стану з антипаралельними спінами й сумарним спіновим числом $S=0$, для якого спінова функція $N_{\uparrow\downarrow}$ - антисиметрична, а просторова - симетрична, хвильова функція має вигляд:

$$\psi_C = N_{\uparrow\downarrow} \{ \psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) \}, \quad (18.4)$$

а стан називатимемо симетричним (C);

по-друге, для триплетного стану з паралельними спінами й сумарним спіновим числом $S=1$, для якого спінова функція $N_{\uparrow\uparrow}$ - симетрична, а просторова - антисиметрична, хвильова функція має вигляд:

$$\psi_A = N_{\uparrow\uparrow} \{ \psi_A(1) \psi_B(2) - \psi_A(2) \psi_B(1) \}, \quad (18.5)$$

а стан називатимемо антисиметричним (A). На схематичному рис.18.4 наведені ці два випадки хвильових функцій. Видно, що синглетна хвильова функція C-стану для антипаралельних спінів ($\uparrow\downarrow$) не

змінює свого знаку при переході від ядра А до ядра В, тоді як триплетна хвильова функція А-стану для паралельних спінів ($\uparrow\uparrow$) змінює свій знак. Різний вигляд хвильових функцій у цих двох випадках указує, що в них буде різний розподіл електронної хмари між атомними ядрами.

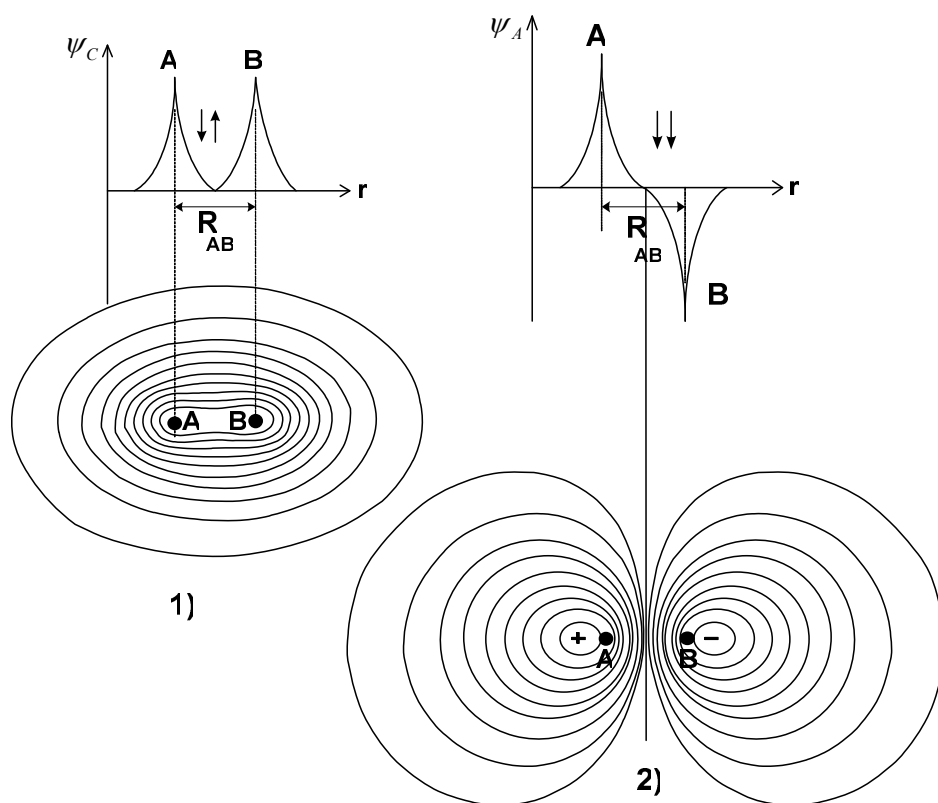


Рис.18.4. Хвильові функції: 1) – синглетного та 2) – триплетного станів.

У синглетному стані з антипаралельними спінами ($\uparrow\downarrow$) в просторі між атомними ядрами А і В квадрат хвильової функції не рівний нулеві, тоді як у триплетному стані з паралельними спінами ($\uparrow\uparrow$) він рівний нулеві. Це означає, що в синглетному стані між атомними ядрами А і В утворюється електронна хмара, яка їх притягує, а в триплетному стані таке притягіння відсутнє. Тому в синглетному стані, створюється **зв'язуюча** система (орбіталь), тоді як у триплетному

стані створюється **розрихляюча система (орбіталь)**. Цього достатньо для того, щоб установити якісну різницю між двома станами, проте не ясно, чи буде при цьому виграш в енергії. Тому потрібно розв'язати задачу й порівняти значення енергії цих станів.

У першому наближенні розв'яжемо задачу методом збурень, який вперше був використаний Гайтлером і Лондоном у 1927 р. для H_2 і вже застосовувався нами для розгляду атома He у 13-й главі:

$$E_{A\uparrow\uparrow, C\uparrow\downarrow} = \int \psi_{A,C}^* \hat{H} \psi_{A,C} d^3r_1 d^3r_2 = \int \psi_{A,C}^* (\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + V') \psi_{A,C} d^3r_1 d^3r_2 = E^0 + I \quad (18.6)$$

Тут хвильові функції молекули H_2 в нульовому наближенні створюються лінійною комбінацією хвильових функцій ізольованих атомів ($\psi_A^0(r_1), \psi_B^0(r_2)$), $dv = dv_1 dv_2 = d^3r_1 d^3r_2$, а $I = \int \psi_{A,C}^* V' \psi_{A,C} dv$.

(18.7)

Метою розв'язку є визначення знаку інтегралу I . Коли $I > 0$, то переважає відштовхування, бо $\Delta E = E - E^0 = I > 0$, а в протилежному випадку, коли $I < 0$, переважає притягіння, внаслідок чого з атомів може утворитись молекула.

Насамперед потрібно нормувати хвильові функції (18.4) і (18.5). Умова нормування має вигляд

$$\int \psi_{A,C}^* \psi_{A,C} dv_1 dv_2 = 1 \quad (18.8)$$

Підставивши в (18.8) хвильові функції для антисиметричного (синглетного) (18.4) і антисиметричного (триплетного) (18.5) станів отримаємо такий вираз для $N_{A\uparrow\uparrow, C\uparrow\downarrow}$ - спінової функції:

$$N_{A\uparrow\uparrow, C\uparrow\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}(1 \pm S^2)^{\frac{1}{2}}} \begin{cases} + \text{ для } C \uparrow\downarrow \\ - \text{ для } A \uparrow\uparrow \end{cases} \quad (18.9)$$

Тут S – інтеграл перекриття

$$S = \int \psi_A^*(1) \psi_B(1) dv_1, \quad (18.9^*)$$

який знаходиться в межах $0 \leq S \leq 1$ (його не слід плутати з сумарним спіновим числом, яке теж позначається через S).

Для обчислення інтегралу перекриття підставимо в (18.9*) хвильову функцію основного стану атома Н у вигляді

$$\psi_A(1) = (\pi a_0)^{-0,5} e^{-\frac{r_{A1}}{a_0}}; \quad \psi_B(2) = (\pi a_0)^{-0,5} e^{-\frac{r_{B2}}{a_0}};$$

$$\psi_A(2) = (\pi a_0)^{-0,5} e^{-\frac{r_{A2}}{a_0}}; \quad \psi_B(1) = (\pi a_0)^{-0,5} e^{-\frac{r_{B1}}{a_0}}, \quad \text{де } a_0 = \hbar^2 / m_0 e^2.$$

Перейдемо до еліптичних координат $\mu, \nu = (r_{A1} + r_{B1})/R$ і $v = (r_{A1} - r_{B1})/R$, де φ - кут повороту навколо прямої, що з'єднує ядра, а $d\tau = (R^2/8)(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\varphi$ - елемент об'єму. Інтегрування проводиться в межах $1 \leq \mu \leq \infty$;

$$S = \frac{\rho^3}{8\pi} \int_1^\infty e^{-\rho\mu} d\mu \int_{-1}^1 (\mu^2 - \nu^2) d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi,$$

де $\rho = R_{AB}/a_0$. При обчисленні [5,6] враховано, що

$$\int_1^\infty \mu^n e^{-\rho\mu} d\mu = \frac{n! e^{-\rho}}{\rho^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{\rho^k}{k!} \equiv D_n(\rho).$$

В цьому разі $S = (1 + \rho + \rho^2/3) \exp\{-\rho\}$.

Інтеграл **I** у (18.7) після підстановки виразів хвильових функцій (18.4) і (18.5) і обчислень набуває вигляду:

$$I = \frac{C \pm A}{1 \pm S^2} \begin{cases} + \text{ для } C \uparrow \downarrow \\ - \text{ для } A \uparrow \uparrow \end{cases}, \quad (18.10)$$

Інтеграл **C** називається **кулонівським** інтегралом

$$C = \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) V' \psi_A(1) \psi_B(2) dv, \quad (18.10^*)$$

а **A** - **обмінним інтегралом**

$$A = \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) V' \psi_A(2) \psi_B(1) dv. \quad (18.10^{**})$$

Спочатку розглянемо **кулонівський інтеграл**. Підставивши в (18.10*) функції V' із (18.1) отримаємо для C вираз:

$$C = \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \left(-\frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) \psi_A(1) \psi_B(2) dv_1 dv_2 =$$

$$= -\int \psi_A^2(1) \frac{e^2}{r_{B1}} dv_1 - \int \psi_B^2(2) \frac{e^2}{r_{A2}} dv_2 + \int \psi_A^2(1) \psi_B^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (18.11)$$

$$C = \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \left(-\frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_A(1) \psi_B(2) dv_1 dv_2 =$$

$$\begin{aligned}
&= -\int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \frac{e^2}{r_{B1}} \psi_A(1) \psi_B(2) dv_1 dv_2 - \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \frac{e^2}{r_{A2}} \psi_A(1) \psi_B(2) dv_1 dv_2 + \\
&+ \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_A(1) \psi_B(2) dv_1 dv_2 + \frac{e^2}{R_{AB}} \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \psi_A(1) \psi_B(2) dv_1 dv_2 = \\
&= \int \psi_A^2(1) \frac{e^2}{r_{B1}} dv_1 - \int \psi_B^2(2) \frac{e^2}{r_{A2}} dv_2 + \int \psi_A^2(1) \psi_B^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{e^2}{R_{AB}}.
\end{aligned}$$

Перший член кулонівського інтеграла **C** - це середня енергія кулонівської взаємодії атомного ядра В з електроном 1, який створює "електронну густину" $\rho_1 = -e\psi_A(1)$. Другий член описує кулонівську взаємодію атомного ядра А з електроном 2, який створює "електронну густину" $\rho_2 = -e\psi_B(2)$. Третій член описує кулонівську взаємодію обох електронів між собою, а четвертий - кулонівське відштовхування ядер А і В.

Якщо скористатись хвильовими функціями для атома водню в не збудженому стані

$$\begin{aligned}
\psi_A(1) &= (\pi a_0)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_{A1}}{a_0}} \\
\psi_B(2) &= (\pi a_0)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_{B2}}{a_0}}
\end{aligned}$$

і перейти до еліптичних координат, то кулонівський інтеграл можна обчислити аналітично [5,6]

$$C = \frac{e^2}{R_{AB}} e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(1 + \frac{5}{8} \frac{R}{a_0} - \frac{3}{4} \left(\frac{R_{AB}}{a_0} \right)^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{R_{AB}}{a_0} \right)^3 \right). \quad (18.12)$$

З формули (18.12) видно, що кулонівський інтеграл завжди позитивний ($C > 0$ при $1 \geq R/a_0 > 0$ й $C \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$).

Тепер розглянемо **обмінний інтеграл А**, який визначається формулою (18.10**). Він характеризує **обмінну енергію**, яка не має класичного аналога, і виникає внаслідок кулонівської взаємодії електронів з ядрами. Вона зв'язана з кореляцією руху електронів і виникає внаслідок симетрії хвильових функцій згідно принципу Паулі, бо стани двох тотожних частинок повинні описуватись не функціями $\psi_A(1)$ і $\psi_B(2)$ або $\psi_A(2)$ і $\psi_B(1)$, а їхніми симетричними та антисиметричними комбінаціями. Таким чином, обмінна енергія є проявом специфіки

квантових законів руху систем однакових частинок, **і має такі основні властивості.**

По-перше, вона не рівна нулю ($A \neq 0$) лише тоді, коли хвильові функції ψ_A і ψ_B **перекриваються**. Це означає, що деякий час частинки перебувають в одній і тій же частині простору, як це видно на рис.18.5. Чим більше перекриття хвильових функцій, тим більше буде обмінна енергія.

По-друге, **має знак плюс або мінус** у залежності від того, симетрична, чи асиметрична спінова функція, тобто паралельні, чи антипаралельні спіни взаємодіючих частинок. Існування частинок із напівцілим спіном призводить до існування різних станів у системі частинок, що відрізняються знаком обмінної енергії. Дійсно енергетичні рівні триплетних і синглетних станів різні. Залежності від знаку обмінної енергії в природі реалізуються різні випадки: феромагнетики з паралельними спінами та антиферомагнетики з антипаралельними спінами. Вона впливає на енергії стаціонарних станів атомів, починаючи з атома He, і грає головну роль в утворенні ковалентного хімічного зв'язку в молекулах і кристалах. Ця енергія має також важливе значення у внутрішньоядерних взаємодіях.

По-третє, обмінна енергія або ковалентний зв'язок **насичується**, бо існує граничне число двоелектронних попарних зв'язків при об'єднанні атомів у молекулах.

По-четверте, вона **анізотропна** - виявляє **направленість**, яка визначає стереохімічну будову молекул, іонів, радикалів із ковалентними зв'язками.

Аналіз обмінного інтеграла A для ковалентного зв'язку показав, що

$$\begin{aligned} A &< 0 && \text{при } R > R_0 \\ A &\rightarrow 0 && \text{при } R \rightarrow \infty \\ A &> C. \end{aligned}$$

Таким чином, знаючи співвідношення між C і A , можна проаналізувати внесок ΔE . Нагадаємо, що, згідно формули (18.10)

$$\Delta E = \begin{cases} \frac{C + A}{1 + S^2} = \frac{C - |A|}{1 + S^2} < 0 \text{ для } \uparrow\downarrow \\ \frac{C - A}{1 - S^2} = \frac{C + |A|}{1 + S^2} > 0 \text{ для } \downarrow\downarrow \end{cases} \quad (18.13)$$

Для синглетних станів $\Delta E(\uparrow\downarrow) < 0$ ми маємо виграти енергії системи, бо $E = E_0 + \Delta E < E_0$, а для триплетних станів $\Delta E = E_0 + \Delta E > E_0$ значить маємо програш в енергії системи. На рис.18.5 зображена залежність ΔE від міжядерної відстані R_{AB} . На ній з'являється мінімум, який указує на рівноважний стан молекули H_2 при $R_{AB}=R_0=1,51a_0 = 0,8 \text{ \AA}$, що дає енергію дисоціації $E_D=3,14\text{eV}$. Досить часто цю відстань

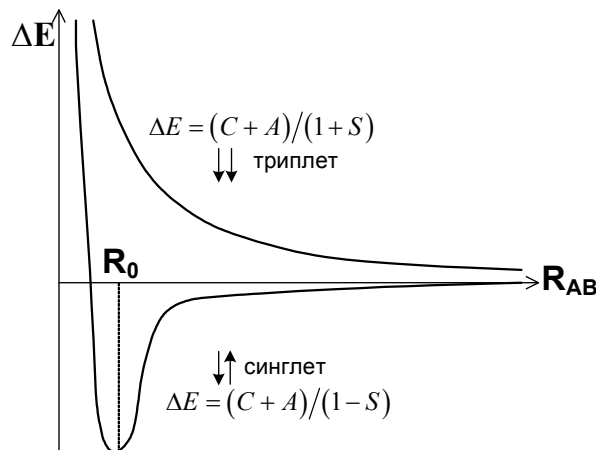


Рис.18.5. Залежність $\Delta E(R_{AB})$ 2-х атомів Н для: триплетних і синглетних станів.

R_0 називають довжиною зв'язку. Цей термін, хоч і не вдалий, бо зв'язок – це взаємодія, але досить широко вживається. Експериментально отримана величина була $E_D=4,48\text{eV}$, що дає $R_0 = 0,74 \text{ \AA}$. Розбіжність між теоретичними й експериментальними значеннями зменшується при використанні наступних наближень у методу теорії збурень, котрий використовувався в цій задачі.

Скориставшись хвильовими функціями, що були отримані для молекули H_2 , можна побудувати квадрат хвильової функції - просторовий розподіл густини електронної хмари. Він наведений на схематичному рис.18.6 за допомогою ліній однакової густини. Видно, що для зв'язуючого стану - з антипаралельними спінами між ядрами утворюється значна густина електронної хмари (рис.18.6.а), тоді як в антизв'язуючому стані - з паралельними спінами (рис.18.6.б) густина електронної хмари зменшується майже до нуля, що корелює з виглядом симетричних і антисиметричних хвильових функцій (див. також рис.18.4).

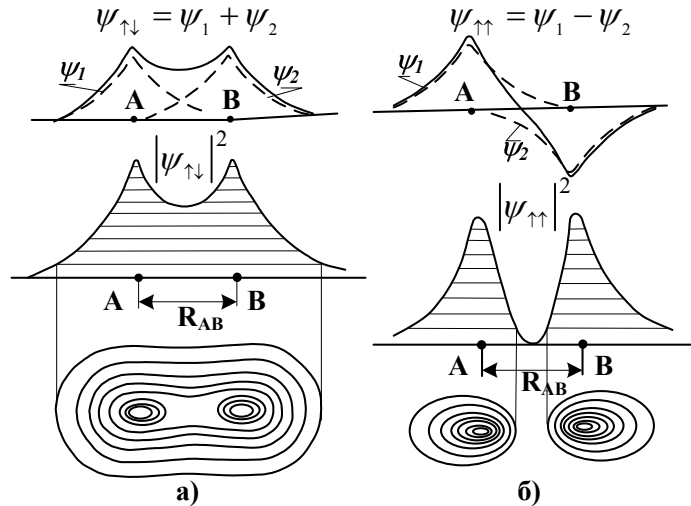


Рис.18.6. Просторовий розподіл густини електронної хмари ($|\psi|^2$):
а) - для синглетного і б) - для триплетного станів.

Не слід думати, що основною причиною утворення ковалентного зв'язку є магнітна взаємодія між електронними спінами в синглетному стані молекули. Магнітна взаємодія не грає суттєвої ролі, бо менша обмінної взаємодією. Вплив спіну полягає в тому, що він, згідно принципу Паулі, вимагає, щоб хвильова функція системи електронів була антисиметрична відносно їхньої перестановки. Дійсно, можна показати, що в молекулярному іоні H_2^+ , який має один електрон, також діють ковалентні сили. Цей іон існує в природі й спостерігається в електричних розрядах за допомогою мас-спектрометрів. На відміну від молекули H_2 , потенціальна енергія електрону в молекулярному іоні H_2^+ має більш простий вигляд, бо відсутній другий електрон. Для його стаціонарних станів рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{R} \right) \psi = 0. \quad (18.14)$$

Побудуємо молекулярні орбіталі для H_2^+ так, як і для H_2 у вигляді

$$\psi_{C,A} = N_{C,A} (\psi_A - \psi_B) \quad (18.15)$$

Підставляючи (18.15) у (18.14), знайдемо вираз для енергії електрона, подібний до виразу (18.11) для молекули H_2

$$E_{\frac{C}{A}} = E_S^0 + \frac{C \pm A}{1 \pm S}, \quad (18.16)$$

де **C**, **A** і **S** - кулонівський, обмінний і інтеграл перекриття відповідно

$$\begin{aligned} S &= \int \psi_A \psi_B dv \\ C &= \int \psi_A \left(-\frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_A dv \\ A &= \int \psi_A \left(-\frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right) \psi_B dv \end{aligned} \quad (18.16^*)$$

Коли у формули (18.16*) для інтегралів **S**, **C**, **A** підставити значення хвильових функцій для 1s стану атома Н і перейти до еліптичних координат, то вони обраховуються аналітично [5.6], і енергія стаціонарного стану для H_2^+ матиме вигляд:

$$E_{\frac{C}{A}} = E_{1s}^0 + \frac{e^2}{R} \frac{(1+\rho)e^{-2\rho} \pm (1-2\rho/3)e^{-\rho}}{1+(1+\rho+\rho^2/3)e^{-\rho}}, \quad (18.17)$$

де $\rho = R_{AB}/a_0$, а $a_0 = \hbar^2/e^2 m_0 = 0,0529 \text{ нм}$.

З аналізу цієї формули можна дійти висновку, що $\Delta E < 0$ для симетричної хвильової функції (для якої використаний знак +) на відстані між ядрами $\rho > 2,5$ має місце притягіння. Обмінна енергія й у цьому разі зменшує потенціальну енергію системи, хоча до її складу входить лише один електрон.

Таким чином, **обмінна енергія є причиною ковалентних зв'язків**. Вона виникає внаслідок специфіки квантових законів руху електронів і не має класичних аналогів. У методі молекулярних орбіталей, який був використаний для її розгляду, ураховувалась лише фермівська кореляція, яка визначається **електростатичним відштовхуванням електронів і статистичними особливостями системи, зокрема, принципом виключення Паулі**. Для більш точних розрахунків необхідно додатково враховувати кулонівську кореляцію, яка обумовлена взаємодією всіх електронів у молекулярній системі, що досягається за допомогою, наприклад, методу конфігураційної взаємодії.

18.4. Сили Ван-дер-Ваальса

Ці сили утворюються внаслідок взаємодії наведених диполів, які коливаються навіть при дуже низьких температурах. Гамільтоніан для системи двох диполів має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{2} m_0 \omega_0^2 x_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{1}{2} m_0 \omega_0^2 x_2^2 - \lambda x_1 x_2, \quad (18.18)$$

де x_1, x_2 - координати електронів, ω_0 - власна частота коливання диполів, $\lambda x_1 x_2$ - потенціальна енергія взаємодії диполів:

$$\lambda x_1 x_2 = \frac{e^2 x_1 x_2}{R^3}. \quad (18.19)$$

За допомогою формули (18.20) перейдемо до нормальних координат q_1 та q_2 : $(1/\sqrt{2})(q_1 + q_2) = x_1$; $(1/\sqrt{2})(q_1 - q_2) = x_2$. (18.20)

Тоді $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. (18.21)

Тут $\hat{H}_{1,2} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial q_{1,2}^2} + \frac{1}{2} m_0 \omega_{1,2}^2 q_{1,2}^2$ (18.22)

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{\lambda}{m_0}; \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 + \frac{\lambda}{m_0}; \quad (18.23)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial q_{1,2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_{1,2}} \pm \frac{\partial \psi}{\partial x_{2,1}} \right); \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_{1,2}^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \pm 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \right)$$

Знайдемо енергію нульових коливань взаємодіючих диполів

$$E_0 = \frac{\hbar}{2} (\omega_1 + \omega_2) \cong \hbar \omega_0 - \frac{\lambda^2 \hbar}{4m_0^2 \omega_0^3} \quad (18.24)$$

Енергія зв'язку - це різниця між E_0 і енергією 2-х диполів, що не взаємодіють,

$$V(R) = E_0 - \hbar \omega_0 = -\frac{\hbar \lambda^2}{4m_0^2 \omega_0^3} = -\frac{\hbar e^4}{4m_0^2 \omega_0^3 R^6} \quad (18.25)$$

Згідно формули вона від'ємна, тобто виникає виграш в енергії, Внаслідок цього між диполями виникають сили притягання Ван-дер-Ваальса. Формула (18.25) відображає основні риси сил Ван-дер-Ваальса:

1. універсальність (незалежність від природи речовини);
2. незалежність від температури;
3. близькодію, бо сили Ван-дер-Ваальса швидко затухають при збільшенні відстані між взаємодіючими диполями ($V(R) \sim R^{-6}$).

18.5. Водневий зв'язок

У молекулах, до складу яких входять атоми водню (H_2F_2 , H_3F_3 , H_nF_n , H_2O тощо) виникає водневий зв'язок. Кисень, наприклад, у молекулах H_2O сильно взаємодіє з воднем. Електрони мов би "стягуються" із протона й утворюються два "голих" протона, які утворюють зв'язок з електронами сусідніх атомів О. Водневий зв'язок - це бага-

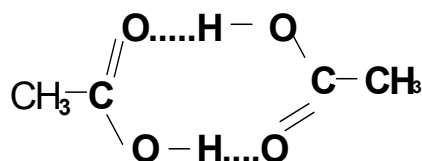


Рис.18.7. Структурна формула мурашкової кислоти.

тоцентровий зв'язок - найчастіше трьохцентрового типу $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$, в якому центральний атом Н, з'єднаний ковалентним зв'язком з електровід'ємним атомом Х (С, N, О, S), утворює додатковий зв'язок з атомом Y (N, О, S), що має направлену вздовж лінії цього зв'язку неподільну електронну пару. Приклад такого зв'язку наведений на рис.18.6 для мурашкової кислоти. *Водневий зв'язок є окремим випадком координаційного зв'язку, у якому між донором та акцептором*

переносяться електрони з наступним створенням пар та створенням загальної зв'язуючої орбіталі σ -типу. Довжини цих зв'язків досить великі. Наприклад, водневий зв'язок має довжину зв'язку $\ell_{\text{H} \cdots \text{O}} = 2,04 \text{ \AA}$, тоді як довжина ковалентного зв'язку становить $\ell_{\text{H-O}} = 0,96 \text{ \AA}$. Таким чином, водневий зв'язок слабший за ковалентний.

18.6. Метод валентного зв'язку

Кількісна теорія потребує складних розрахунків. Тому на практиці для аналізу молекул використовують *моделі: валентного зв'язку й молекулярних орбіталей*. У моделі валентного зв'язку молекула розглядається як група атомів, з'єднаних між собою ковалентними зв'язками. Вони утворюються двома електронними з антипаралельними спінами по одному від кожного атома, що взаємодіє. Позитивною рисою цієї моделі є можливість зображення молекул у вигляді простих хімічних формул, таких як H-O-H ; O=O ; $\text{N}\equiv\text{N}$, тощо. Такий зв'язок утворюють лише електрони незаповнених оболонок (див. таблицю 18.1).

Таблиця 18.1. Електронна конфігурація і валентність по відношенню до водню в методі валентного зв'язку

	Z	елек. кон- фігу- рація	Заселеність					ва- лен- тн.	фор- мула	ене рг. еВ
			1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z			
H	1	1s ¹	↓					1	H-H	4.7
He	2	1s ²	↓↑					0	-	-
Li	3	1s ² 2s ¹	↓↑	↓				1	Li-Li	1.0
Be	4	1s ² 2s ²	↓↑	↓↑				0	-	-
B	5	- 2p ¹	↓↑	↓↑	↓			1	B-B	2.3
C	6	- 2p ²	↓↑	↓↑	↓	↓		2	C=C	6.5
N	7	- 2p ³	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	3	N≡N	9.8
O	8	- 2p ⁴	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	2	O=O	5.1
F	9	- 2p ⁵	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	1	F-F	1.6
Ne	10	- 2p ⁶	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	-	-

З таблиці 18.1 видно, що валентність по відношенню до водню дорівнює подвоєному значенню повного спінового числа S , тобто вона дорівнює кількості неспарених електронів. Цей метод широко використовується в хімії. Проте іноді він призводить до невірних результатів. Наприклад, у молекулах B-B та O=O сумарне спінове число $S = 0$, бо всі їхні спіни спарені. Молекули з $S = 0$, повинні бути діамагнітними, а в дійсності вони парамагнітні, що не пояснює модель валентних зв'язків. Для цього потрібно застосувати більш досконалу модель молекулярних орбіталей.

18.7. Метод молекулярних орбіталей

У методі молекулярних орбіталей молекулу розглядають, як систему, зовнішні електрони якої належать усій молекулі. Молекулярні орбіталі будуються за допомогою лінійних комбінацій атомних орбіталей. Цей підхід уже використовувався при розгляді ковалентних зв'язків у розділі 18.3, і було встановлено, що лінійна комбінація атомних орбіталей дає можливість знаходити енергії зв'язку молекул. Так, для молекулярного іона водню й гомоядерної молекули H_2 – молекули з однаковими атомними ядрами було знайдено, що при складанні атомних орбіталей однакових знаків для синглетного стану, коли взаємодіють електрони з антипаралельними спінами, збільшується електронна густина між атомними ядрами. Виникають сили притягання, і така молекулярна орбіталь називається **зв'язуючою**. Якщо навпаки складаються орбіталі різних знаків для триплетного стану, коли взаємодіють електрони з паралельними спінами, то електронна густина між атомними ядрами зменшується, і виникають сили відштовхування. Така молекулярна орбіталь називається **розрихляючою**. Цей висновок знайшов експериментальне підтвердження, що дозволило на його основі якісно розглядати утворення ковалентних зв'язків. Установлено також, що знак молекулярної орбіталі визначається знаком атомної хвильової функції.

Зауважимо, що на відміну від атомів у молекулі завжди існує певний напрямок, який у двохатомній молекулі збігається з лінією, що з'єднує атомні ядра. Він визначається кулонівським полем атомних ядер. Наявність такого напрямку вимагає розгляду в молекулі проєкції моменту кількості руху на цей напрямок. Тому молекулярні стани характеризуються **квантовим числом λ** , яке визначає проєкції кутового моменту на цей напрямок ($L_z = \hbar\lambda$), де квантове число має значення $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$. Стан молекули з певним числом λ прийнято називати так, як указано в таблиці 7.2.

Розглянемо приклади використання методу молекулярних орбіталей до двоатомних гомоядерних молекул. При цьому будемо використовувати позначення: для парної або зв'язуючої орбіталі індекс g (gerade – від німецького слова парн), а для а непарної розрихляючої орбіталі індекс u (ungerade – від німецького слова непарна).

Таблиця 18.2. Стани молекул із різним квантовим числом λ				
λ	0	1	2	3
стан	σ	π	δ	γ

Ці приклади зображені на рис.18.8. Вони зрозумілі без додаткових коментарів. Коли взаємодіють симетричні s - стани, то виникає σ - зв'язок, а коли взаємодіють p-стани, то виникає π -зв'язок.

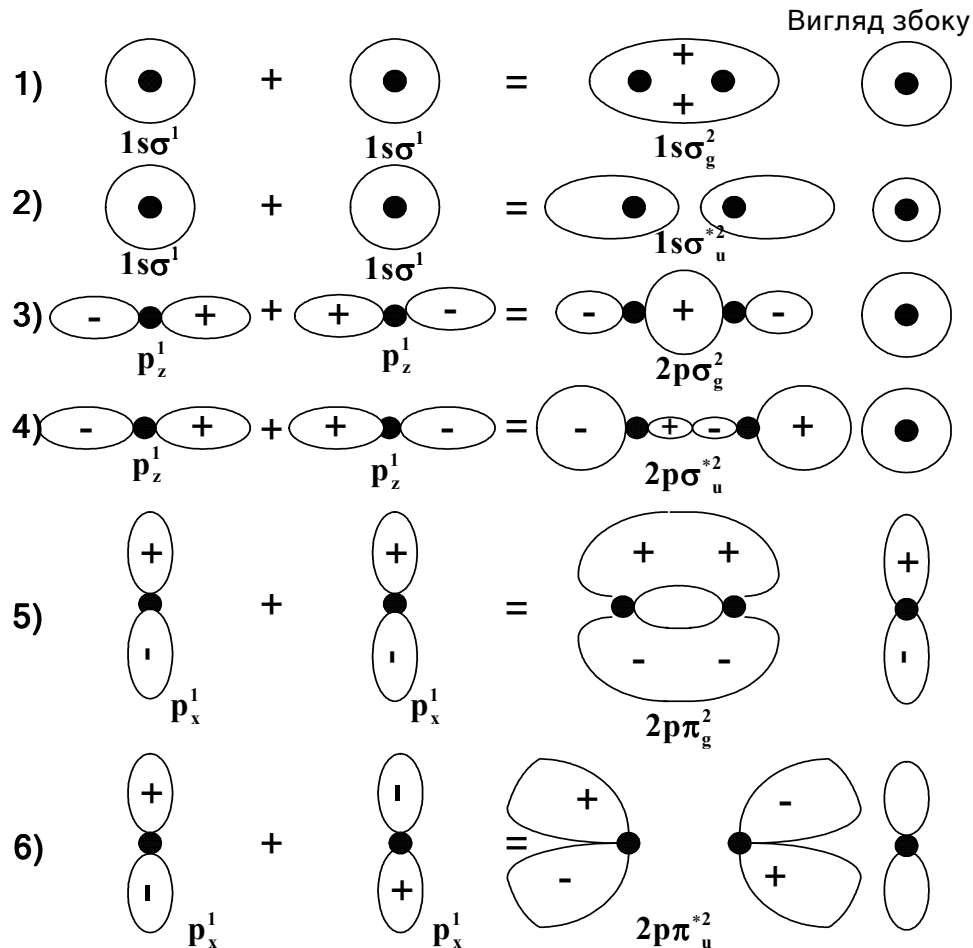


Рис.18.8. Орбіталі двохатомної гомоядерної молекули: 1) - $1s\sigma_s^2$ парної зв'язуючої з σ -зв'язком, 2) - $1s\sigma_u^{*2}$ непарної розрихляючої з σ -зв'язком, 3) - $2p\sigma_g^2$ - парної зв'язуючої з π -зв'язком, 4) - $2p\sigma_u^{*2}$ - непарної розрихляючої з σ -зв'язком, 5) - $2p\pi_g^2$ - парної зв'язуючої з π -зв'язком, 6) - $2p\pi_u^{*2}$ - непарної розрихляючої з π -зв'язком.

Вони мають *різну симетрію*: σ - зв'язок симетричний відносно обертання навколо осі, що проходить через атомні ядра молекули, а π -зв'язок - симетричний відносно площини, що проходить через атомні

ядра молекули й напрямок р-орбіталі атома, яка бере участь у формуванні π -зв'язку. Обчислювати енергії окремих орбіталей, нажаль, досить складно, тому для якісного аналізу часто використовують *кореляційні діаграми*. На рис.18.9 зображена кореляційна діаграма для молекули B_2 . На цій діаграмі праворуч і ліворуч зображені енергетичні стани окремих атомів (атомних орбіталей), а в центрі - енергетичні рівні атомів у молекулі (молекулярні орбіталі). Зв'язуючі орбіталі мають більші енергії зв'язку, і на діаграмі вони розташовуються нижче, ніж атомні орбіталі. Прийнято, що енергія атомів, які не взаємодіють, рівна нулеві, тому, як і для атома водню, чим більша енергія зв'язку, тим нижче розташована на діаграмі орбіталь.

Метод молекулярних орбіталей знайшов широке застосування. Він пояснює не тільки наявність валентностей, які в першому наближенні визначаються подвоєним сумарним спіновим числом $2S$, але й виникнення направлених молекулярних зв'язків - основи стереохімії. Для прикладу на рис.18.10.а і 18.10.б наведені направлені молекулярні орбіталі молекул води H_2O і аміаку NH_3 .

З рис.18.10 видно, що атоми Н у молекулі H_2O розташовані під прямим кутом, а в молекулі NH_3 - вздовж координатних осей x , y , z . Дослід показує, що значення кутів трохи більші, для H_2O вони становлять $104,5^\circ$ й для NH_3 - $107,5^\circ$, бо існують також сили відштовхування між атомами водню. Метод молекулярних орбіталей дозволяє зрозуміти геометрію будови молекул. Розглянемо молекулу води H_2O . Електронна конфігурація атомів в основних станах кисню - $1s^2 2s^2 2p^4$, водню - $1s^1$.

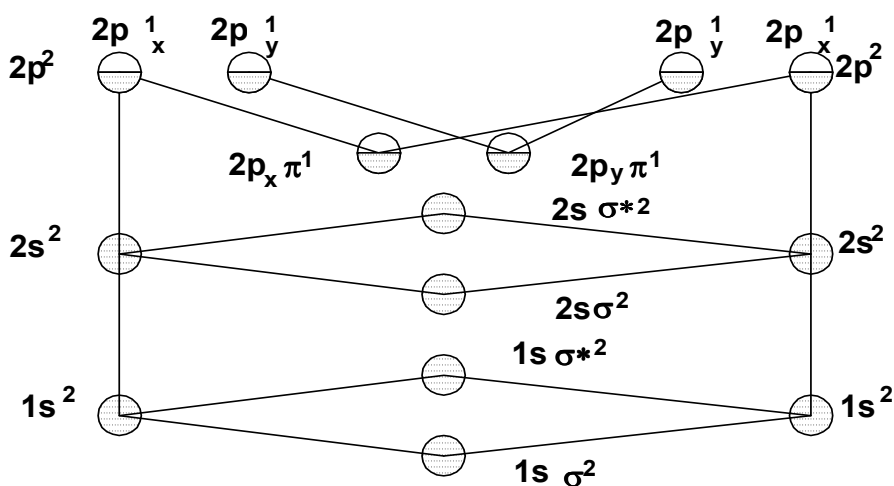
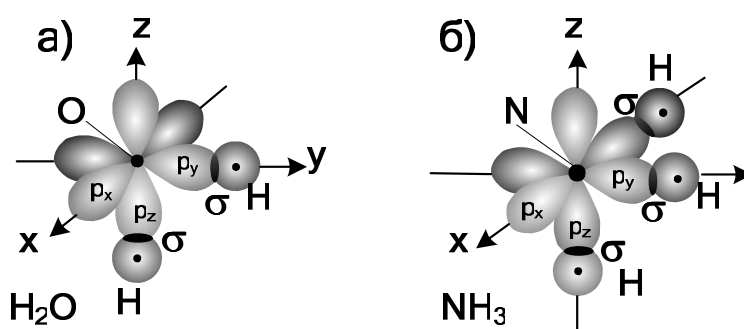


Рис.18.9. Кореляційна діаграма молекули B_2 .

У атома кисню атомна орбіталь $2p_x$ заповнена двома спареними електронами, а атомні орбіталі $2p_y, 2p_z$ зайняті одиночними електронами. Тому при зближенні атомів кисню та водню ці орбіталі об'єднуються з $1s^1$ орбітальною атома водню. Більш складні молекули також мають направлені орбіталі, які формують їхню просторову будову. Таким чином, можна стверджувати, **що наявність направлених орбіталей визначає просторову будову молекул, а тому їхнє вивчення надзвичайно важливе для стереохімії.**

Рис.18.10. Молекули : H₂O і NH₃.

18.8. Гібридизація орбіталей

У багатьох випадках для складних молекул необхідно додатково враховувати орбіталі збуджених молекулярних станів. При не дуже великих різницях в енергіях цих станів може відбуватись їхня **гібридизація** (від лат. слова *hibrida* – суміш).

Гібридизовані стани описують лінійною комбінацією окремих станів, що гібридизуються. Такі лінійні комбінації **змішані (гібридизовані)** стани молекул іноді бувають більш стабільними. На рис.18.11 наведена схема утворення гібридної sp -орбіталі, а на рис.18.12 наведено більш детально розподіл електронної густини при змішуванні орбіталей. Електронна густина, яка визначається квадратом хвильової функції завжди позитивна, проте зручно кожній області гібридної орбіталі приписувати знак “+” або “-” від знаку самої хвильової функції в цій області.

Найбільш чітко гібридизація спостерігається в численних сполуках вуглецю, в яких він реагує іншими атомами як чотирьохвалентний атом, тоді як у не збудженому стані він реагує як двохвалентний атом. Гібридизовані орбіталі здебільшого направлені,

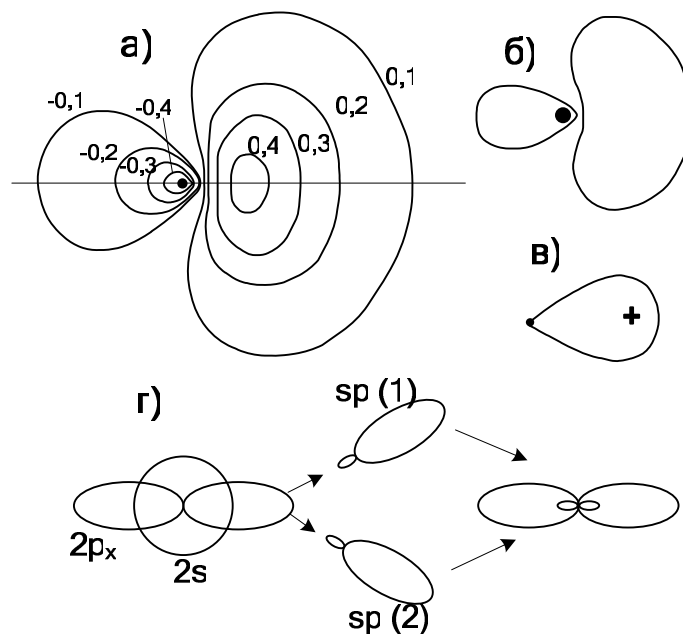


Рис.18.11. Гібридна sp -орбіталь: а – контурна діаграма електронної густини, б – гранична поверхня, в – зв'язуюча пелюстка, г – sp -орбіталі вуглецю.

тому за допомогою гібридних орбіталей утворюються різноманітні просторові молекули. Розглянемо деякі приклади гібридизованих орбіталей для найпростіших сполук вуглецю.

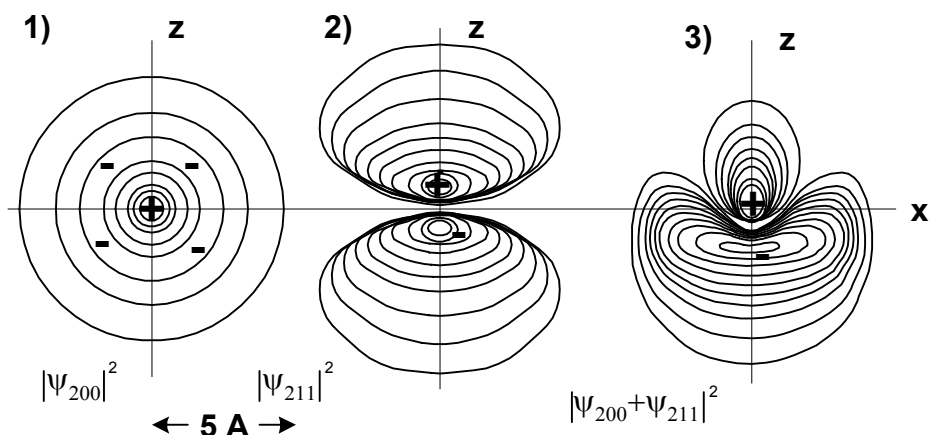


Рис.18.12. Контури електронної густини: 1)- $|\psi_{2,00}|^2$, 2)- $|\psi_{2,1,1}|^2$, 3)- $|\psi_{2,0,0}+\psi_{2,1,1}|^2$. Знаки “-” і “+” - це полярність хвильової функції.

Вуглець у не збудженому стані має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^2$. У цьому стані лише 2 електрони 2р оболонки можуть утворювати хімічний зв'язок, тому що 4 електрони оболонок 1s і 2s утворюють дві зв'язуючі й дві розриваючі молекулярні орбіталі, які компенсують одна одну, і не беруть участі в утворенні молекули. Проте один з електронів атома вуглецю, що знаходиться в не збудженому стані на 2s-оболонці, може збудитись, перейти на 2р-оболонку й утворити разом із двома електронами, що знаходились на цій оболонці в не збудженому стані, складні гібридизовані орбіталі. При цьому може утворюватись три різних випадки *гібридизованих орбіталей*: **1) sp - лінійна, 2) sp^2 - тригональна (трикутна) і 3) sp^3 - тетраедрична орбіталі (рис.18.13).**

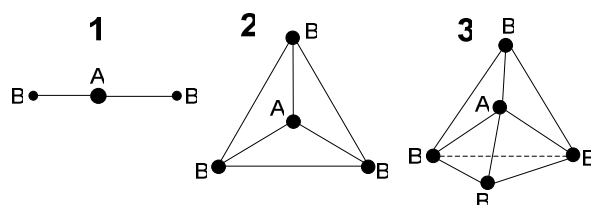


Рис.18.13. Гібридизації: 1 – sp лінійна, 2 – sp^2 плоска (трикутна), 3 – об'ємна (тетраедрична).

У першому випадку **лінійної sp -гібридної орбіталі** змішується s-орбіталь з однією з 3-х p-орбіталей, а останні дві p-орбіталі залишаються незайнятими. Утворюється чотирьохвалентний вуглець, у якому виникають дві гібридизовані sp -орбіталі й дві незайняті p-орбіталі (рис.18.11 і 18.12). За допомогою sp -орбіталей утворюється молекула ацетилену C_2H_2 , яка має потрійний зв'язок: два π - і один σ -зв'язок. Вона наведена на наступному рис.18.14.

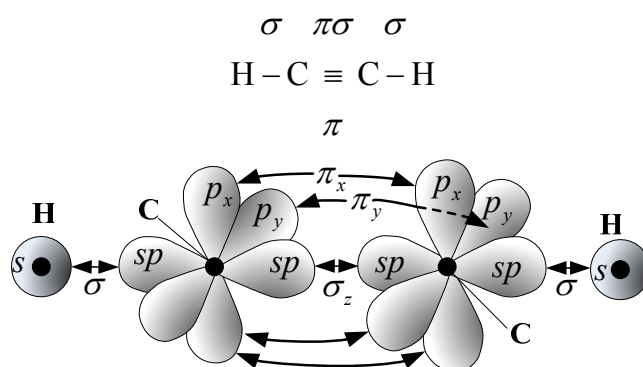


Рис.18.14. Схема sp - та p - зв'язків у випадку sp -гібридизації в молекулі ацетилену C_2H_2 .

У другому випадку **тригональної sp^2 -гібридизації** змішуються дві **p** - і одна **s**-орбіталь, що призводить до утворення трьох **sp** -гібридизованих орбіталей і однієї не гібридизованої **p**-орбіталі. Утворюється так званий *тригональний вуглець*. Прикладом молекули із трьома **sp** - гібридизованими орбіталями є молекула етилену C_2H_4 .

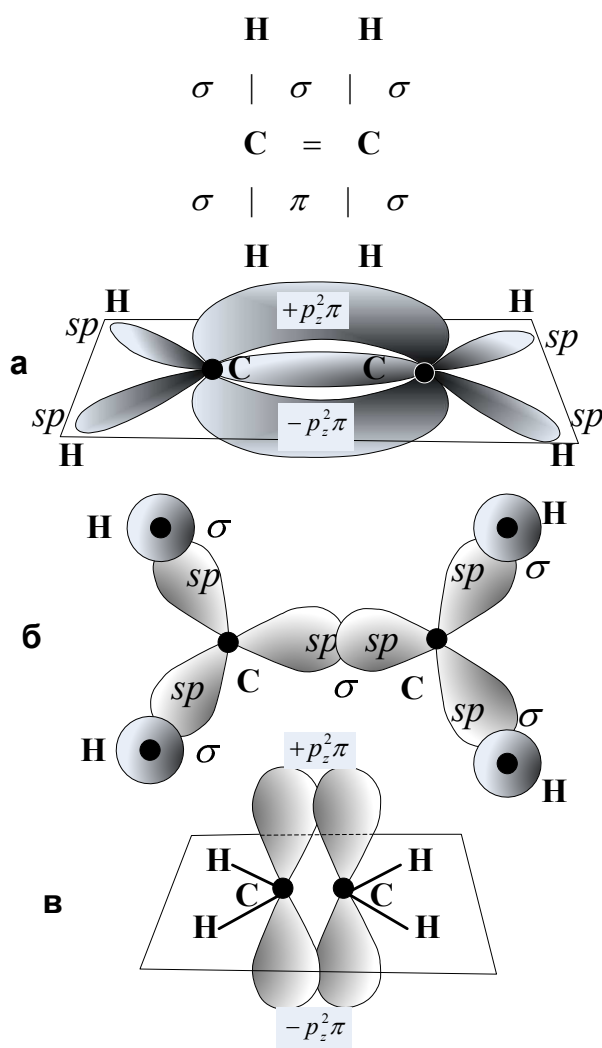


Рис.18.15. Схема молекули етилену C_2H_4 із подвійним π - та sp - зв'язком: а) – загальний вигляд, б) – вигляд зверху, в) – $p_z^2\pi$ орбіталі.

Її схема наведена на рис.18.15. Молекули C_2H_2 (ацетилену) і C_2H_4 (етилену) жорсткі відносно обертання навколо осі, що проходить

крізь ядра атомів вуглецю, бо для обертання потрібно витратити додаткову енергію для розриву π -зв'язку. Ця обставина дає можливість розрізняти **цис**- та **транс**- **сполуки**, що є добре відомим для хіміків фактом.

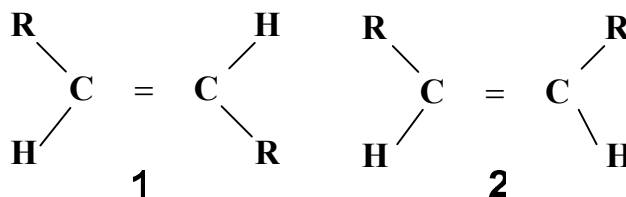


Рис.18.16. Структурні формули фумарових кислот: 1 – транс - і 2 – цис.

Приклади структурних формул **ізомерів** фумарової кислоти наведені на рис.18.16. Для того, що здійснити перехід від цис- до трансфумарової кислоти, потрібно подіяти світлом, тобто здійснити фотохімічну ізомеризацію. Під дією світла відбувається таутомірне перетворення, внаслідок якого молекула збуджується, і подвійний зв'язок перетворюється в одиначний зв'язок. Це полегшує обертання частини молекули навколо осі, яка проходить через атоми вуглецю.

У третьому випадку **тетрагональної sp^3 - гібридизації** змішуються одна **s**- і три **p**- орбіталі, що призводить до утворення тетрагонального вуглецю із **чотирма sp - орбіталями** (рис.18.17). Типовим прикладом сполуки з **sp^3 -гібридизованим вуглецем** є насичена сполука CH_4 .

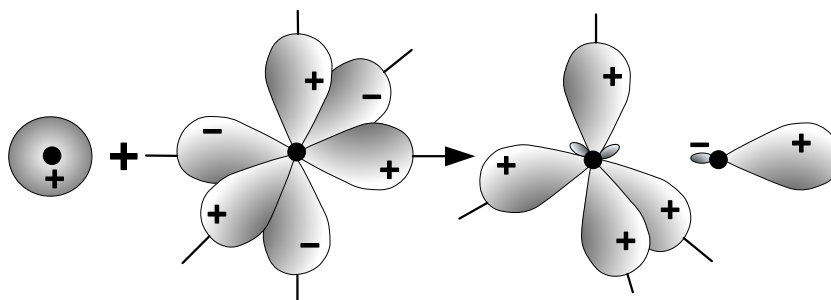
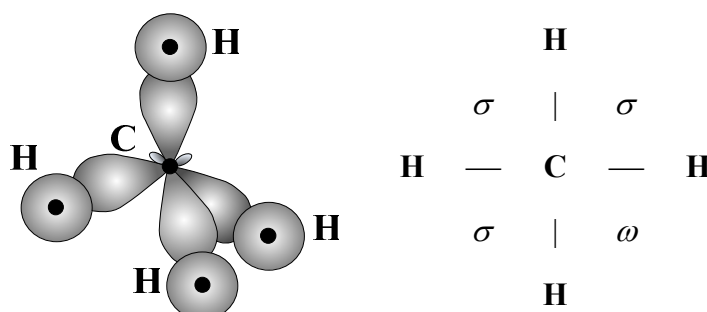
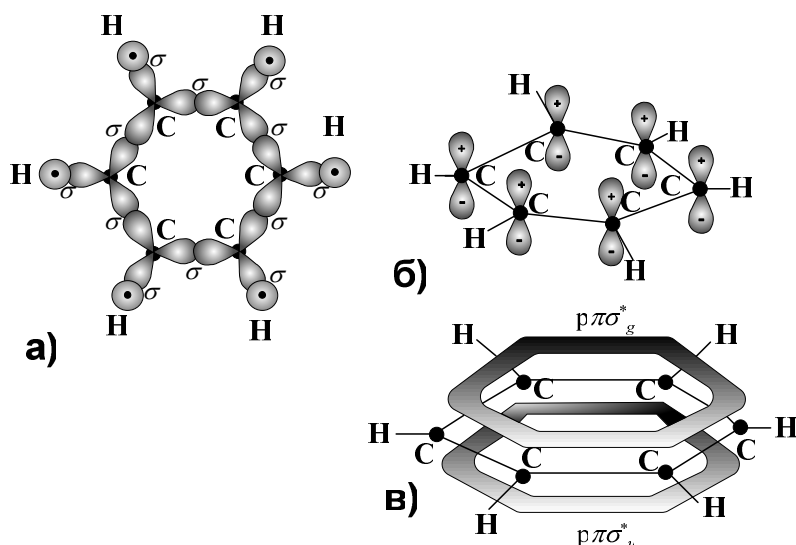


Рис.18.17. Схема sp^3 гібридизації.

Її структура схематично зображена на рис.18.18.

Рис.18.18. Молекула метану CH_4 .

Особливе місце займають сполуки, у яких утворюються **бензольні кільця**. Найпростішою із цих сполук є молекула бензолу C_6H_6 . Вона утворюється за допомогою 6-ти тригонально гібридизованих орбіталей вуглецю. Схема утворення молекулярних зв'язків цієї молекули зображена на рис.18.19. Перекриття 12 гібридних sp^2 -

Рис.18.19. Молекула бензолу C_6H_6 .

орбіталей 6 атомів вуглецю, локалізованих на площині, утворюють між собою 6 σ - зв'язків, а останні 6 sp^2 -орбіталей C утворює σ - зв'язки з s- орбіталями 6 атомів водню (а). Кожний атом з 6 атомів C має p_z -орбіталь, яка зайнята одним електроном (б). Вони утворюють 6 молекулярних $2p_z$ -орбіталей бензолу, локалізованих у площинах перпендикулярних до площини локалізації атомів C (в). Три зв'язуючі орбіталі складають неперервний розподіл електронної густини навколо молекули, яка утворюється з 6 нелокалізованих електронів. Усі

шість $2p_z$ молекулярних орбіталей можна скомбінувати за допомогою шести можливих способів і отримати 3 зв'язуючих і 3 розрихляючих π -орбіталі. Зв'язуючі орбіталі, що мають найменші енергії, зайняті електронами. При цьому утворюється неперервний розподіл електронної густини, локалізований вище й нижче площини бензольного кільця. Виявляється, що шість електронів належать усій молекулі бензолу, а не будь-якій виділеній парі електронів. Ці електрони називаються *нелокалізованими*.



ПОЛІНГ ЛАЙНУС КАРЛ (1901-1994)

Американський хімік і фізик.

Відзначений у 1954 Нобелівською премією з хімії за дослідження природи хімічного зв'язку і визначення структури білків. Закінчив Каліфорнійський технологічний інститут, у 1925 одержав ступінь доктора. У 1967-1969 – професор Каліфорнійського університету, у 1969-1974 – професор Стенфордського університету, з 1975 – співробітник Інституту медичних досліджень (нині інститут носить його ім'я).

У 1928-1931 розробив квантомеханічний метод вивчення будови молекул (поряд з американським фізиком Дж.Слейером) – метод валентних зв'язків, а також теорію резонансу, яка дозволяє пояснити будову з'єднань, які містять вуглець, насамперед з'єднань ароматичного ряду.

З початку 1940-х років Полінг почав займатися дослідженням біомолекул. Використовуючи методи квантової механіки і рентгеноструктурний аналіз, Полінг створив основи структурного аналізу білків (разом із Дж.Берналом та У.Брегом) (1946-1950). У 1951 він разом із Р.Корі опублікував серію блискучих робіт, у яких була сформульована концепція вторинної структури білків – теорія α -спіралі. Крім того, з цих робіт стало ясно, що білки володіють і третинною структурою (α -спіраль укладена в просторі певним чином). Крім цих досліджень, Полінг займався вивченням вітамінів, зокрема вітаміну С.

У 1946 Полінг був нагороджений медаллю Д.Гіббса, у 1947 – медаллю Г.Деві, у 1951 – медаллю Г.Льюїса. У 1933 він був обраний у Національну академію наук США. У 1949 став президентом Американського хімічного товариства, а в 1959 – іноземним членом АН СРСР. Лауреат Нобелівської премії світу, присудженої йому за боротьбу проти випробувань ядерної зброї (1962), і Міжнародної Ленінської премії «За зміцнення миру між народами» (1970). У 1975 нагороджений урядом США Національною медаллю за наукові досягнення.

18.9. Висновки

- 1. Атомна фізика довела, що особливих “хімічних сил” в природі не існує. Хімічний зв'язок є проявом електричних сил, що діють між зарядженими частинками, тобто електронами й атомними ядрами атомів, що входять до складу молекули.***

- 2. Розрізняють декілька різновидів хімічних зв'язків: іонний (або гетерополярний), ковалентний (або гомеополярний), Ван-дер-Ваальса (або дипольний), водневий.**
- 3. Гетерополярний зв'язок виникає внаслідок електростатичної взаємодії іонів.**
- 4. Ковалентний зв'язок не має класичного аналога. Це квантове явище, яке виникає внаслідок обмінної взаємодії. Вона є проявом специфіки квантових законів руху систем однакових частинок і виникає внаслідок кулонівської взаємодії між електронами і ядрами. Вона зв'язана з кореляцією руху електронів, що виникає через симетризацію хвильових функцій відповідно до принципу Паулі. Ковалентний зв'язок з'являється, тому що стани двох тотожних частинок описуються не хвильовими функціями окремих частинок, а їхніми симетричними й антисиметричними комбінаціями.**
- 5. Обмінна енергія має такі властивості: 1 - збільшується при збільшенні перекриття хвильових функцій взаємодіючих частинок, 2 - позитивна для симетричних спінових функцій і негативна для антисиметричних, 3 - насичується, бо існує граничне число парних електронних зв'язків при утворенні молекул з атомів, 4 - виявляє направленість.**
- 6. Ван-дер-Ваальсові сили є проявом взаємодії атомних диполів, що входять до складу молекули. Вони мають такі властивості: універсальність, незалежність від температури, короткодій в зрівнянні з гетерополярною взаємодією.**

18.10. Контрольні запитання та вправи

1. У чому полягає сутність методу лінійної комбінації атомних орбіталей?
2. Що означає термін "молекулярна орбіталь"?
3. Як змінюється молекулярна орбіталь при зміні характеру зв'язку, який вона описує, від чисто ковалентного до іонного?
4. Користуючись методом молекулярних орбіталей, поясніть причини нестабільності молекули He_2 .
5. У чому полягає гібридизація орбіталей?
6. Дайте визначення кулонівському інтегралу.
7. Дайте визначення інтегралу перекриття.
8. Яка причина визначає направлений характер хімічних зв'язків? Де він використовується?
9. Чому ковалентні зв'язки насичуються?
10. Наведіть приклади гібридизованих орбіталей.

11. Чому на відміну від нестабільної молекули He_2 іон He_2^+ стабільний?
12. Чому сили Ван-дер-Ваальса згасають зі збільшенням відстані більш швидко, ніж гетерополярна взаємодія?
13. Чим визначається валентність?
14. Як впливають нульові коливання взаємодіючих диполів на Ван-дер-Ваальсові сили?

Тестові завдання

1. ЧИМ ВИЗНАЧАЄТЬСЯ ВАЛЕНТНІСТЬ АТОМА?
 - 1) числом електронів на зовнішній оболонці;
 - 2) числом неспарених електронів;
 - 3) спіновим числом атома;
 - 4) числом $2S$;
 - 5) мультиплетністю рівня основного стану.
2. ВКАЖІТЬ СИМЕТРІЮ ХВИЛОВОЇ ФУНКЦІЇ МОЛЕКУЛИ ВОДНЮ В ОСНОВНОМУ СТАНІ ВІДНОСНО ПЕРЕСТАНОВКИ ЕЛЕКТРОНІВ (А) ПОВНОЇ; (Б) КООРДИНАТНОЇ; (В) СПІНОВОЇ?
 - 1) симетрична;
 - 2) антисиметрична
 - 3) всі функції мають однакову симетрію.
3. ЯКИЙ ЗНАК МАЄ ОБМІННА ЕНЕРГІЯ В ВИПАДКУ СИНГЛЕТНИХ (А) , ТРИПЛЕТНИХ (Б) СТАНІВ МОЛЕКУЛИ ВОДНЮ?
 - 1) +;
 - 2) -.
4. ВКАЖІТЬ ОСОБЛИВОСТІ СИЛ ВАН ДЕР ВААЛЬСА?
 - 1) залежать від природи речовини;
 - 2) залежать від температури;
 - 3) дальнодіючі;
 - 4) близькодіючі;
 - 5) виникають між нейтральними молекулами.
5. ЯКІ ОРБИТАЛІ МОЖУТЬ СТВОРЮВАТИ (А) ДВА s ЕЛЕКТРОНИ; (Б) ОДИН s І ОДИН π ЕЛЕКТРОН; (В) ДВА π ЕЛЕКТРОНИ?
 - 1) σ_g ;

2) σ_u ;

3) π_g ;

4) π_u .

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов.- М.: Высш. шк., 1989, - 489 с., (глава 12, §62).
2. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика.: Учеб. Пособие. Часть 1. Атомная физика. М.: Наука.. Гл.ред. физ. мат. лит. - 1986. -416 с., (§50-53).
3. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк. Голлов. из-во, -1984. -271 с. (глава 9, §91).
4. Фано У., Фано А. Физика атомов и молекул. Пер. с англ.. – 1980. - 609 с. ИЛ (глава 19).
5. А.С. Давыдов. Квантовая механика, изд. 2-е, перераб. Учебник, М.: Наука, - 1973.
6. А.А. Соколов, И.М. Тернов, В.Ч. Жуковский. Квантовая механика, М.: Наука, - 1979. - 528 с.

Глава 19. СПЕКТРИ МОЛЕКУЛ

«Природа не терпить самотності».
 Марк Тулій Цицерон –
 римський філософ,
 оратор, політичний діяч

19.1. Загальна характеристика. 19.2. Обертальні спектри молекул. 19.3. Коливальні спектри молекул. 19.4. Коливально-обертальні спектри молекул. 19.5. Електронні стани. 19.6. Принцип Франка і Кондона. 19.7. Комбінаційне розсіювання світла. 19.8. Висновки. 19.9. Контрольні запитання та вправи.

19.1. Загальна характеристика

Молекулярні спектри значно складніші атомних. Вони залежать від атомного складу, структури, характеру хімічних зв'язків між атомами молекули та взаємодії з зовнішніми полями. Близькі за частотами лінії молекулярного спектру утворюють характерні групи ліній, які при спостереженні за допомогою спектрографів з середньою роздільною здатністю мають вигляд смуг. Тому виникла назва смугасті молекулярні спектри. Смути збираються у групи, як це показано на схематичному рис.19.1, а з груп смуг утворюються системи або серії смуг. Складність молекулярних спектрів обумовлена більш складним рухом молекул по відношенню до атомів. У них крім руху електронів, подібного до руху в атомах, необхідно також враховувати коливання та обертання. Енергія електронів у молекулах є сумою трьох складових енергії: *обертальної* E_r , *коливальної (вібронної)* E_v і *електронної* E_e

$$E = E_r + E_v + E_e. \quad (19.1)$$

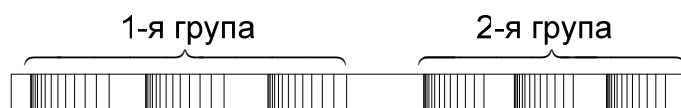


Рис.19.1. Групи смуг молекулярних спектрів.

з ієрархією: $E_r < E_v < E_e < E$ ($10^{-5} < E_r < 10^{-2}$ еВ; $10^{-2} < E_v < 1$ еВ; $E_e > 1$ еВ). Тому, наприклад, обертальні спектри можна спостерігати лише при малих енергіях збудження молекул. При більших енергіях збуджу-

ються як обертальні, так коливальні рухи, а при ще більших - усі різновиди рухів: обертальні, коливальні й електронні.

Між енергетичними рівнями можуть мати місце електронні переходи, дозволені правилами відбору. Внаслідок переходів з'являться спектральні лінії: *обертальних, коливально-обертальних та більш складних електронно-коливально-обертальних спектрів*. Частоти переходів між обертальними рівнями знаходяться у мікрохвильовому діапазоні (на шкалі хвильових чисел $0,03 \div 30 \text{ см}^{-1}$), між коливальними рівнями у ІЧ (інфрачервоному) діапазоні ($200 \div 10\,000 \text{ см}^{-1}$) а частоти переходів між електронними рівнями – у видимому та УФ (ультрафіолетовому) діапазонах.

19.2. Обертальні спектри молекул

Обертальні спектри знаходяться в діапазоні довжин хвиль $\lambda \sim 0,03 \dots 30 \text{ см}^{-1}$ ($10^8 \dots 3 \times 10^{11} \text{ Гц}$). Для того щоб визначити систему обертальних термів, запишемо радіальну складову рівняння Шредінгера для жорсткого ротатора з масою m , для якого $r = \text{Const}$.

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left\{ E - V - \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2mr^2} \right\} R = 0 \quad (19.1)$$

Коли $r = \text{Const}$, $dR/dr = d^2 R/dr^2 = 0$, тому

$$E = +V + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2mr^2}. \quad (19.2)$$

Крім того, при $r = \text{Const}$ $V(r) = \text{Const}$, тому

$$E_r = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2J} = \frac{L_r^2}{2J}, \quad (19.3)$$

де L_r - орбітальний момент кількості руху, $J = mr^2$ - момент інерції, **j - обертальне (ротаційне) квантове число**. Момент інерції двоатомної молекули з масами атомів m_1 і m_2 і r_0 - відстанню між її атомами дорівнює

$$J = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2, \quad (19.4)$$

де $m_{pr} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ - приведена маса молекули.

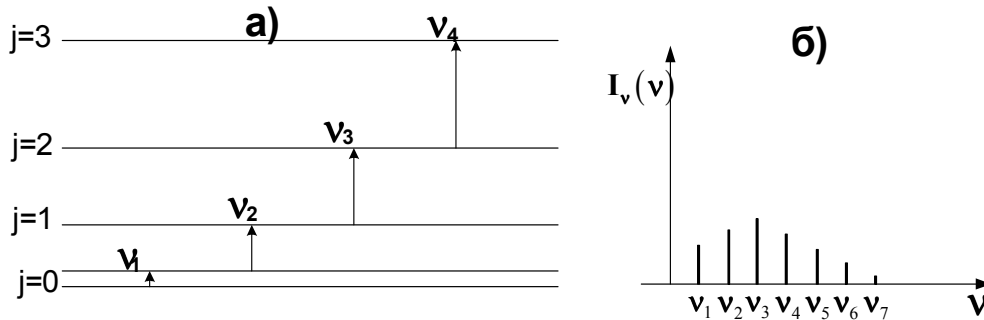


Рис.19.2. Схема обертальних термів (а) і розподіл інтенсивностей ліній (б).

Система орбітальних термів досить проста, як це видно з формули (19.3). Вона визначається обертальним (ротаційним) квантовим числом $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ і наведена на схематичному рис.19.2.а.

Молекула не обертається, коли $j = 0$ і $E_r = 0$. При збільшенні j обертальна енергія збільшується, і при великих j молекула навіть руйнується через дію великих відцентрових сил.

Між обертальними (ротаційними) термами можуть мати місце переходи, коли виконуються правила відбору:

$$\Delta j = \pm 1. \quad (19.5)$$

$\Delta j = +1$ при поглинанні й $\Delta j = -1$ при випромінюванні квантів. Причини виникнення правила відбору аналогічні правилам відбору для атома водню (19.5) до правил відбору у атомі водню. Вони зв'язані з законом збереження кутового моменту системи. Фотон має спіновий кутовий момент кратний \hbar . Внаслідок цього при його випромінюванні або поглинанні кутовий момент системи змінюється на величину кратну \hbar . Для збереження кутового моменту системи необхідно, щоб її момент відповідно змінювався на величину кратну \hbar . Внаслідок цього й виникають правила відбору (19.5).

На рис.19.2 схематично наведено декілька переходів між обертальними термами і розподіл інтенсивності спектральних ліній від числа j , тобто від частоти, бо згідно (19.6) частота залежить від j .

Якщо молекула має електричний дипольний момент, то з обертальними переходами зв'язані змінні електричні поля певних частот. Тому молекули, що мають електричний дипольний момент, можуть поглинати або випромінювати фотони при таких переходах. Здебільшого спостерігаються обертальні спектри поглинання, для яких виконується правило відбору $\Delta j = +1$, тому що спектральні лінії спект-

ра випромінювання мало інтенсивні внаслідок малих частот випромінювання.¹ Таким чином, здебільшого спостерігаються спектри поглинання, для яких $j' = 1 + j$ і $\Delta j = j' - j = 1$

$$\hbar\omega_r = E_1 - E_2 = \frac{\hbar^2}{2J} \{j'(j'+1) - j(j+1)\} = \quad + \quad (19.6)$$

$$= B \{(j-1)(j+1+1) - j(j+1)\} = -2B(j+1),$$

де $B = \frac{\hbar^2}{2J}$, а $j = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

Обертальні спектри мають такі властивості:

1. частоти їхніх спектральних ліній при малих рівнях збудження (для жорсткого ротатора) лінійно збільшуються при зростанні орбітального квантового числа j (ф-ла (19.6)). Спектр має вигляд еквідистантних ліній;
2. лінії **мають тонку структуру** внаслідок взаємодії сумарного моменту кількості руху молекули з кутовим моментом її ядер;
3. обертальний спектр притаманний асиметричним оптично активним молекулам, у яких змінюється дипольний момент, на відміну від оптично не активних, у яких він незмінний. Прикладом оптично не активних молекул є гомоядерні молекули (з однаковими атомними ядрами), наприклад, H_2 і Cl_2 , симетричні гетероядерні лінійні молекули, наприклад, CO_2 або гетероядерні молекулярні дзиги, наприклад CH_4 . Оптично неактивні молекули стають активними в присутності зовнішніх полів, які наводять дипольні моменти й створюють наведену анізотропію, або при зіткненні молекул з іншими молекулами.
4. за допомогою системи ліній обертальних спектрів можна визначити сталу $B = \hbar^2/2J$, що дозволяє знайти **момент інерції J , або розмір молекули**, якщо відомі маси атомів, що входять до її складу. Наприклад, для молекули HCl $J = 2,6 \times 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ і $r_0 = 0,112 \text{ нм}$.

¹ Коефіцієнт спонтанного випромінювання Ейнштейна згідно (12.6), (12.15) і (12.20) залежить від частоти

$A_{n1n} = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} B_{n1n} = \left(\frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{m_0 c^3} \right) \frac{g_{n1}}{g_n} f_{n1n}$. Тому при менших частотах менша інтенсивність випромінювання.

5. ротаційні спектри виявляють **ізотопічний зсув ліній**, бо момент інерції молекул залежить від мас атомів, що входять до її складу

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{J}} = \frac{\hbar^2}{2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2}. \quad (19.7)$$

Зростання маси атома молекули зменшує B і зсуває спектральні лінії в область менших частот (більших довжин хвиль).

Інтенсивність ліній **залежить від температури**, хоча сама ймовірність переходів практично не залежить від температури. Температура, в основному, визначає населеність обертальних станів, залежність якої від температури описується розподілом Больцмана:

$$\frac{N_j}{N_{j=0}} = (2j+1)e^{-\frac{E}{kT}} = (2j+1)e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mathcal{J}k_B T}} = (2j+1)e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} \quad (19.8)$$

Множник $(2j+1)$ з'являється в (19.8) через $2j+1$ кратне виродження обертальних рівнів. Функція (19.8) має максимум при

$j_m = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2}$, який зсувається в бік більших значень j_m при збіль-

шенні температури (19.3). Вона характеризує залежність інтенсивності ліній обертального спектра поглинання від частоти, тому що згідно (19.6) частоти ліній спектра прямо жорсткого ротатора пропорційні квантовому числу j .

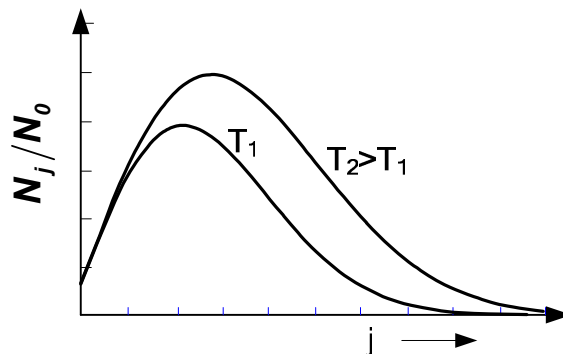


Рис.19.3. Залежність інтенсивності ліній обертального спектра від квантового числа j (частоти) при двох температурах.

7. У нежорсткого ротатора внаслідок дії відцентрової сили змінюється відстань між атомами r_0 при збільшенні енергії збудження (збі-

льшенні квантового числа j), що впливає на положення термів, і зсуває спектральні лінії:

$$E_r = B j(j+1) - D j^2(j+1)^2, \quad (19.9)$$

де $B = \hbar^2 / 2J$, $D = \hbar^3 / 4\pi J^2 r^2 K$ - стала відцентрового розтягування, а K - коефіцієнт квазіпружної сили. Звичайно, $D > 0$ і $D < B$. Правила відбору для обертового квантового числа j залишаються такі самі $\Delta j = \pm 1$. **Нежорсткість ротатора зсуває обертальні лінії в бік менших частот при переходах із великими j (рис.19.4).**

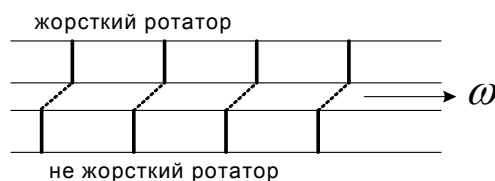


Рис.19.4. Зсув обертальних ліній при не жорсткості ротатора.

8. **Багатоатомні молекули** мають складні обертальні спектри, які залежать від їхньої атомної будови. Просторовий розподіл маси у молекулі визначає моменти інерції, від яких залежать обертальні терми, що відкриває шлях до дослідження будови молекул за допомогою аналізу її обертальних спектрів. Розглянемо *приклад молекул у вигляді дзиг*. Їхній обертальний рух зручно розкласти на три складових обертання навколо головних осей А, В, С. Тоді повна енергія в першому наближенні буде сумою 3-х членів.

$$E = \frac{L_A^2}{2J_A} + \frac{L_B^2}{2J_B} + \frac{L_C^2}{2J_C}$$

$$|L| = \sqrt{(L_A^2 + L_B^2 + L_C^2)} = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad (19.10)$$

$$j = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

Обмежимося розглядом молекул - дзиг із віссю симетрії А. У цьому випадку $J_B = J_C$, а $L_A = K\hbar$, де квантове число $K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Тоді згідно (19.10)

$$K^2 \hbar^2 + L_B^2 + L_C^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad (19.10^*)$$

Якщо скористатися виразом енергії обертового руху, то

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2J_A} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2J_B} - \frac{\hbar^2 K^2}{2J_C} \quad (19.11)$$

тому що

$$E_{j,K} = \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{J_A} - \frac{1}{J_B} \right) + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2J_B} \quad (19.11^{**})$$

Існує три різновиди дзиг: витягнута, сферична й сплюснена.

Для **витягнутої дзиги** (рис.17.5), наприклад, молекули ме-

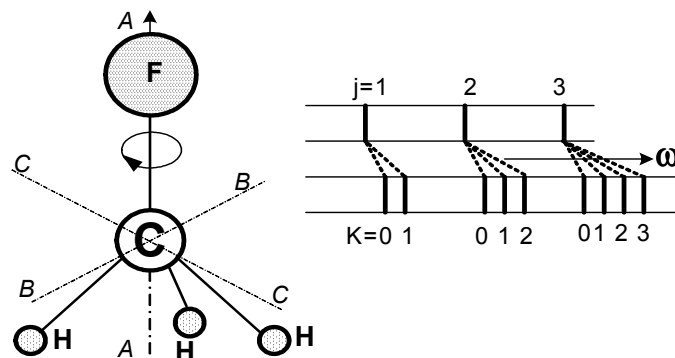


Рис.19.5. Витягнута дзига CH_3F ($I_A < I_C$) та ділянка обертового спектра.

тилфториду CH_3F , маємо таке співвідношення $C > J_A$???????

$$E_{j,v} = \frac{\hbar^2 K^2}{2J_A} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2J_B}$$

Прикладом **сферичної дзиги** є молекула метану CH_4 . Вона має структуру наведену на рис.19.6. Для цієї молекули $J_A = J_B$, тому енергія обертових станів визначається за формулою

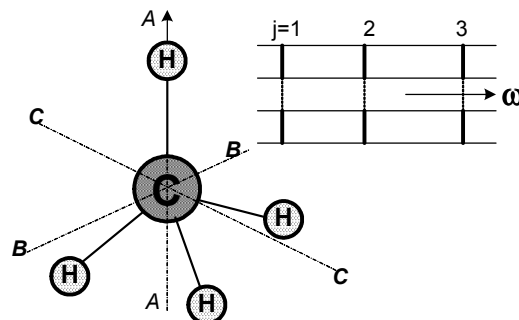


Рис.19.6. Приклад сферичної дзиги - молекула CH_4 ($J_A = J_B$).

$$E_{j,K} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2J_B}. \text{ Видно, що вона залежить лише від обертового}$$

квантового числа j , і не залежить від числа K . Обертальний спектр таких молекул найбільш простий, як це видно на рис.19.6.

Для **сплющеної дзиги**, прикладом якої може бути молекула бор трифториду (BF_3). Енергія її обертальних термів визначається за формулою,

$$E_{j,K} = -\frac{\hbar^2 K^2}{2J_B} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2J_B}, \text{ бо } J_A > J_B$$

Будова молекули BF_3 та її обертальний спектр наведені на рис.19.7.

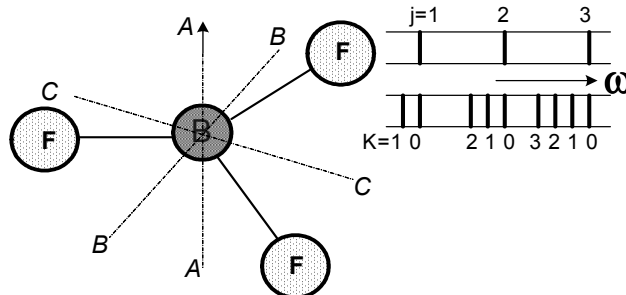


Рис.19.7. Сплющена дзига BF_3 ($J_A > J_B$) та ділянка обертового спектру.

Таким чином, ці приклади показали, що обертальні спектри молекул виявляються чутливими до розподілу мас у молекулі, що дозволяє, порівнюючи розрахунки з виглядом спектрів, вивчати будову молекул.

19.3. Коливальні спектри молекул

При більших енергіях збудження більших за 10^{-2} еВ стає суттєвим коливальний рух молекул.

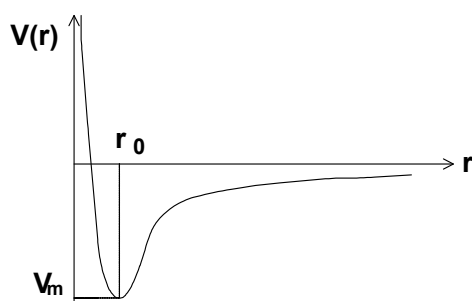


Рис.19.8.

Потенціальна енергія молекули залежить від r - відстані між атомами ($V(r)$), що входять до її складу.

Ця залежність повинна мати мінімум, тому що сили притягіння й відштовхування атомів по різному залежать від відстані між ними r . Вона схематично

наведена на рис. 19.8. Розкладемо функцію $V(r)$ у ряд Тейлора в точці $r = r_0$

$$V(r) = V(r_0) + \frac{dV}{dr} \Big|_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dr^2} \Big|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots \quad (19.12)$$

В екстремумі, коли $r = r_0$, $dV/dr = 0$, з (19.12) можна записати

$$V(r - r_0) = V(r_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dr^2} \Big|_{r=r_0} (r - r_0)^2. \quad (19.13)$$

Поблизу мінімуму має місце квадратична залежність потенціальної енергії атомів у молекулі від відстані між її атомами r . Таким чином, поведінка молекули повинна бути подібною до поведінки гармонічного осцилятора, тому що потенціальні енергії цих двох систем подібні. Тому власна енергія молекули поблизу точки з координатою $r=r_0$ повинна мати вигляд, такий як у гармонічного осцилятора

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_v, \quad (19.14)$$

де **v - віброне квантове число**, котре набуває значення $v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, а ω_v - власна частота гармонічного осцилятора, що дорівнює

$$\omega_v = \sqrt{\frac{\kappa}{m'}}, \quad (19.15)$$

де m' - приведена маса

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (19.16)$$

а $m_{1,2}$ - маси атомів, що входять до складу двохатомної молекули, а коефіцієнт квазіпружної сили дорівнює

$$\kappa = \frac{d^2V}{dr^2} \Big|_{r=r_0}. \quad (19.17)$$

Розв'язок рівняння Шредінгера з потенціальною енергією у вигляді (19.13) дозволяє знайти хвильові функції і матричні елементи переходів, які не дорівнюють нулю за умовою:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (19.18)$$

Співвідношення (19.18) є **правилом відбору**. Коли коливання супроводжується зміною електричного дипольного моменту, то випромінюються фотони з відповідною енергією, тобто з'являються лінії коливального спектру молекул. Такі молекули називаються *оптично*

активними, прикладом яких є двоатомні полярні молекули. Застосувавши правило відбору (19.18), можна отримати частоти коливального (вібронного) спектра молекул

$$\omega_v = \frac{E_{v'} - E_v}{\hbar} = \left(v' + \frac{1}{2}\right)\omega_v - \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_v = \Delta v \omega_v$$

$$\omega = \begin{cases} -\omega_v \dots \Delta v = v' - v = -1 \\ \omega_v \dots \Delta v = v' - v = +1 \end{cases} \quad ? \quad (19.19)$$

Таким чином, у випадку малих збуджень (в наближенні гармонічного осцилятора) коливальний спектр складається з однієї лінії із частотою $\omega = \omega_v$. Ця лінія знаходиться у інфрачервоному (ІЧ) спектральному діапазоні ($\lambda_v = 1 - 25$ мкм). При більших рівнях збудження (більших v) (рис.19.9) крива **(II)** потенціальної енергії $V(r)$ починає все бі-

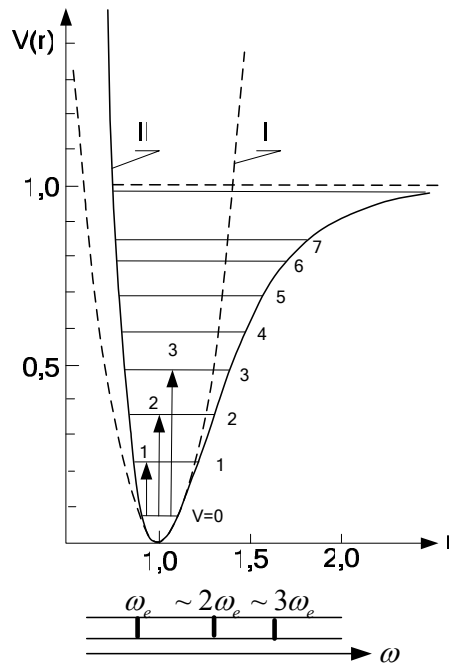


Рис.19.9. Потенціальна енергія коливального руху ідеального осцилятора (I), реального осцилятора (II) й 3 коливальних лінії.

льше і більше відрізнятися від параболи **(I)**, притаманній гармонічному осцилятору. Виникають відмінності в поведінці молекул від поведінки гармонічного осцилятора. Ця особливість отримала назву **ангармонізму**. У першому наближенні ангармонізм ураховується тим,

що замість параболи для функції $V(r)$ використовується функція Морзе

$$V(r) = D \{1 - \exp\{a(r-r_0)\}\}^2,$$

де a - стала, характерна для даної молекули, D - енергія її дисоціації. На рис.19.9 схематично зображені коливальні терми і три переходи між ними. Якщо розв'язати рівняння Шредінгера, у якому замість параболічного потенціалу використати для $V(r)$ функцію Морзе, то з урахування ангармонізму енергія стаціонарних станів рівна

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_v - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega_v \xi. \quad (19.20)$$

Тут ξ - стала ангармонізму, яка за порядком величини дорівнює $\xi=0,01$.

Ангармонізм починає впливати на вигляд коливального спектра молекул:

1. змінюється частота нульових коливань при $v=0$

$$\omega'_v(v=0) = \frac{\omega_v}{2} \left(1 - \frac{\xi}{2}\right), \quad \omega_v = \sqrt{\frac{\kappa}{m'}}, \quad (19.21)$$

2. змінюється частота основного стану ($v=0 \rightarrow v'=1$)

$$\omega'_v = \omega_v (1 - 2\xi), \quad (19.22)$$

3. з'являються нові правила відбору

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (19.23)$$

що призводить до появи обертонів з частотами:

$$\begin{aligned} \omega'_{v(\Delta v=+1)} &= \omega_v (1 - 2\xi) \\ \omega'_{v(\Delta v=+2)} &= 2\omega_v (1 - 3\xi) \end{aligned} \quad \text{?????} \quad (19.24)$$

Дослідження коливальних спектрів дає можливість знайти такі параметри молекул:

- частоту власних коливань ω_v , яка дозволяє визначити або приведену масу, або коефіцієнт квазіпружної сили;
- сталу ангармонізму ξ ;
- деталі будови складних молекул.

Для розшифровки коливальних спектрів молекул необхідно вміти оцінювати кількість коливальних станів - мод коливань, котрі визначаються її будовою, тому що залежать кількості ступенів її свободи. Оцінімо кількість коливальних мод (ступенів свободи) молекули. Повне число ступенів свободи молекул є $3N$, де N - кількість ато-

мів у складі молекули. Якщо від повної кількості ступенів свободи $3N$ відняти кількість ступенів свободи обертальних та поступальних рухів молекули, то знайдемо кількість можливих коливальних ступенів свободи.

Розглянемо два найпростіших приклади: лінійної та не лінійної молекул. Лінійна молекула HCl має 3 степені свободи поступального руху й лише дві степені свободи обертального руху, тому що третє обертання навколо осі молекули матиме дуже малий момент інерції, і майже не буде впливати на спектри. Тоді кількість ступенів свободи коливального руху лінійної двохатомної молекули рівна одиниці, бо $3N - 3 - 2 = 3 \times 2 - 3 - 2 = 1$. Більш складна молекула, наприклад, молекули води H_2O , має 3 обертальних степені свободи й 3 степені свободи поступального руху, тому вона має три коливальних степенів свободи, бо $3 \times 3 - 3 - 3 = 3$. Три коливальні степені свободи молекули води називаються: *симетричний розтяг*, *симетричний вигин*, *асиметричний вигин* із своїми трьома частотами власних коливань ν_1 , ν_2 , ν_3 відповідно. Вони схематично наведені на рис.19.10.

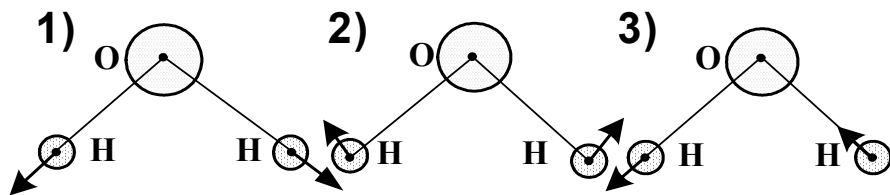


Рис.19.10. Нормальні коливання молекули H_2O : 1) - симетричний розтяг, $\nu^*_1=3651,7\text{см}^{-1}$, 2) - симетричний вигин, $\nu^*_2=1595,0\text{см}^{-1}$ (валетні коливання); 3) - асиметричний вигин, $\nu^*_3=3755\text{см}^{-1}$ (деформаційне коливання)

На закінчення цього параграфу зробимо три зауваження:

1. існують молекули, у яких частоти окремих коливальних мод збігаються(залежить від симетрії молекул);
2. для зменшення впливу обертальних рухів на коливальні переходи молекул, речовини, що вивчаються, знаходяться в рідкому або твердому станах, іноді розміщують у в'язких або твердих матрицях. В цих випадках обертальні рухи загальмовуються.
3. коливальні моди не завжди оптично активні. Здебільшого оптично активними будуть молекули, у яких під час коливального руху змінюється дипольний момент. Неактивні молекули за допомогою зовнішніх полів можна зробити активними.

19.4. Коливально-обертальні спектри молекул

Енергія коливального руху молекул більша за енергію їхнього обертання, тому одночасно з коливанням збуджуються й обертальні стани молекул. Переходи між цими станами призводять до появи *коливально-обертальних спектрів молекул*. Розглянемо спочатку випадок малих збуджень, коли ангармонізмом і відцентровим спотворенням форми молекул можна знехтувати. У цьому випадку коливання й обертання молекул відбуваються незалежно одне від одного, і їхня енергія є адитивною сумою коливальної та обертальної енергій

$$E_{v,j} = E_r + E_v = B j(j+1) + \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_v, \quad (19.25)$$

де $B = \frac{\hbar^2}{2J}$. Між цими термами можуть мати місце переходи дозволені

такими *правилами відбору* для вібронного й ротаційного квантових чисел $\Delta v = \pm 1$; (наближення гармонічного осцилятора) та $\Delta j = \pm 1$. При кімнатній температурі лише незначна кількість молекул знаходиться в збудженому стані й тому найбільш інтенсивними, здебільшого, будуть лінії, що виникають при переходах між станами із квантовими числами $v = 0$ і $v = 1$. У спектрах поглинання спостерігаються дві гілки ліній: одна - при виконанні правила відбору $\Delta j = -1$, яка називається Р - гілкою, і друга - при $\Delta j = +1$, яка називається R - гілкою.

На рис.19.11 зображені терми двоатомної молекули з обертальними квантовими числами $j = 0, 1, 2, 3, 4$ для двох коливальних станів нульового не збудженого з квантовим числом $v = 0$ і $v = 1$, а також спектральні лінії спектра поглинання для Р - і R - гілок.

Запишемо співвідношення для частот (енергій квантів) Р- та R-гілок спектра, вважаючи, в станах з різними вібронними числами момент інерції залишається незмінним $B_{v=0} = B_{v=1}^*$

$$\begin{aligned} \hbar \omega_p(\Delta j = j' - j = -1; j' = j - 1) &= \hbar \omega_v + B \{ j'(j' + 1) - j(j + 1) \} = \\ &= \hbar \omega_v + B \{ (j - 1)(j - 1 + 1) - j(j + 1) \} = \Delta \omega_v - 2Bj; \end{aligned} \quad (19.26)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots$$

$$\begin{aligned}
 \hbar\omega_R(\Delta j = j' - j = 1; j' = j + 1) &= \hbar\omega_v + B\{j'(j' + 1) - j(j + 1)\} = \\
 &= \hbar\omega_v + B\{(j + 1)(j + 1 + 1) - j(j + 1)\} = \Delta\omega_v + 2B(j + 1); \quad (19.27) \\
 j &= 0, 1, 2, 3, \dots
 \end{aligned}$$

де $B = \frac{\hbar^2}{2J}$. Частоти окремих ліній для обох гілок коливально-обертальних спектрів можна знайти графічно (рис.19.11). Гілка Р ут-

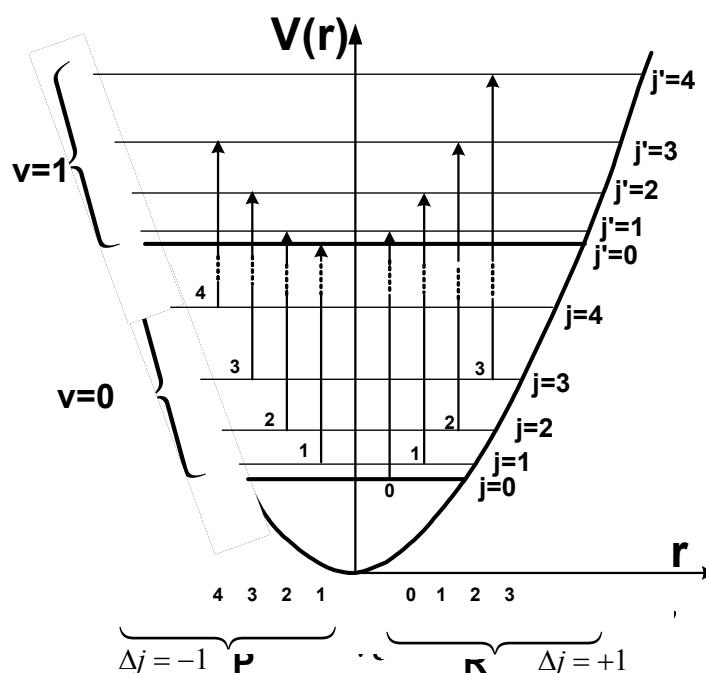


Рис.19.11. Р- і R- гілки коливально-обертального спектра двоатомної молекули.

ворюється, тому що частина енергії витрачається на збудження обертальних рухів молекули, і її частоти менші частоти власних коливань молекули. R- гілка утворюється, тому що частина енергії обертальних рухів молекули передається її коливному рухові, і її частоти більші частоти власних коливань молекули. Лінія ω_v не утворюється, тому що переходи заборонені у двоатомних молекулах правилом відбору $\Delta j = 0$. Частоти лінійно залежать від квантового числа j . Нахил прямих ліній на рис.19.12 дозволяє визначати момент інерції молекул $J = \hbar^2 / 2B$. Таким чином момент інерції молекули можна визначити не тільки в

міліметровій і далекій інфрачервоній області спектра, як це мало місце при використанні обертальних спектрів, але й у середньому та близькому інфрачервоному діапазоні за допомогою обертально-коливальних спектрів, що значно полегшує вимірювання.

При збільшенні рівня збудження спостерігаються відхилення від лінійних залежностей частот від квантових чисел для P- і R- гілок. Вони викликаються двома обставинами: відцентровою зміною моме-

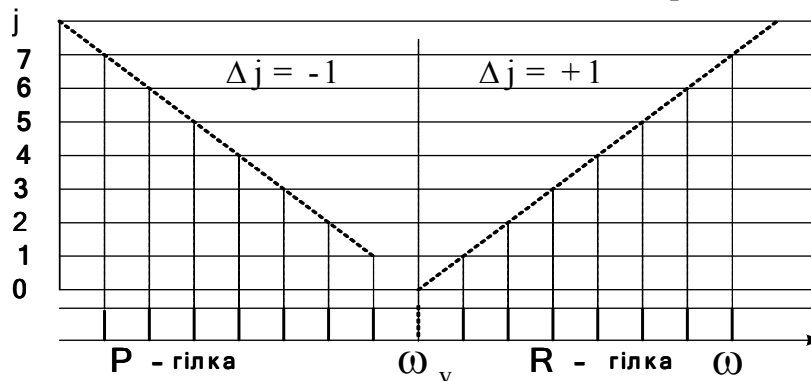


Рис.19.12. Схема утворення гілок обертально-коливальних спектрів.

нту інерції молекул і ангармонізмом. Спочатку розглянемо вплив відцентрової зміни моменту інерції. Внаслідок цього впливу стала обертання B починає залежити від інтенсивності збудження j в різних коливних станах стали B уже різні, тобто $B \neq B^*$, де B і B^* - стали обертання в двох коливних станах, між якими відбувається перехід.

$$\begin{aligned}
 \hbar \omega_{v,j,P}(\Delta j = -1; j' - j = -1; j' = j - 1) &= \\
 = \hbar \omega_v + B^* \{j'(j' + 1)\} - B \{j(j + 1)\} &= \\
 = \hbar \omega_v - (B^* + B)j + (B^* - B)j^2; & \quad (19.28) \\
 j = 1, 2, 3, 4, \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hbar \omega_{v,j,R}(\Delta j = 1; j' - j = 1; j' = j + 1) &= \\
 = \hbar \omega_v + B^* j'(j' + 1) - B j(j + 1) &= \\
 = \hbar \omega_v + (B^* + B)(j + 1) + (B^* - B)(j + 1)^2; & \quad (19.29) \\
 j = 0, 1, 2, 3, 4, \dots
 \end{aligned}$$

Із формул (19.28) і (19.29) видно, що частоти ліній (енергії квантів) у P- і R- гілках нелінійно залежать від квантового числа j : у P- гілці во-

ни збігаються і утворюється „кант”, а в R - гілці розходяться, коли $B^* > B$, а коли $B^* < B$, то навпаки у P - гілці вони розходяться, в R - гілці збігаються і утворюється „кант” (як на рис.19.13.А і Б).

Додаткове врахування **ангармонізму** ще більш ускладнює оберально-коливальні спектри молекул, саме:

1. змінюються частоти коливань: $\omega_{v=0} = \omega_v/2(1 - \xi/2)$, $\omega_{M=1} = \omega_M(1 - 2\xi)$, $\omega_{v=2} = \omega_v(1 - 3\xi)$, ;????
2. з'являються нові переходи, бо необхідно враховувати додаткові правила відбору $\Delta v = \pm 1; \pm 2; \pm 3$;
3. з'являється нове правило відбору $\Delta j = j' - j = 0$, внаслідок чого з'являється нова Q-гілка спектру, для якої

$$\hbar\omega_{v,j,Q}(\Delta j = j' - j = 0) = \hbar\omega_v + (B^* - B)j + (B^* - B)j^2$$

$$j = 1, 2, 3, \dots \quad (19.30)$$

Вигляд спектра можна отримати графічно за допомогою рис.19.13. У цих відсутня лінія коливань із частотою ω_v . Інтенсивність ліній ко-

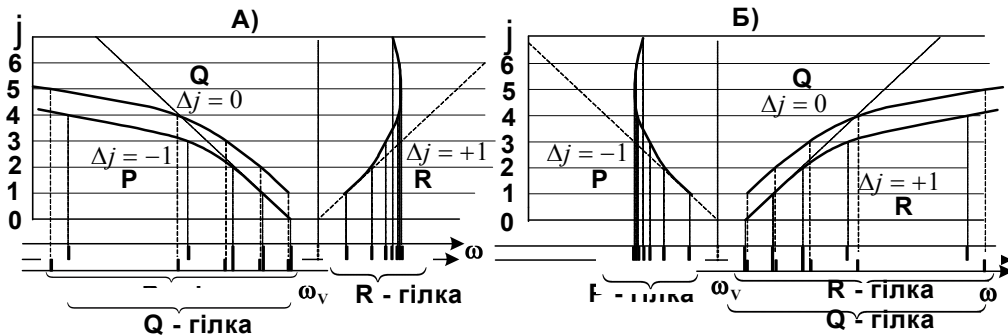


Рис.19.13. Схема P-,R-,Q- гілок оберально-коливальних спектрів:
А) - $B^* > B$, Б) - $B^* < B$.

ливально-оберального спектра залежить від температури (рис.19.14).

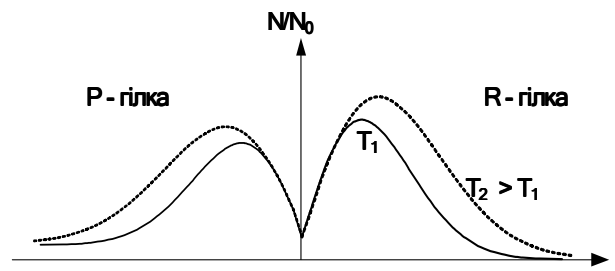


Рис.19.14. Залежність інтенсивності ліній колиально-оберального спектра від частоти при двох температурах.

Вона подібна до температурної залежності обертового спектра, яка розглядалась у §19.2 і наведена на рис.19.3.

Для R -, Q - гілок вона збільшується зі зростанням температури, а для P - гілки - зменшується, тому що збільшується відносна кількість збуджених молекул, які можуть використати свою енергію збудження на коливально-обертальний рух. Крім того збільшення температури зсуває максимум розподілу в бік більших і менших частот для P - і R - гілок відповідно. На рис.19.15 наведено відповідний спектр для HCl, де видно основні особливості коливально-обертового спектра.

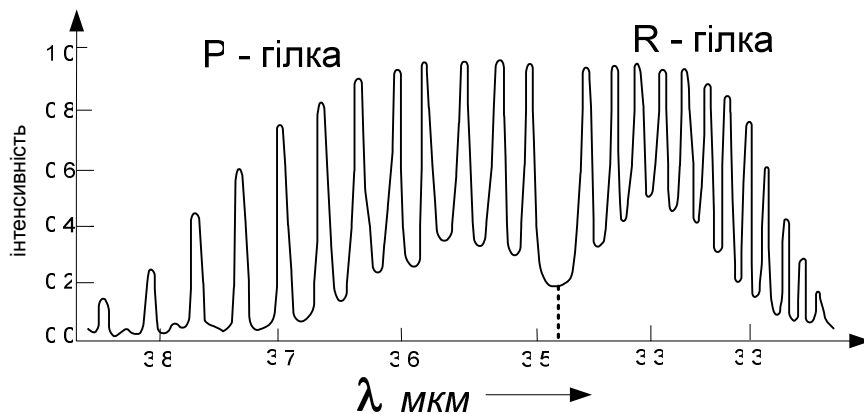


Рис.19.15. Коливально-обертальний спектр HCl ($B^* < B$).

19.5. Електронні стани

Енергія збуджень електронних станів молекул більша енергії збудження її коливальних і обертальних станів ($E_E > E_v > E_r$), тому разом з електронними станами збуджуються й коливально-обертальні стани. Спектри молекул стають значно складнішими атомних. У більшості молекул можна виділити напрямок, уздовж якого направлені молекулярні зв'язки. Наприклад, у двоатомній молекулі він збігається з лінією, що з'єднує центри атомних ядер. Цей напрямок використовують, щоб визначати відносно нього проекції моментів кількості руху:

$$|L_z| = \hbar \lambda \quad (19.31)$$

де $\lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ - **квантове число**. Кожному значенню числа λ відповідає стан, який за аналогією до атомної спектроскопії має свою назву (див. Таблицю 19.1)

Таблиця 19.1. Стани з різним квантовими числами λ				
λ	0	1	3	4
стан	σ	π	δ	ϕ

Квантове число $\lambda > 0$, тому кожний λ - стан двічі вироджений, що відповідає $L_z = \pm \lambda \hbar$.

Повний кутовий момент кількості руху визначається **новим квантовим числом** $\Lambda = |\Sigma \lambda_i|$. Його стани позначаються так, як показано в таблиці 19.2.

Таблиця 19.2. Стани з різними Λ, яке визначає сумарний орбітальний момент кількості руху молекули				
Λ	0	1	2	3
Стан	Σ	Π	Δ	Φ

Наприклад, стан 2-х електронів з $\sigma\sigma$ -зв'язком відповідає квантовому числу $\Lambda = 0 + 0 = 0$, тобто відповідає Σ стану. Для 2-х електронів із квантовими числами $\lambda_1 = 1$ і $\lambda_2 = 1$ число Λ має 2 значення: $\Lambda = 1 - 1, 1 + 1 = 0, 2$, тобто існують Σ та Δ стани.

Повний спин молекули визначається, як і в атомі, сумарним спіновим числом $S = \sum_i S_i, \sum_i S_i - 1, \sum_i S_i - 2, \dots, 0$.

Проекції сумарного спину визначаються **квантовим числом Σ** , яке визначає мультиплетність $2\Sigma + 1$, а повного орбітального моменту й повного спину - **квантовим числом Ω** , де

$$\Omega = \Lambda + \Sigma, \Lambda + \Sigma - 1, \dots, |\Lambda - \Sigma| \quad (19.32)$$

Наприклад, у $^3\Pi$ - стані $\Sigma = 1$, $\Lambda = 1$ й мультиплетність рівна $2\Sigma + 1 = 3$, тобто для триплетного терму існує 3 значення $\Omega = 2, 1, 0$:

$$^3\Pi \rightarrow \begin{cases} \Omega = 1 + 1 = 2 \\ \Omega = 1 \\ \Omega = 1 - 1 = 0 \end{cases}$$

Цім значенням Ω відповідає три терми: $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_0$.

Для синглетного терму:

$$^1\Pi \rightarrow \Omega = 1 + 0 = 1$$

$$^1\Pi_1.$$

Таким чином, молекулярна спектроскопія, як і атомна, використовує аналогічну символіку для термів $(2\Sigma+1)\Lambda_\Omega$ й такі **правила відбору**:

$$\begin{aligned} \Delta\Lambda &= 0, \pm 1 \\ \Delta\Sigma &= 0 \\ \Delta\Omega &= 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (19.33)$$

Через велику різницю в масах між ядерним остовом і електроном, що збуджується, електронні переходи відбуваються в молекулі так швидко, що за час переходу положення ядер не змінюється ($r = \text{Const}$). На енергетичній діаграмі $V(r)$ ці переходи зображаються вертикальними лініями. Це твердження називається **принципом Франка-Кондона**.

Електронні переходи мають значну енергію збудження ($E_E > E_v > E_r$), що може змінювати електронну конфігурацію, внаслідок чого з'являється дипольний момент навіть у оптично не активній молекулі. Криві молекулярної енергії в основному й збудженому електронних станах можуть бути зміщені, що відповідає сильно стиснутому або розтягнутому станам збудженої молекули (рис. 19.17 і 19.18). Молекула після такого електронного переходу негайно починає коливатись. Тому при електронних переходах навіть оптично неактивні молекули мають складні електронно-коливально-обертальні спектри. Спектр кожного електронного переходу супроводжується системою коливальних супутників, які у свою чергу супроводжується обертальними супутниками. При цьому в електронному спектрі з'являються Р-, R- та Q- гілки коливально-обертального спектра, частоти яких у випадку нехтування ангармонізмом визначатимуться за формулами:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_P(\Delta j = j' - j = -1) &= \hbar\omega_E + \hbar\omega_v - (B^* + B)j + (B^* - B)j^2 \\ j &= 1, 2, 3, 4, \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hbar\omega_R(\Delta j=j'-j=1) &= \hbar\omega_E + \hbar\omega_v + (B^* + B)(j+1) + (B^* - B)(j+1)^2 \\
 j &= 0, 1, 2, 3, 4, \dots \\
 \hbar\omega_Q(\Delta j=j'-j=0) &= \hbar\omega_E + \hbar\omega_v + (B^* - B)j + (B^* - B)j^2 \\
 j &= 0, 1, 2, 3, 4, \dots,
 \end{aligned}
 \tag{19.34}$$

де $B^* = \hbar^2/2J^*$ і $B = \hbar^2/2J$ сталі молекули в збудженому й не збудженому станах. Із цих формул видно, що в спектрі відсутня лінія із частотою $\omega = \omega_E + \omega_v$, але в ньому з'являється багато “червоних” (Р-гілка) і “синіх” (R- та Q- гілки) ліній *електронно-коливально-обертального молекулярного спектру*. Звичайно, що при електронних збудженнях треба буде враховувати й **ангармонізм**, завдяки якому зміняться частоти коливального спектра (див. формули (19.24)) і з'являться обертони коливальних спектральних ліній, бо при значних збудженнях виникають нові правила відбору: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Ці обставини ще більше ускладнять вигляд електронно-коливально-обертального молекулярного спектра.

19.6. Принцип Франка-Кондона. Якісне пояснення інтенсивності ліній молекулярних спектрів

*Принцип Франка-Кондона враховує, що електронні переходи в молекулі відбуваються так швидко, що за час переходу не змінюється ні відносне положення, ні швидкості її атомних ядер. Він заснований на тому, що через велику різницю мас ядерного остову й електронів **час електронних переходів значно менший за час коливальних переходів** ($\tau_E \ll \tau_v$). На енергетичних схемах електронні переходи за принципом Франка-Кондона зображаються вертикальними лініями³.*

Принцип Франка - Кондона можна використовувати під час розгляду оптичних переходів із поглинанням або випромінюванням квантів, а також неоптичних переходів, наприклад, під час розгляду предисоціації або при передачі електронного збудження при зіткненнях. Він використовується для якісного пояснення інтенсивностей окремих ліній в електронно-коливальних смугах поглинання й електронно-коливальних спектрах випромінювання. Для того, щоб зрозу-

³ В рамках класичної моделі вертикальні переходи відбуваються переважно між точками, які лежать на потенціальних кривих. Участь коливального руху при цьому пояснюється тим, що відбуваються переходи в стани стисненої або розтягнутої молекули, яка після електронного переходу починає коливатись.

міти, як змінюються інтенсивності ліній молекулярних спектрів у залежності від ω , j , або від різновиду переходу необхідно:

- розглядати вертикальні переходи на діаграмі $V(r)$, де r – міжядерна відстань;
- урахувати розподіл густини ймовірності $|\psi^*\psi|$ на різних коливальних станах із вібронними квантовими числами (v), які беруть участь у формуванні спектральних ліній, враховуючи що Інтенсивність лінії пропорційною добутку густин ймовірності на не збудженому (нормальному) і збудженому станах, між якими відбувається перехід.

Найбільш просто застосувати принцип Франка-Кондона до двоатомних молекул. На рис.19.16 схематично зображені криві молекулярної енергії і густини ймовірностей у двох електронних станах двоатомної молекули. Видно, що густини ймовірностей нерівномірно розподілені вздовж рівня сталої енергії (рівня з $v = \text{Const}$) і залежать від стану збудження. Ця обставина впливає на ймовірність переходів,

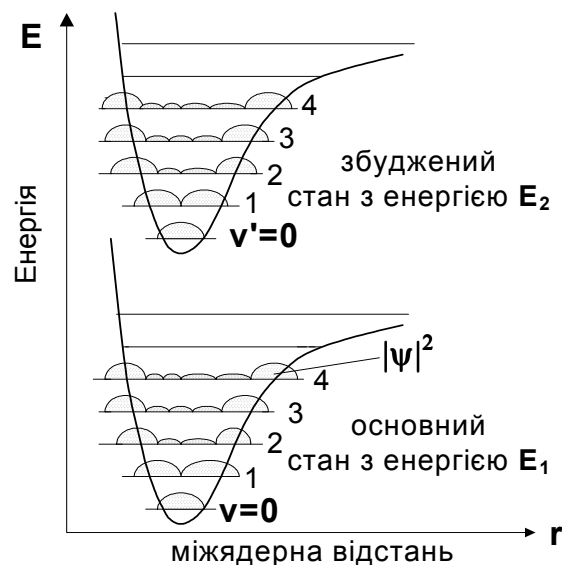


Рис.19.16. Залежність $V(r)$, коливальні рівні ($v, v'=1, 2, 3, 4$) і густини ймовірності $|\psi|^2$ для основного й збудженого станів двоатомної молекули.

тому що вона пропорційна добутку ймовірностей зайняти енергетичний рівень у збудженому й у не збудженому станах. Найбільша ймовірність переходу має місце, коли густина електронних станів на верхньому й нижньому рівнях у точках перетину з вертикальною лінією

переходу максимальна. Якщо для різних переходів вона змінюється, то змінюється й інтенсивність спектральних ліній.

У різних станах збудження змінюється рівноважна відстань між атомними ядрами в молекулі (r), тому цікаво розглянути стани з різними рівноважними значеннями r . Розглянемо декілька конкретних прикладів двох атомних молекул, які відрізняються різними між'ядерними відстанями r в збудженому й нормальному станах, можливістю дисоціації молекули на атоми або переходом із синглетного в триплетний стан.

Приклад перший - зменшення інтенсивності спектральних ліній від частоти, коли між'ядерна відстань не змінюється при електронному збудженні молекул, тобто коли $r_{m1}(E_1) = r_{m2}(E_2)$. На рис.19.17 наведені криві $V(r)$ потенціальної енергії для нормального і збудженого станів для цього випадку. Вони мають однакову форму й лише зсунуті вздовж вертикальної осі. На ньому також наведено де-

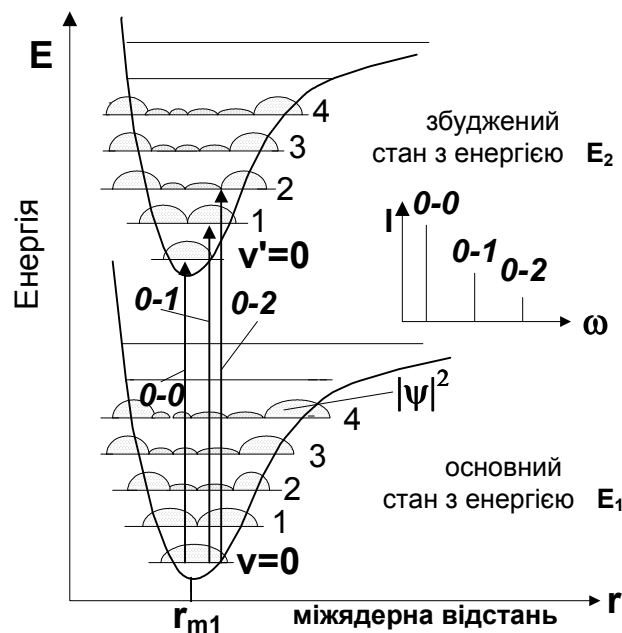


Рис.19.17. Залежність $V(r)$, коливальні рівні з v і $v'=1,2,3,4$, густини ймовірності $|\psi|^2$ для основного й збудженого станів двоатомної молекули, коли між'ядерна відстань не змінюється ($r_m(E_1) \sim r_m(E_2)$), електронні переходи $0-0$, $0-1$, $0-2$, ... та їхня інтенсивність залежно від частоти $I(\omega)$.

кілька коливальних рівнів із різними коливальними квантовими числами й три електронно-коливальні переходи ($0-0$, $0-1$, $0-2$). Згідно

принципу Франка-Кондона, ці переходи зображені вертикальними стрілками. Видно, що найбільш імовірним (найбільш інтенсивним) переходом є перехід 0-0 з основного стану з $\nu = 0$ в збуджений стан з $\nu' = 0$, тому що густини електронних станів (густини ймовірностей) $|\psi(E_1)|^2_{\nu=0}$ і $|\psi(E_2)|^2_{\nu'=0}$ на цих станах найбільші. Відбувається перехід із найбільш імовірної конформації основного стану молекули з нерухомими ядрами до збудженого стану із нерухомими ядрами без участі коливального збудження. Після переходу починається коливання атомних ядер, що входять до складу молекули, тому що вони знаходяться в новому силовому полі, яке відповідає новому електронному розподілу в збудженому стані. На рис. 19.17 наведені також ще два електронних переходи: 0-1 і 0-2. Видно, що інтенсивність цих переходів зменшується зі зростанням частоти, бо при збільшенні частоти вертикальні лінії переходів на рис. 19.17 зсуваються праворуч, де зменшується густина станів на не збудженому рівні з $\nu = 0$. При цьому густина станів на збудженому рівні з $\nu' > 0$ змінюється не дуже сильно. Все це зменшує інтенсивності ліній електронно-коливального спектра зі зростанням частоти.

Приклад другий - поява екстремуму на залежності інтенсивності спектра поглинання від частоти. Розглянемо випадок $r_{m2}(E_2) > r_{m1}(E_1)$, коли міжядерна відстань двохатомної молекули в збудженому стані більша відстані в не збудженому стані. Цей випадок зображений на рис. 19.18. Вертикальні переходи 0-0, 0-1, 0-2, 0-3 зображені за принципом Франка-Кондона. Вони відповідають окремим лініям електронно-коливального спектра двоатомної молекули. Видно, що при збільшенні частоти інтенсивність переходів і відповідна інтенсивність спектральних ліній зростає до максимуму, і при подальшому зростанні частоти зменшується.

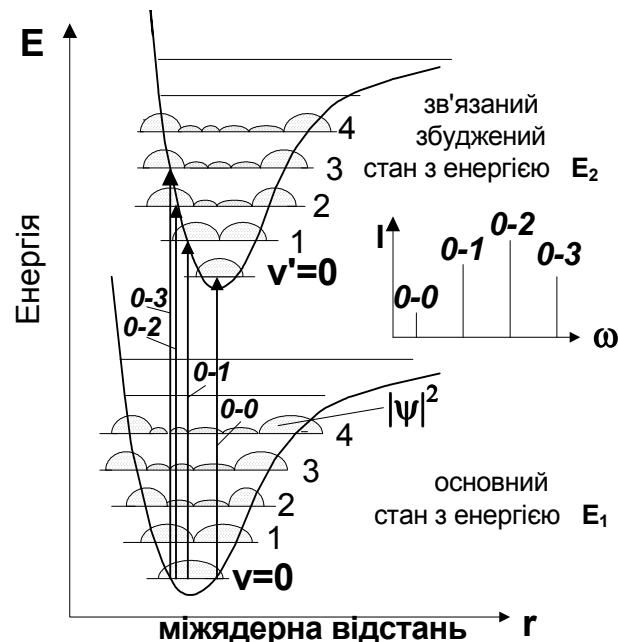


Рис.19.18. Залежність $V(r)$, коливальні рівні з v , $v'=1,2,3,4$, густини ймовірності $|\psi|^2$ для основного й збудженого станів двоатомної молекули, коли міжядерна відстань збільшується при збудженні $\{r_{m1} < r_{m1}\}$ та електронні переходи 0-0, 0-1, 0-2,... і їхні інтенсивності залежно від частоти $I(\omega)$.

Приклад третій - смуга поглинання. Нехай при збудженні двоатомної молекули міжядерна відстань сильно збільшується $r_{m2} \gg r_{m1}$, а крива потенціальної енергії молекули в збудженому стані змінюється так, що енергія зв'язку атомів у неї зменшується (рис.19.19). У такій системі виникає неперервне поглинання, бо починаючи з переходу 0-4 енергія збудження стає більшою від енергії зв'язку атомів у збудженій молекулі. Молекула за таких умов переходить у незв'язаний стан із неперервним енергетичним спектром. Електрони при збудженні переходять на енергетичні рівні неперервного спектра, і виникає суцільна смуга поглинання (континуум).



Рис.19.19. Залежність $V(R)$, коливальні рівні з $v, v'=1,2,3,4$, густини ймовірності $|\psi|^2$ для основного й збудженого станів двоатомної молекули, коли $r_{m1} < r_{m2}$, електронні переходи 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 0-4 і їхня інтенсивність при різних частотах $I(\omega)$. Переходом 0-4 починається смуга поглинання.

Приклад четвертий – предисоціація. Розглянемо випадок такої двоатомної молекули, для якої залежність $V_2(r)$ потенціальної енергії молекули в зв'язаному збудженому стані (AB^*) перетинається із кривою $V_3(r)$ потенціальної енергії незв'язаного збудженого стану двох атомів ($A+B$)*. Не зв'язаний стан ($A+B$)* має потенціальну криву без мінімуму, бо він не стабільний. Атоми в цьому стані відштовхуються (рис.19.20). При збудженні молекули, наприклад, квантом енергії $h\nu$, електрон переходить у вертикальному напрямку (за принципом Франка-Кондона) з основного стану на кривій $V_1(r)$ до збудженого електронно-коливального стану на кривій $V_2(r)$. Із збудженого стану за участю коливального руху молекули *можливий перехід без випромінювання (процес подібний до оже-процесу) на криву незв'язаного збудженого стану $V_3(r)$, що призведе до дисоціації молекули. Безвипромінювальний перехід у точці перетину кривих $V_2(r)$ і $V_3(r)$ відбувається за час менший періоду обертання молекули. Внаслідок цього зникають обертальні особливості переходу. Але за час сумірний із періодом*

коливання система переходить із лівої частини кривої $V_2(r)$ у точку перетину кривих $V_2(r)$ і $V_3(r)$ і спектр стає неперервним, бо в стані $(A+B)^*$ не має коливальних рівнів. Цей перехід молекули без випромінювання зі стійкого електронного стану в нестійкий стан із тією самою енергією, що супроводжується дисоціацією молекули, називається **предисоціацією** (від лат. *prae* – вперед і *dissocio* – роз'єднання) - . Предисоціація виникає при певній енергії збудження $h\nu \approx E_D$, де E_D – енергія в точці перетину двох потенціальних кривих зв'язаного $(AB)^*$ і не зв'язаного $(A+B)^*$ станів. Коли система переходить на коливальний рівень, що збігається з енергетичним рівнем перетину потенціальних кривих $V_2(r)$ і $V_3(r)$ зв'язаного й не зв'язаних станів.

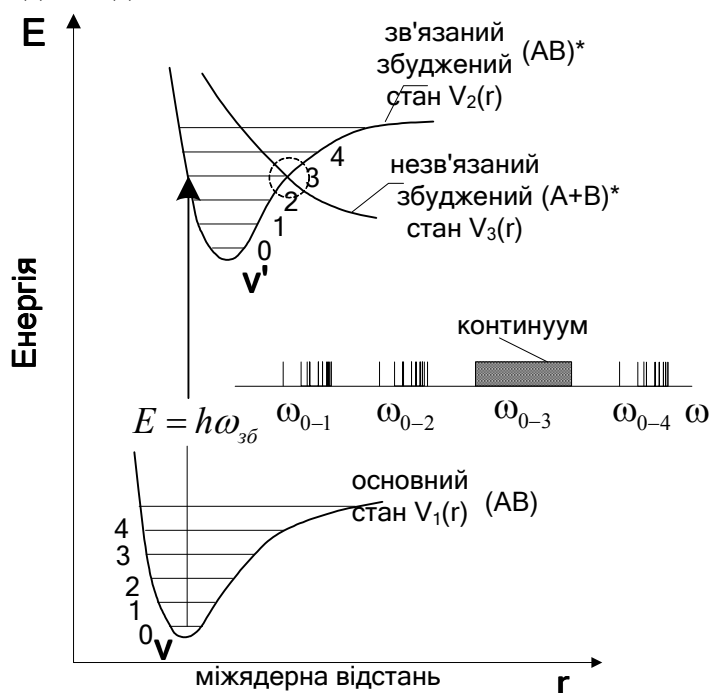


Рис.19.20. Залежності $V(r)$, коливальні рівні $v, v'=0,1,2,3,4$ для основного (AB) , збудженого $(AB)^*$ і не зв'язаного збудженого $(A+B)^*$ станів двохатомної молекули. Перехід 0-3 призводить до предисоціації - виникає смуга без чітких спектральних ліній.

Внаслідок коливального руху молекули можливий перехід без випромінювання із зв'язаного на незв'язаний стан. Виникає відштовхування атомів, молекула дисоціює, і атоми розлітаються з кінетичною енергією $E_{\text{кінет}} = h\nu_{\text{zb}} - E_D$, де E_D – енергія дисоціації молекули.

При подальшому збільшенні енергії кванта, що збуджує молекулу, коли $\nu' > 3$, молекула вже знаходиться переважно більшість часу в стані на кривій $V_2(r)$, тобто в коливних станах. Внаслідок цього дисоціація не відбувається, і спектр набуває рис, притаманних коливально-обертальному спектру, тобто з'являються смуги із частотами ν_{0-4} (рис. 19.20). На рис. 19.20 наведено приклад електронно-коливально-обертального спектру молекули, для якої спостерігається велика кількість коливальних переходів. Видно, що при великих і малих змінах коливальних (вібронних) квантових чисел ν коливально-обертальна структура має вигляд чітких ліній, тоді як при деяких середніх $\Delta \nu$ обертальна структура розмивається, або взагалі спостерігається континуум. Таким чином, **предисоціація проявляється експериментально в таких явищах:**

- розширенні або розмиванні обертальних ліній в електронно-коливальних спектрах поглинання;
- ослабленні або повному зникненні обертальних ліній в електронно-коливальних смугах випромінювання;
- появою атомів, які можуть випромінювати атомні спектри.

П'ятий приклад - флуоресценція. Збуджені молекули можуть витратити частину своєї енергії без випромінювання на збудження коливальних переходів, і тому випромінювати **кванти світла з меншими енергіями** ($\hbar\omega_{ph} < \hbar\omega_0$) – стоксівська область флуоресценції. Тут $\hbar\omega_{ph}$ і $\hbar\omega_0$ – енергії квантів флуоресцентного збуджуючого світла відповідно. Цей випадок схематично зображений на рис. 19.21.А. Флуоресценція – це нерівноважне явище, для якого втрачається поняття температури. Флуоресценція затухає із середнім часом $\tau_{ph} \sim 10^{-8} - 10^{-5}$ с. Крім стоксівської області флуоресценції може мати місце й антистоксівська область (рис. 19.21.Б), де внаслідок передачі частини коливально-обертальної енергії молекул збільшується енергія квантів, що випромінюються ($\hbar\omega_{ph} > \hbar\omega_0$).

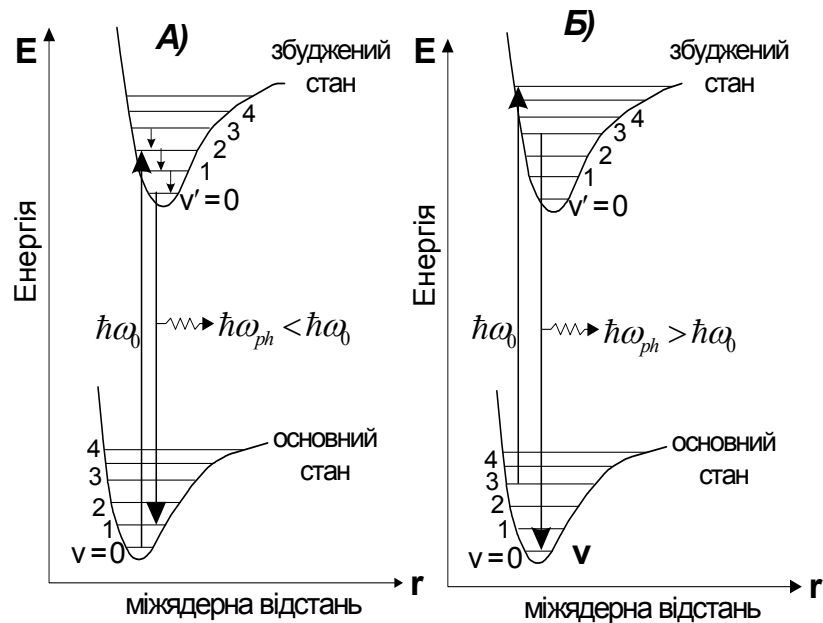


Рис.19.21. Флуоресценція : А) – стоксівська, Б) – антистоксівська області.

Шостий приклад - фосфоресценція. У молекулярних спектрах, як і в атомних, заборонені переходи між електронними станами з різними значеннями повного спіну з випромінюванням електромагнітних хвиль.

На рис.19.22 зображений випадок для молекули, у якої є синглетний і триплетний збуджені стани. У цьому разі енергія, що поглинається, переводить молекулу з основного стану в збуджений синглетний стан. Після цього частина енергії може бути витрачена на збудження коливальних станів, які відбуваються без випромінювання квантів.

Якщо, крім того, матиме місце перетин кривих потенціальної енергії синглетного й триплетних станів, як це показано на рис. 19.22, то збуджена молекула перейде з збудженого синглетного до збудже-

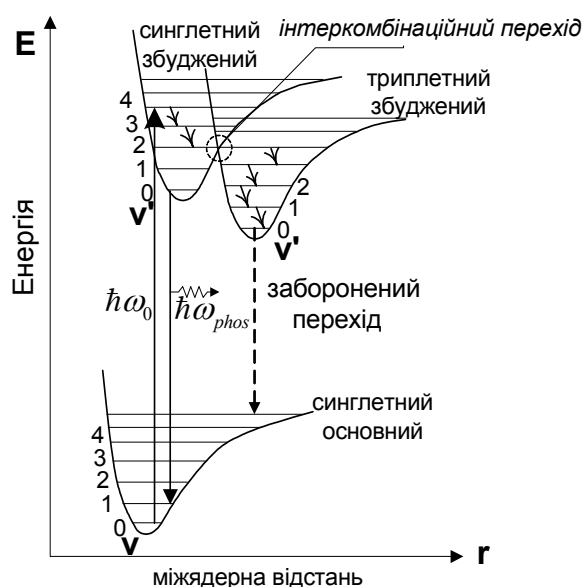


Рис. 19.22. Фосфоресценція.

ного триплетного стану без випромінювання кванта, здійснивши інтеркомбінаційний перехід. Радіаційний перехід молекули із триплетного в основний синглетний стан заборонений правилами відбору. Тому цей рівень метастабільний зі значним часом життя. Фосфоресценція характеризується великим часом затухання (від 0,1 с до багатьох годин), тобто триплетний стан грає роль резервуару, у якому досить довго перебуває збуджена молекула. Для переходу в синглетний стан їй необхідно змінити мультиплетність стану, що потребує певних витрат енергії. Проте це не означає, що взагалі не відбувається переходів зі збудженого триплетного до не збудженого синглетного стану. Вони відбуваються значно менш імовірно, ніж із збуджених синглетних станів. Тому в таких системах перебування молекул у збудженому триплетному стані може бути тривалим. Іноді зниженням температури це збудження вдається навіть заморозити. Флуоресцентне випромінювання в таких молекулярних системах може випромінюватись через хвилини або навіть години після поглинання квантів, що збуджують молекули. Цей різновид флуоресценції називається **фосфоресценцією**, відповідні речовини - **фосфорами**. Фосфори, здебільшого, складаються зі здатних до флуоресценції молекул, які закріплені у твердих тілах, склі, гелях або розчинах. Безпосереднім доказом зв'язку фосфоресценції з інтеркомбінаційними переходами – це зміна магнітної сприйнятливості або сигналу парамагнітного резонансу при їхньому освітленні, оскільки в триплетному стані завжди є магнітний момент.

ного триплетного стану без випромінювання кванта, здійснивши інтеркомбінаційний перехід. Радіаційний перехід молекули із триплетного в основний синглетний стан заборонений правилами відбору. Тому цей рівень метастабільний зі значним часом життя. Фосфоресценція характеризується великим часом затухання (від 0,1 с до багатьох годин), тобто триплетний стан грає роль резервуару, у якому досить довго перебуває збуджена

19.7. Комбінаційне розсіяння світла

Індійський учений, лауреат Нобелівської премії 1930 року **Раман** в 1928 році відкрив нове явище – комбінаційне розсіяння світла.



РАМАН ЧАНДРАСЕКАРА ВЕН КАТА (1888-1970)

Індійський фізик.

Відзначений Нобелівською премією з фізики 1930 за відкриття комбінаційного розсіювання світла (ефект Рамана). Закінчив Президентський коледж у Мадрасі (1907). У 1907-1917 працював у міністерстві фінансів, в Індійській асоціації розвитку науки. У 1917-1933 – професор фізики Калькуттського університету. З 1933 – професор, а потім директор Інституту науки в Бенгалуру. У 1947 був призначений директором Науково-дослідного інституту в Бенгалуру.

Перші роботи Рамана присвячені оптиці й акустиці. У 1928 разом із К.Кришнаном відкрив комбінаційне розсіювання світла в рідинах (незалежно від російських вчених А.І.Мандельштама та Г.С.Ландсберга). Створена на основі ефекту Рамана спектроскопія комбінаційного розсіювання – дуже ефективний метод дослідження електронної структури молекул. Раману належать також роботи з акустики, молекулярній фізиці, фізиці кристалів, електро- і магнітооптиці, дифракції рентгєнівських променів, фізіології зору. У 1941-1956 Раман працював над теорією коливань кристалічних ґраток.

Воно полягає в непружному розсіянні світла. Світло передає свою енергію молекулі, у якій збуджуються обертальні або коливальні рухи, або навпаки молекула, що обертається або коливається, передає енергію світлу. Внаслідок цього крім пружного (релеєвського) розсіяного світла з довжиною хвилі світла, що падає, з'являються сателіти не пружного розсіяного світла з більшими й меншими довжинами хвиль, тобто з'являються стоксівські “червоні” і антистоксівські “сині” сателіти відповідно.

Схема спостереження комбінаційного розсіювання світла зображена на рис.19.23. Інтенсивний потік монохроматичного світла, що

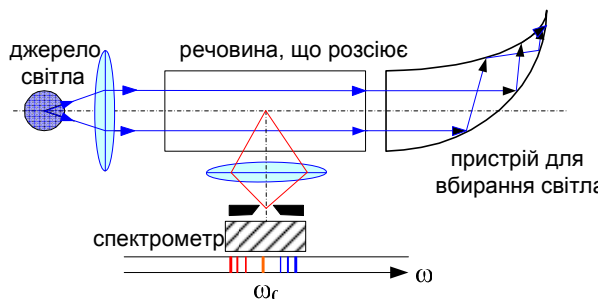


Рис.19.23. Схема для дослідження комбінаційного розсіювання світла.

розсіюється, надходить від інтенсивного джерела, проходить крізь речовину й поглинається в спеціальному вбираючому пристрої.

Світло, що розсіюється речовиною, фокусується лінзою на вхідній щілині оптичного спектрографа, за допомогою якого досліджується його спектральний склад. Для дослідження спектрів комбінаційного розсіяння широко використовуються лазери – джерела інтенсивного світла, що має розсіюватися. Було встановлено:

1. комбінаційне розсіяння (СКР) світла спостерігається тоді, коли воно розсіюється молекулами або ще більш складними утвореннями, і не спостерігається при розсіянні світла атомами в лінійному випадку, коли інтенсивність світла не дуже велика;
2. у спектрі розсіяного світла крім пружно розсіяних хвиль із його власною частотою ν_0 , з'являються сателіти не пружно розсіяного світла із частотами $\nu_0 \pm \Delta\nu$, тобто з'являються стоксівські ("червоні") і антистоксівські ("сині") сателіти відповідно;
3. частоти сателітів здебільшого збігаються із частотами обертового й коливального спектра молекул;
4. інтенсивність сателітів по-різному залежить від температури речовини: для антистоксівських сателітів вона зростає, а для стоксівських - падає з ростом температури, так що відношення інтенсивностей $I(\nu + \Delta\nu)/I(\nu_0 - \Delta\nu) = \exp\{-h\nu/kT\}$ експоненціально залежить від температури.
5. поляризація розсіяного світла залежить від поляризації світла, що падає, і від анізотропії молекули, що його розсіює.

Класичне пояснення виникнення комбінаційного розсіяння світла засновано на впливі колювання молекул на їх дипольний момент. Дійсно, нехай електромагнітна хвиля, що падає, має електричний вектор, який змінюється в часі за синусоїдальним законом $E = E_0 \sin(\omega_0 t)$. Електричним полем наводить змінний дипольний момент $P = \alpha E_0 \sin(\omega_0 t)$. Атоми в молекулі також коливаються із власною частотою колювань ω , тому повна поляризація буде сумою сталої поляризації α_0 і змінної поляризації $\alpha^0 \sin(\omega t)$, виникає внаслідок колювань атомів

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha^0 \sin \omega t . \quad (19.35)$$

Запишемо вираз для дипольного моменту молекули, модульованого змінним електричним полем світлової хвилі:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \sin(\omega_0 t) = \alpha_0 + \alpha^0 \sin(\omega t) E_0 \sin(\omega_0 t) = \\ &= \alpha_0 E_0 \sin \omega_0 + \alpha^0 E_0 \sin(\omega t) \sin(\omega_0 t) = \\ &= \alpha_0 E_0 \sin(\omega_0 t) + 0,5 \alpha^0 E_0 \{\cos[(\omega_0 - \omega)t] - \cos[(\omega_0 + \omega)t]\} \end{aligned} \quad (19.36)$$

Таким чином, у розсіяних променях крім світла із власною частотою ω_0 з'являються складові - стоксові й антистоксові сателіти із частотами $\omega_0 - \omega$ і $\omega_0 + \omega$. Їхня кількість не завжди збігається з кількістю ліній обертового або коливального спектра молекули, поскільки деякі коливання (обертання) можуть не змінювати поляризованність молекули. Незважаючи на простоту й привабливість такого пояснення комбінаційного розсіяння світла, воно не може пояснити температурну залежність інтенсивності сателітів. Тому було запропоновано квантове пояснення природи комбінаційного розсіювання світла.

Квантова теорія заснована на тому, що електричне поле первинної світлової хвилі збуджує речовину, що розсіює світло. Збуджена речовина описується суперпозицією хвильових функцій не збудженої речовини. У збудженій системі (речовині) наводяться збудження у вигляді **віртуальних енергетичних переходів на збуджений стан молекул або кристалів**, для яких на деякий час не виконується закон збереження енергії $E^2 > c^2 p^2 + m^2_0 c^4$. Якщо після цього має місце перехід системи на основний рівень молекули, то ми маємо пружне розсіяння світла Релея з незмінною частотою ω_0 . Якщо перехід із віртуального збудженого рівня відбувається на обертовий або коливальний електронний рівень з енергією коливального руху $\hbar\omega_k$, то може випромінюватись квант із енергією $\hbar\omega = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_k$, тобто може випромінюватись одна зі спектральних ліній стоксівської області комбінаційного розсіяння світла (рис.19.24). Перехід із віртуального рівня збудження може також

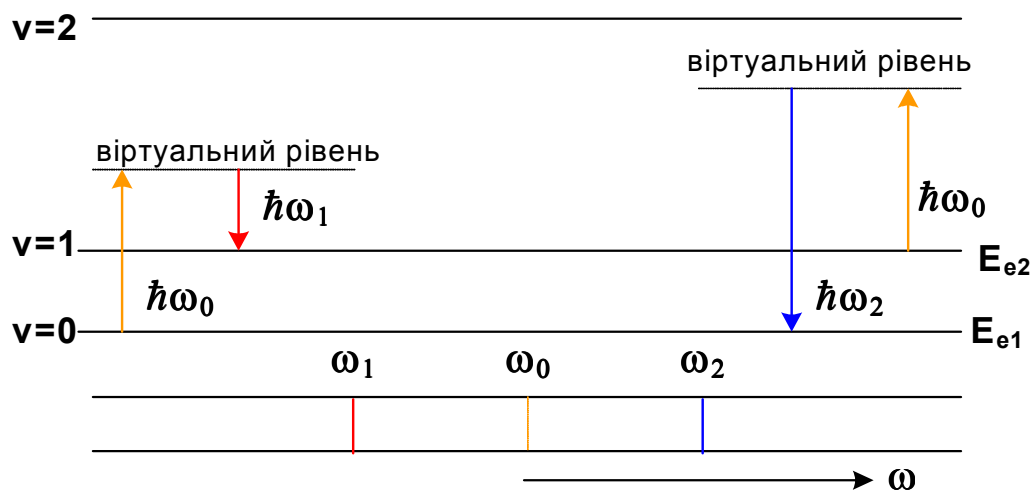


Рис.19.24. Схема утворення спектральних ліній комбінаційного розсіювання світла.

відбуватись й на енергетичний рівень збагачений енергією оберտального або коливального рухів молекули, тоді випромінюється квант із енергією $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_k$, тобто утворюється антистоксівський сателіт комбінаційного розсіяння світла (рис.19.24).

Для появи обертальних сателітів комбінаційного розсіяння світла необхідно, щоб у молекули під дією світла, що розсіюється, змінювався тензор поляризуємості. Ця властивість притаманна молекулам із просторовою анізотропією поляризації, у яких поляризованість залежить від їхньої орієнтації, наприклад у молекул H_2 , O_2 , Cl_2 тощо. Вони оптично не активні у інфра червоному і міліметровому діапазонах довжин світла. Але під час комбінаційного розсіяння світла такі молекули, що обертаються, мають різну поляризованість у напрямках паралельних і перпендикулярних до напрямку зв'язку, що призведе до появи їхньої оптичної активності. Внаслідок цього з'являються сателіти обертального спектру. У симетричних молекулах, наприклад молекули NH_3 , поляризованість не залежить від орієнтації молекули, вони не утворюють обертальних сателітів комбінаційного розсіяння світла. Правило відбору для обертального квантового числа $\Delta j = \pm 2$, що дає дві гілки обертальних сателітів: при $\Delta j = -2$ $\omega_s = \omega_0 - 2B(2j-1)$

S-гілку і при $\Delta j = +2$ $\omega_o = \omega_0 + 2B(2j+3)$ O-гілку. Описаний механізм виникнення комбінаційного розсіювання світла лінійної молекули ілюструється на рис.19.25.

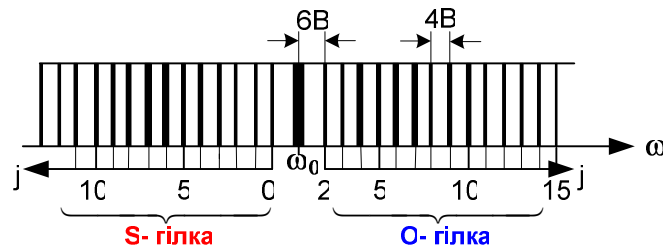


Рис.19.25. Обертальний спектр комбінаційного розсіювання світла лінійної молекули.

Для появи коливальних сателітів комбінаційного розсіювання світла необхідно, щоб під дією світла змінювалась поляризація молекул, що коливаються. Правило відбору для вібронного квантового числа $\Delta v = \pm 1$. Різниця в правилах відбору для обертальних і коливальних квантових чисел полягає в тому, що поляризація молекули, що коливається, збігається з початковою через кожні півперіоди коливань, а при обертанні – через період обертання. У цілому квантова модель комбінаційного розсіювання досить удамо пояснює температурну залежність інтенсивності спектральних ліній розсіяних променів і передбачає спектральні особливості розсіяних променів, дозволяючи зв'язати їх з особливостями коливально-обертального спектра молекул.

Якщо інтенсивність падаючого лазерного випромінювання є дуже великою, то інтенсивність стоксівської та антистоксівської компонент також стають інтенсивними, тобто виникає вимушене комбінаційне розсіювання. При сумісній дії лазерної та стоксівської хвиль в середовищі виникає нелінійна поляризація, яка містить частоти стоксівських та антистоксівських хвиль. Ці компоненти поляризації збуджують нові хвилі з частотами $\omega_0 - 2\omega$, $\omega_0 - 3\omega$.

Відмітимо різницю між СКР та ВКР:

1. В той час як інтенсивність ліній спонтанного комбінаційного розсіювання на декілька порядків менше величини інтенсивності накачки, інтенсивність вимушеного стоксового та антистоксового вимушеного розсіювання можуть бути порядком інтенсивності накачки.

2. ВКР спостерігаються тільки при інтенсивності вище “порогової”, яка залежить від величин провідності середовища, значення коливної частоти, інтенсивності хвилі накачки, значення похідної поляризованості від координати.

3. ВКР на відміну СКР є когерентним.

4. ВКР має направлений характер. Антикстосове розсіювання виникає в конусі, вісь якого паралельна напрямку поширення лазерної хвилі.

Не дивлячись на великі інтенсивності вимушених стоксівських та антистоксівських хвиль, метод ВКР в молекулярній спектроскопії застосовується досить обмежено через високий поріг спостереження ВКР.

Завдяки прогресу лазерів, які можна перебудовувати по частоті, в останні роки розроблені нові високочутливі методи дослідження молекул. Один з них - метод когерентного антистоксівського розсіювання світла (КАРС). Цей метод заснований на нелінійній взаємодії двох лазерних пучків в розсіючому середовищі. Частота лазерних променів підбирається таким чином, щоб їх різниця співпадала з коливною частотою молекул середовища, активною в КР. В результаті нелінійної взаємодії двох пучків заселеність коливного рівня буде збільшуватися. Тому інтенсивність антистоксівської лінії в спектрі значно зростає (майже на п'ять порядків порівняно з аналогічною лінією в СКР). Частота антистоксівського сателіта визначається за

законом збереження енергії: $\omega_a = \omega_0 + \omega = 2\omega_1 - \omega_2$. Крім закону збереження енергії виконується і закон збереження імпульсу:

$$\vec{k}_a = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2.$$

Розсіяне випромінювання таким чином має певну направленість і це дає можливість ефективно зібрати і сфокусувати випромінювання (при звичайному КР розсіювання виникає в усі сторони). Метод КАРС дає можливість досліджувати структуру молекул при відносно невеликій кількості речовини і має велику роздільну здатність.

Інтенсивна розробка в останні роки фемтосекундних лазерів ($1\text{фс} = 10^{-15}\text{с}$) дає можливість безпосередньо досліджувати надшвидкі процеси, що відбуваються при утворенні та розпаду молекул в хімічних реакціях, реакціях фотосинтезу, при переносі електрона чи протона з однієї частини молекули в іншу тощо.

На закінчення можна зробити такі висновки:

1. комбінаційне розсіювання світла - це нове явище, яке пояснюється за допомогою квантових моделей про віртуальні рівні енергії;

2. комбінаційне розсіяння дозволяє трансформувати коливальні спектри молекул з інфрачервоного у видимий діапазон, що значно спрощує проведення досліджень спектральних особливостей молекулярних спектрів і властивостей молекул;
3. при комбінаційному розсіянні світла збуджуються оптично не активні молекули, тому вдається досліджувати їхні коливально-обертальні спектри, бо електричне поле хвилі, що падає, збуджує в оптично не активних молекулах дипольний момент, і вони починають виявляти в розсіяних променях особливості коливально-обертальних молекулярних спектрів у вигляді стоксівських та антистоксівських сателітів. Ця особливість спектрів комбінаційного розсіяння світла називається правилом альтернативної заборони, яке стосується молекул з центром симетрії (оптично активна молекула в ІЧ спектрі не активна у комбінаційному розсіянні світла і навпаки, оптично не активна молекула в ІЧ спектрі стає активною у комбінаційному розсіянні світла). Це полегшує вивчення оптично не активних молекул.
4. Методи інфрачервоної та ультрафіолетової спектроскопії, методи СКР та КАРС, ЕПР та ЯМР - спектроскопії дають можливість отримати велику інформацію про структуру та властивості молекул речовини.

19.8. Висновки

1. Молекули мають більш складну будову, бо складаються з декількох атомів. Їх електрони беруть участь в орбітальному (ротаційному) і коливальному рухах, притаманних молекулам. Повна енергія електронів є сумою трьох складових: оберальної E_r , коливальної E_v і електронної E_e енергії ($E_r + E_v + E_e = E$), кожна з яких квантована.
2. Обертальний (ротаційний) рух характеризується обертальним (ротаційним) квантовим числом $j = 0, 1, 2, 3, \dots$, яке визначає обертальний кутовий момент кількості руху

$$|L_r| = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad \text{і} \quad \text{енергію оберального терму}$$

$$E_r = \frac{L_r^2}{2J} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2J}, \text{ де } J - \text{момент інерції молекули.}$$

3. Коливальний рух характеризується вібронним квантовим числом $v = 0, 1, 2, 3, \dots$, яке визначає його енергію

$$E_v = \hbar \omega_v \left(v + \frac{1}{2} \right), \text{ де } \omega_v - \text{частота власних коливань молекули.}$$

4. Електронні стани характеризуються квантовим числом λ , яке набуває цілі позитивні значення $0, 2, 3, \dots$ і характеризує абсолютну величину проекції орбітального моменту кількості руху $|L_z| = \hbar \lambda$.
5. Пояснення особливостей складних молекулярних спектрів здійснюється за допомогою фізичних основ, що були встановлені при вивченні будови й електронних властивостей атомів.
6. При систематизації електронних станів молекул використовується векторна модель, і вводяться нові квантові числа, що характеризують повний момент кількості руху \vec{L} , проекції сумарного спіну $\vec{\Sigma}$ і повного моменту кількості руху $\vec{\Omega} = \vec{L} + \vec{\Sigma}$, що складається з повного орбітального моменту кількості руху й сумарного спіну.
7. Має місце ієрархія енергій: $E_r < E_v < E_e < E$.
8. Обертальні спектри мають найменші частоти, і спостерігаються в спектрах поглинання в оптично активних молекул у діапазоні довжин хвиль $\lambda \sim 0,03 \dots 30$ см. Вони дозволяють визначати моменти інерції молекул. Спектральний діапазон накладає свої особливості при вимірюваннях. Проте, єдність природи електромагнітного випромінювання будь-яких частот від радіо до гама-випромінювання є причиною того, що всі різновиди спектроскопій схожі одна на одну.
9. Коливальні спектри оптично активних молекул спостерігаються в інфрачервоному діапазоні спектру $\lambda \sim 1 \dots 30$ мкм. Вони спостерігаються окремо від обертальних спектрів тільки тоді, коли обертальний рух молекул штучно сповільнюється в середовищі, яке має значну в'язкість.
10. Здебільшого спостерігаються коливально-обертальні спектри або електроно-коливально-обертальні спектри, які спостерігаються навіть у оптично неактивних молекул.
11. Залежність інтенсивності окремих ліній молекулярних електронно-коливально-обертальних спектрів від частоти якісно пояснюється за допомогою принципу Франка-

Кондона, згідно якого час електронних переходів значно менший, ніж час коливальних і обертальних переходів. Електронні переходи здійснюються при майже незмінних положеннях атомів у молекулах, тобто ці переходи на енергетичних діаграмах можна зображати вертикальними лініями.

- 12. Особливості коливально-обертальних спектрів можна вивчати за допомогою комбінаційного розсіяння світла у видимому діапазоні частот.**

19.9. Контрольні запитання та вправи

1. Як визначається оберտальна енергія молекул?
2. Чому обертальна енергія квантована?
3. В якій області спектра спостерігаються обертальні спектри молекул?
4. Які правила відбору квантових чисел при обертальних переходах?
5. Що називається гілкою коливального спектра молекул? Яка класифікація гілок? Яким обертальним переходам вона відповідає?
6. За яких умов у спектрі виникає Q-гілка?
7. Яку спектроскопічну інформацію можна отримати при вивченні структури гілок спектрів?
8. Чи може молекула мати не нульову обертальну енергію в основному обертальному стані?
9. Проаналізуйте як впливає співвідношення констант B і B^* на збігання та розбігання P , R та Q гілок молекулярних спектрів.
10. Яка експериментальна схема спостереження комбінаційного розсіяння світла?
11. Чи допомагає використання лазера в проведенні експериментального дослідження комбінаційного розсіяння світла?
12. Поясніть походження стоксівських і антистоксівських ліній?
13. Що означає термін предисоціація? Як можна визначити з вигляду спектрів, що має місце предисоціація?
14. Чим предисоціація нагадує оже - ефект?
15. Чим відрізняється флюоресценція від фосфоресценції? Які електронні процеси відповідальні за появу флюоресценції?
16. Сформулюйте принцип Франка-Кондона. За яких умов він виконується? Що таке вертикальний перехід?
17. Проаналізуйте як можна експериментально підтвердити участь інтеркомбінаційного переходу в явищі фосфоресценції.

18. Проаналізуйте за яких умов можна спостерігати обертальні та коливальні сателіти комбінаційного розсіяння світла.

Тестові завдання

1. СТАН ЕЛЕКТРОНА В ДВОАТОМНІЙ МОЛЕКУЛІ В ПЕРШОМУ НАБЛИЖЕННІ ХАРАКТЕРИЗУЄТЬСЯ ЧОТИРМА КВАНТОВИМИ ЧИСЛАМИ. ЩО ЦЕ ЗА ЧИСЛА?

- 1) головне квантове число;
- 2) орбітальне квантове число;
- 3) спінове число;
- 4) магнітне орбітальне число;
- 5) внутрішнє квантове число;
- 6) число, що характеризує абсолютне значення проекції орбітального моменту електрона на між'ядерну вісь молекули.

2. ЩО ТАКЕ π -ЕЛЕКТРОНИ?

- 1) електрони, які мають проекцію орбітального моменту на вісь молекули, що дорівнює величині \hbar ;
- 2) електрони, які мають проекцію орбітального моменту на вісь молекули, що дорівнює величині $2\hbar$;
- 3) електрони, які мають проекцію спінового моменту на вісь молекули, що дорівнює величині $1/2\hbar$.

3. ВКАЖІТЬ МАКСИМАЛЬНЕ ЧИСЛО а) π , б) δ , в) σ ЕЛЕКТРОНІВ НА ОБОЛОНКАХ МОЛЕКУЛ.

- 1) 2;
- 2) 4;
- 3) 6;
- 4) 8.

4. ЩО ХАРАКТЕРИЗУЮТЬ І ЯКІ ЗНАЧЕННЯ ПРИЙМАЮТЬ КВАНТОВІ ЧИСЛА МОЛЕКУЛИ а) Λ ; б) Σ ; в) Ω , ЯКЩО ПОВНИЙ ОРБІТАЛЬНИЙ ТА СПІНОВИЙ МОМЕНТИ ЕЛЕКТРОНІВ ВИЗНАЧАЮТЬСЯ КВАНТОВИМИ ЧИСЛАМИ L ТА S ?

- 1) сумарний орбітальний момент;
- 2) сумарний повний момент електронів;

- 3) сумарне значення проекцій орбітальних моментів електронів;
- 4) сумарне значення проекцій спінових моментів електронів;
- 5) сумарне значення проекцій повних моментів електронів;
- 6) $0, 1, 2, 3, \dots, L$;
- 7) $S, S-1, S-2, \dots, -S$;
- 8) $\Lambda + S, \Lambda + S-1, \Lambda + S-2, \dots, \Lambda - S$;
- 9) $L + S, L + S-1, L + S-2, \dots, L - S$.

5. ВИЗНАЧИТИ МОЖЛИВІ ТЕРМИ РАДИКАЛА OH , ЯКЩО ВІН УТВОРЮЄТЬСЯ ІЗ АТОМА КИСНЮ (ОСНОВНИЙ СТАН 3P_2 І АТОМА ВОДНЮ H (ОСНОВНИЙ СТАН $^2S_{1/2}$).

- 1) 2P ;
- 2) 3P ;
- 3) 4P ;
- 4) $^1\Sigma$;
- 5) $^3\Sigma$;
- 6) $^4\Sigma$.

6. ЯКІ МОЖЛИВІ ТЕРМИ ДЛЯ МОЛЕКУЛИ ВОДНЮ, ЯКЩО АТОМИ ВОДНЮ ЗНАХОДЯТЬСЯ В ОСНОВНОМУ СТАНІ. ЯКИЙ ТЕРМ МОЛЕКУЛИ НЕСТАБІЛЬНИЙ?

- 1) $^1\Sigma$;
- 2) $^3\Sigma_1$;
- 3) 1P .

7. ВИЗНАЧИТЬ МОЖЛИВІ ТЕРМИ ГОМОЯДЕРНОЇ МОЛЕКУЛИ ДЛЯ $\pi-\pi$ КОНФІГУРАЦІЇ У ВИПАДКУ А) ЕКВІВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ, Б) НЕЕКВІВАЛЕНТНИХ.

- 1) $^1\Sigma$;
- 2) $^3\Sigma_1$;
- 3) 2P ;

- 2) ${}^1\Delta$;
- 3) ${}^3\Delta$.

8. РОЗШИФРУЙТЕ ЗАПИС ЕЛЕКТРОННОГО ТЕРМУ МОЛЕКУЛИ

${}^1\Sigma_g^+$.

- 1) сумарне спінове квантове число молекули дорівнює одиниці;
- 2) молекула має центр інверсії;
- 3) хвильова функція молекули змінює знак при операції інверсії;
- 4) орбітальні моменти електронів мають різний знак проекції на між'ядерну вісь молекули;
- 5) молекула має площину симетрії.

9. ВКАЖІТЬ ПРАВИЛА ВІДБОРУ ДЛЯ КВАНТОВИХ ЧИСЕЛ ДВОАТОМНОЇ МОЛЕКУЛИ А) Λ ; Б) Σ ; В) Ω .

- 1) 0;
- 2) 0, +1, -1;
- 3) +1, -1.

10. ВКАЖІТЬ, ЯКІ МОЖУТЬ БУТИ ПРАВИЛА ВІДБОРУ ДЛЯ А) РОТАЦІЙНОГО ЧИСЛА, Б) ВІБРОННОГО?

- 1) 0, ± 1 ;
- 2) ± 1 ;
- 3) будь-які цілі значення.

11. ЯКІ ВІДОМОСТІ МОЖНА ОТРИМАТИ, ДОСЛІДЖУЮЧИ ОБЕРТАЛЬНІ СПЕКТРИ МОЛЕКУЛ?

- 1) дипольний момент молекули;
- 2) момент інерції молекули;
- 3) поляризованість молекули;
- 4) наявність ізотопів.

12. ЧИ БУДЕ МОНОХРОМАТИЧНЕ ЕЛЕКТРОМАГНІТНЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ З ДОВЖИНОЮ ХВИЛІ $3 \text{ } \mu\text{m}$ ЗБУДЖУВАТИ ОБЕРТАЛЬНІ ПЕРЕХОДИ В МОЛЕКУЛІ HF , ЯКЩО МІЖ'ЯДЕРНА ВІДСТАНЬ МОЛЕКУЛИ ДОРІВНЮЄ $0.917 \text{ } \text{\AA}$.

- 1) так;
- 2) ні.

13. ЯКИЙ ПАРАМЕТР МОЛЕКУЛИ ВИЗНАЧАЄ МАКСИМАЛЬНУ ВЕЛИЧИНУ КОЛИВНОГО ЧИСЛА?

- 1) енергія дисоціації;
- 2) коефіцієнт ангармонізму;
- 3) власна частота.

14. ЯКИМ ПРАВИЛАМ ВІДБОРУ ВІДПОВІДАЮТЬ А) P , Б) Q , В) R ПІАКИ В КОЛИВАЛЬНО-ОБЕРТАЛЬНОМУ СПЕКТРІ?

- 1) $\Delta j = +1$;
- 2) $\Delta j = -1$;
- 3) $\Delta j = 0$;
- 4) $\Delta V = 0$;
- 5) $\Delta V = +1$.

15. ВИЗНАЧИТЬ, ПРИ ЯКОМУ ЗНАЧЕННІ ОБЕРТАЛЬНОГО ЧИСЛА ВИНΙΚАЄ МАКСИМУМ ІНТЕНСИВНОСТІ В ПІАКАХ КОЛИВАЛЬНО-ОБЕРТАЛЬНОГО СПЕКТРУ, ЯКЩО ТЕМПЕРАТУРА ГАЗУ $300 \text{ } ^\circ\text{C}$, А ОБЕРТАЛЬНА СТАЛА ДОРІВНЮЄ 1.8 cm^{-1} ?

- 1) 12;
- 2) 7;
- 3) 9.

16. ЧОМУ ДОРІВНЮЄ ЕНЕРГІЯ ДИСОЦІАЦІЇ МОЛЕКУЛИ ВОДНЮ, ЯКЩО ЧАСТОТА ЇЇ КОЛИВАНЬ В ОСНОВНОМУ ЕЛЕКТРОННОМУ СТАНІ ДОРІВНЮЄ $1.32 \cdot 10^{-14} \text{ c}^{-1}$, А КОЕФІЦІЄНТ АНГАРМОНІЗМУ $X = 0.0285$?

- 1) 4.5 eV ;
- 2) 4.8 eV ;
- 3) 5.2 eV .

17. ЯК МОЖНА ВИЗНАЧИТИ ЧАСТОТУ ЕЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДУ ПО СПЕКТРАМ МОЛЕКУЛИ? $0 - 0$

- 1) виміряти електронний спектр поглинання;
- 2) виміряти спектр комбінаційного розсіяння;
- 3) дослідити спектр люмінесценції;
- 4) застосувати правило дзеркальної симетрії.

18. ЩО ВИЗНАЧАЄ ПРИНЦИП ФРАНКА-КОНДОНА?

- 1) розподіл інтенсивності в окремій смужі електронного спектру;
- 2) розподіл інтенсивності за смугами електронного спектру;
- 3) інтенсивність $0 - 0$ переходу в спектрі;
- 4) зміну геометрії молекули в збудженому стані;
- 5) енергію дисоціації.

19. ЧИ МОЖЛИВО СПОСТЕРІГАТИ КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЯННЯ В ІНФРАЧЕРВОНОМУ ДІАПАЗОНІ?

- 1) так;
- 2) ні.

20. ЧОМУ ДОРІВНЮЄ ВІДНОШЕННЯ ІНТЕНСИВНОСТЕЙ АНТИСТОКСОВОЇ ТА СТОКСОВОЇ ЛІНІЙ У СПЕКТРІ КР ДЛЯ МОЛЕКУЛИ ЙОДУ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ, ЯКЩО ВІДСТАНЬ МІЖ ЗБУДЖУЮЧОЮ ЛІНІЄЮ КР І СТОКСОВОЮ ЛІНІЄЮ КР ДОРІВНЮЄ 214.6 cm^{-1} ?

- 1) 1;
- 2) 0.357;
- 3) 0.15.

Література

1. Матвеев А.Н. Атомная физика. Учеб. пособие для студентов вузов. - М.: Высш.шк. -1989. - 489с. (§63-64).
2. Белый М.У., Охрименко Б.А. Атомная физика. - К.: Вища шк., Голов. из-во, -1984. -271с. (§9,1- 9.3).
3. Кондратьев В.Н. Структура и спектры молекул.- М.: Из-во «ГИЗФМЛ», -1959. -524с. (§35-42).
4. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. -«Мир», М.:, - 1985. - 384с.
5. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, - 1962. - 89с.
6. Фано У., Фано А. Физика атомов и молекул. Пер. с англ. – 1980. - 609с. Ил (глава 20).
7. Леше А. Физика молекул. Пер с нем. М.: - 1987. - 232 с. (глава 5).

Глава 20. КВАНТОВІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ

*«Встановлено самою природою».
Луцій Аненей Сенека -
римський філософ, поет*

20.1. Вступ. 20.2. Електрон у полі періодичного потенціалу. 20.3. Модель Кроніга - Пені. 20.4. Зони Бріллюена. 20.5. Заповнення енергетичних зон електронами. 20.6. Густина станів. 20.7. Динаміка електронів, ефективна маса, електрони та дірки. 20.8 . Електропровідність металів. 20.9. Особливості напівпровідників. 20.10. Магнітні властивості твердих тіл. 20.11. Обмінний гамільтоніан Гейзенберга. Спонтанна намагніченість, феромагнетизм та антиферомагнетизм. 20.12. Феромагнітні домени, стінки Блоха. 20.13. Спінові хвилі. 20.14. Надпровідність. 20.15. Магнітні властивості надпровідників. 20.16. Критичний струм та критичне магнітне поле. 20.17. Ефекти Джозефсона. 20.18. Високотемпературна надпровідність. 20.19. Контрольні запитання та задачі. Тестові завдання. Література.

20.1. Вступ

Взаємодія атомів (електростатична, обмінна, дипольна тощо) призводить до утворення не тільки молекул, але й макроскопічних тіл у конденсованому стані: твердих тіл та рідин. Найпростішою формою конденсованого стану є кристал. Кристал можна розглядати, як гігантську молекулу, де атоми, що входять до її складу, розташовані регулярно, а частина їх електронів вважаються колективізованими між своїми ядрами або іонами. Характерною ознакою кристала є *трансляційна симетрія*¹ в розташуванні його складових, що еквівалентно дальньому порядку в розміщенні атомів.

Основною особливістю твердих тіл є взаємодія великої кількості частинок, зокрема, електронів, що входять до складу твердих тіл. Багаточастинкова взаємодія впливає на енергетичні спектри електронів, що визначає електронні властивості твердих тіл. Тому однією з

¹ Трансляція (від лат. translatio - передача, перенесення) перенесення об'єкта в просторі паралельно самому собі на деяку відстань вздовж осі трансляції. Трансляційною симетрією називається операція переносу вздовж осі трансляції на відстань періоду трансляції **a**, якщо після переносу об'єкт залишається сам собою.

найважливіших задач є визначення електронних спектрів у твердих тілах.

Для того, щоб якісно прослідкувати як змінюється енергетична структура у твердих тілах, розглянемо систему одновалентних атомів, наприклад, літію, при повільному їхньому стисканні у відсутності порушення симетрії в розташуванні атомів. На рис.20.1 наведені

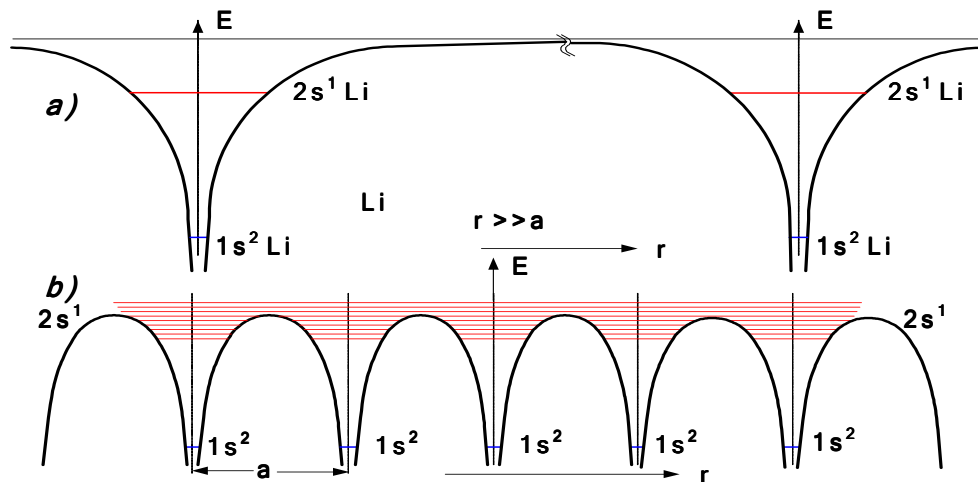


Рис.20.1. Зміна енергетичних електронних рівнів при зближенні атомів: а) $r > a$, б) $r = a$; де $a = 3,5 \text{ \AA}$ - параметр ґратки.

енергетичні рівні атомів при зміні відстані між ними. Видно, що ізолювані атоми розділені широкими потенціальними бар'єрами шириною $r \gg a_0$, де a_0 – борівський радіус (~розмір атома). Широкі потенціальні бар'єри не дозволяють електронам переходити від атома до атома за допомогою надбар'єрних або тунельних переходів. Тому сукупність розріджених, не взаємодіючих атомів зберігає енергетичну структуру, притаманну окремим атомам, і вона має властивості діелектрика. Після повільного однорідного стиснення сукупності атомів (рис.20.1б) їхня взаємодія змінює енергетичний спектр. Насамперед, згідно принципу Паулі, на одному енергетичному рівні може знаходитись не більше двох електронів із протилежно орієнтованими спінами. Тому при стисканні під впливом електричного поля кристала відбувається розщеплення електронних рівнів на зони з N підрівнями. Глибокі рівні менше взаємодіють між собою і утворюють дуже вузькі зони або трохи розширений енергетичний рівень. Електрони, що знаходяться на цих рівнях, сильно зв'язані з ядрами і їхній вплив зводиться лише до екранування зарядів ядер. А сильно взаємодіючі пе-

риферійні електронні рівні атомів утворюють широкі зони (рис.20.16).

Висоти й ширини міжатомних потенціальних бар'єрів зменшуються внаслідок взаємодії тим сильніше, чим менша відстань між атомами. Коли відстань між атомами стає сумірною з їхніми розмірами ($r \sim a$), то електрони, що знаходяться на верхніх енергетичних рівнях (валентні електрони), можуть подолати бар'єри й переходити від одного атома до іншого. Виникають *колективізовані електрони*, імовірність появи яких у будь-якій точці твердого тіла однакова. При цьому суттєво змінюються властивості сукупності атомів. Якщо розріджений газ навіть атомів металів має властивості діелектрика, то при сильному стисканні він стає електропровідним за рахунок появи колективізованих електронів. Такі зміни властивостей спостерігаються експериментально, наприклад, у парах металів, V_2O_3 , EuO і інш. при великих тисках їхньої пари, і називаються *фазовими переходами Мотта*.

Визначення енергетичних рівнів твердого тіла є складною багато частинковою задачею. Тому на практиці, при розгляді твердих тіл використовують ряд спрощень. Здебільшого для якісного аналізу основних рис електронних явищ у твердих тілах використовують *адіабатичне одноелектронне наближення*. Це наближення враховує, що електрони й атомні ядра мають різні швидкості через велику різницю мас електронів і атомних ядер ($m \ll M$), тобто $v_e \gg v_a$. Тому в *адіабатичному наближенні кристал розглядається, як система, що складається із двох незалежних підсистем: нерухомих ядер і швидких електронів*.

В одноелектронному наближенні взаємодію одного електрона з усіма іншими електронами і ядрами замінюють самоузгодженим полем, що створюють інші електрони й атомні ядра твердого тіла, яке описується самоузгодженим потенціалом $U(r)$. Тоді стаціонарні стани такого електрона визначаються за допомогою рівняння Шредінгера:

$$\Delta \psi_{n,\kappa}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - V(r)) \psi_{n,\kappa} = 0 \quad , \quad (20.1)$$

де E_n і $\psi_{n,\kappa}(r)$ - власні значення енергії електрона й хвильової функції, що належить цьому значенню енергії, а n, κ - набір квантових чисел, що характеризують даний стаціонарний стан.

Розгляд складної квантомеханічної багаточастинкової системи конденсованого стану речовини (зокрема, твердого тіла) можна спростити, якщо замість реальних частинок увести *квазічастинки* ("квазі-

електрони", дірки, фонони, екситони, магнони, полярони, плазмони, тощо). Як правило, конденсовані системи знаходяться в слабо збуджених станах. Збудження можна розглядати як появу квазічастинок - станів елементарних збуджень, сума енергій яких наближено дорівнює енергії збудження конденсованого стану. Таким чином, **квазі-частинка** - це елементарне збудження - колективне утворення, довго живучий комплекс, який відображає колективний рух елементарних частинок твердого тіла, й на відміну від реальних частинок слабо взаємодіє зі своїм оточенням. Наприклад, електрон (або дірка) слабо взаємодіє зі своїм оточенням через самоузгоджене поле. Квазі-частинки є фундаментальним поняттям квантової теорії багатьох тіл, яке спрощує фізичну картину й метод опису широкого кола процесів у системах багатьох частинок. Кожна квазічастинка знаходиться в певному квантовому стані й характеризується хвильовою функцією, енергією E , імпульсом або квазіімпульсом у кристалах $p = \hbar k$, спіном, дисперсійною залежністю $E(p)$. За своєю внутрішньою структурою розрізняють *одночастинкові* збудження, коли частинка рухається в оточенні інших частинок, з якими вона взаємодіє, наприклад, електрон, дірка, фонон та *колективізовані* збудження, коли комплекс складається з рівноправних збуджень, наприклад, плазмон, тощо.

Використання квазічастинок дозволяє спростити розгляд динаміки системи сильно взаємодіючих частинок до розгляду більш простої системи майже незалежних об'єктів - квазічастинок. Практично проблема зводиться до розгляду газоподібної системи квазічастинок, до якої можна застосовувати відносно прості методи статистичної термодинаміки та кінетики газів.

20.2. Електрон у полі періодичного потенціалу

Характерною рисою твердих тіл є їхня періодична будова або трансляційна симетрія. Кожний кристал складається із просторово відтворених елементарних комірок. Елементарні комірки можуть складатися з однієї або декількох молекул, атомів та іонів. Вони не мають заряду, тобто електрично нейтральні. Завдяки трансляційній симетрії кожній точці будь-якої елементарної комірки можна співставити еквівалентну точку іншої елементарної комірки. Положення таких еквівалентних точок у кристалі характеризується векторами ґратки \vec{a}

$$\vec{a} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

де $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ некопланарні вектори періодів основних трансляцій ґратки, а n_1, n_2, n_3 - довільні цілі числа. Паралелепіпед, побудований на векторах $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$, називається елементарною (примітивною) коміркою кристала.

Періодична будова кристала впливає на властивості квазічастинок у ньому, наприклад, через самоузгоджений потенціал в одноелектронному наближенні. Вибір потенціалу $U(r)$ є складною задачею, яка розв'язується за допомогою різних наближень, наприклад, наближень сильного або слабого зв'язків. Проте, незалежно від конкретного різновиду потенціалу $U(r)$, він повинен бути в кристалі періодичною функцією

$$U(r+a) = U(r), \quad (20.2)$$

де $\bar{a} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3$ - довільний період ґратки.

Можна показати, що розв'язок рівняння Шредінґера (20.1) з періодичним потенціалом (20.2) має вигляд періодичних власних хвильових функцій:

$$\psi_{n,k}(\bar{r}) = u_{n,k}(\bar{r}) \cdot \exp\{i\bar{k} \cdot \bar{r}\} \quad (20.3)$$

$$\text{де} \quad u_{n,k}(\bar{r} + \bar{a}) = u_{n,k}(\bar{r}) \quad , \quad (20.4)$$

а \bar{k} - деякий сталий вектор.

Дійсно, після трансляційного перетворення на період ґратки \mathbf{a} потенціал не змінюється, й рівняння Шредінґера (20.1) залишається інваріантним. Тому його власна хвильова функція може змінитись на фазовий множник $C(\mathbf{a})$

$$\psi(\bar{r} + \bar{a}) = C(\bar{a})\psi(\bar{r}), \quad (20.5)$$

$$\text{де} \quad |C^*(\bar{a})C(\bar{a})| = 1 \quad (20.6)$$

Після другого трансляційного перетворення з періодом \mathbf{a}' маємо

$$\psi(\bar{r} + \bar{a} + \bar{a}') = C(\bar{a}') \cdot \psi(\bar{r} + \bar{a}) = C(\bar{a}') \cdot C(\bar{a}) \cdot \psi(\bar{r}). \quad (20.7)$$

З іншого боку

$$\psi(\bar{r} + \bar{a} + \bar{a}') = C(\bar{a} + \bar{a}') \cdot \psi(\bar{r}). \quad (20.8)$$

Порівнюючи (20.7) з (20.8), знаходимо

$$C(\bar{a} + \bar{a}') = C(\bar{a}') \cdot C(\bar{a}). \quad (20.9)$$

Функція, що задовольняє умовам (20.6) і (20.9), має вигляд:

$$C(\bar{a}) = \exp\{i\bar{k} \cdot \bar{a}\}, \quad (20.10)$$

де \mathbf{k} - деякий сталий вектор. Функція $C(\mathbf{a})$ не змінюється, якщо до вектора \mathbf{k} додавати $2\pi\mathbf{b}$, де \mathbf{b} - ціле число:

$$C(\bar{\mathbf{a}}) = \exp\{i(\bar{\mathbf{k}} + 2\pi\bar{\mathbf{b}}) \cdot \bar{\mathbf{a}}\} = \exp\{i(\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{a}})\} \cdot \exp\{i(2\pi\bar{\mathbf{b}} \cdot \bar{\mathbf{a}})\} = \exp\{i(\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{a}})\}. \quad (20.11)$$

Функція (20.3) називається функцією Блоха, а $u(\bar{\mathbf{r}})$ - її амплітудою, модуль квадрата якої $|u(\bar{\mathbf{r}})^* \cdot u(\bar{\mathbf{r}})|$ характеризує густину ймовірності знаходження електрона в точці кристала з координатами $\bar{\mathbf{r}}$. Таким чином, амплітуда функції Блоха описує квазічастинку - електрон, який належить усьому кристалу. Вона періодична, дивись (20.4). Тому її обчислюють у межах однієї елементарної комірки кристала. А для визначення хвильової функції всього кристала $u(\bar{\mathbf{r}})$ її потрібно помножити на фазовий множник $C(\bar{\mathbf{a}}) = \exp\{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{r}}\}$. Функція Блоха нагадує хвильову функцію вільного електрона:

$$\psi(\bar{\mathbf{r}}) = \exp\{i(\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{r}} - \omega t)\}, \quad (20.12)$$

де $\bar{\mathbf{k}}$ - хвильовий вектор, що визначає імпульс \vec{p} і енергію E електрона відповідно:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{k}}\hbar &= \vec{p} \\ E &= p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m \end{aligned} \quad (20.13)$$

Саме тому вектор $\bar{\mathbf{k}}$ для функції Блоха називається *хвильовим вектором квазічастинки-електрона в кристалі*. Він визначає *квазіімпульс електрона в кристалі*. На відміну від імпульсу вільного електрона квазіімпульс електрона в кристалі визначається неоднозначно. Стани в кристалі виявляються тотожними², у яких вектор $\bar{\mathbf{k}}$ (або $\hbar\bar{\mathbf{k}} = \vec{p}$) відрізняється на $2\pi\vec{a} \cdot \vec{b}$, де $\vec{a} \cdot \vec{b}$ - ціле число (20.11).

² \vec{b} - вектор оберненої (зворотної) ґратки, елементарні вектори трансляційної симетрії якої \vec{b}_j зв'язані з основними векторами трансляції основної ґратки \vec{a}_j умовою

$\vec{b}_j \cdot \vec{a}_i = \delta_{ji} = \begin{cases} 2\pi & i \neq j \\ 0 & i = j \end{cases}$. Для одновимірної ґратки $b = 2\pi/a$.

Хвильовий вектор \vec{k} (або квазіімпульс $\hbar\vec{k} = \vec{p}$) електрона в кристалі визначає фазу хвильової функції. Коли \vec{k} - дійсна величина, то функція Блоха (20.3) буде хвилею, що біжить (біжуча хвиля), модульованою з періодом, що збігається з періодом ґратки. Вона розповсюджується в кристалі без затухання. Густина ймовірності $|\psi|^2$, щоб знайти електрон, має однакову величину в кожній комірці кристала. Таким чином, *поки зберігається ідеальна періодичність, колективізований електрон не розсіюється й має нескінченну довжину вільного пробігу в кристалі*. Розсіяння відбувається тоді, коли електрон зіштовхується з дефектами ґратки, поверхнею кристала та фононами. Коли хвильовий вектор уявний ($k = ik$), то хвильова функція необмежено затухає для одного з напрямків реального простору

$$\psi = u(\vec{r}) \cdot \exp\{-\vec{k} \cdot \vec{a}\}. \quad (20.14)$$

Це означає, що квазічастинка - електрон не може розповсюджуватись у цьому напрямку кристала. Для уявних \mathbf{k} - це заборонені області енергій для руху колективізованих електронів. Таким чином, *система енергетичних рівнів у кристалі розбивається на дозволені й заборонені зони енергетичних рівнів*.



БЛОХ ФЕЛІКС (1905-1963)

Американський фізик.

У 1924 поступив до Технологічного інституту у Цюріху, вчився у П.Дебая та Е.Шредінґера, слухав лекції В.Гейзенберга. У 1928 захистив докторську дисертацію, у якій запропонував для опису руху електрона в полі кристалічної ґратки хвильову функцію (функція Блоха).

Блох вніс значний вклад у самі різні області фізики. Вчений теоретично обґрунтував закон, про залежність провідності металів від температури (співвідношення Блоха -Грюнейзена); займався надпровідністю (теорема Блоха), сформулював закон залежності намагніченості феромагнетиків від температури (закон Блоха); у 1928 разом із Л.Бріллюеном створив основи зонної теорії твердих тіл; у 1932, розвивши роботи Бете та Бора, одержав формулу, що описує гальмування заряджених частинок у конденсованих середовищах.

В 1936 став професором Стенфордського університету. Займався квантовою теорією електромагнітного поля, з 1936 теоретичним і експериментальним вивченням нейтрона. У 1939 р. разом із Л.Альваресом виміряв його магнітний момент. У 1946 р. запропонував високоточний метод вимірювання магнітного моменту ядра, заснований на новому принципі, який він назвав «ядерною індукцією» і який носить зараз назву ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Незалежно від Блоха ЯМР відкрив Е.Парселл, і в 1952 Блоху та Парселлу була присуджена Нобелівська премія з фізики «за розвиток нових методів для точних ядерних магнітних вимірювань і пов'язані з

цим відкриття». У 1952-1954 Блох був генеральним директором ЦЕРНа (Європейського центра ядерних досліджень у Женеві), був членом Національної академії наук США, Американської академії наук і мистецтв, Швейцарської академії природничих наук. Більшість відкриттів Блоха після 1946 р. пов'язані з застосуванням ядерної індукції.

20.3. Модель Кроніга – Пені

Вплив періодичного потенціалу на енергетичний спектр розглянемо за допомогою одновимірного потенціалу у вигляді системи прямокутних потенціальних бар'єрів, які зображені на рис.20.2.

Нехай електрон має енергію меншу висоти бар'єра ($E < U_0$). Його стаціонарні стани описуються рівнянням Шредінґера

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

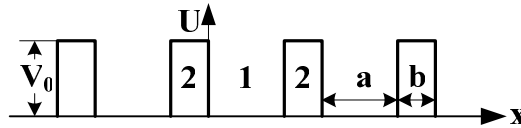


Рис.20.2. Періодичний потенціал моделі Кроніга-Пені.

Його розв'язки для областей 1 і 2 (рис.20.2) мають вигляд:

$$\psi_1 = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}; \quad \psi_2 = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}, \quad (20.15)$$

$$\text{де} \quad \alpha = \sqrt{2mE/\hbar^2} \quad \text{і} \quad \beta = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2}. \quad (20.16)$$

Тоді для областей 1 і 2 отримуємо такі функції Блоха:

$$u_1(x) = \psi_1 \cdot e^{-ikx} = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha-k)x}$$

$$u_2(x) = \psi_2 \cdot e^{-ikx} = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x}. \quad (20.17)$$

Функції $u_1(x)$ і $u_2(x)$ та їхні похідні повинні бути неперервними в місцях змін потенціалу, тобто в точках $x = 0$ і $x = -b$

$$u_1(0) = u_2(0); \quad du_1/dx|_{x=0} = du_2/dx|_{x=0}$$

$$u_1(a) = u_2(-b); \quad du_1/dx|_{x=a} = du_2/dx|_{x=-b} \quad (20.18)$$

Після підстановки $u_1(x)$ і $u_2(x)$ з (20.18) у (20.19), отримаємо 4 рівняння для довільних сталих A, B, C і D . Ця система рівнянь має не нульове рішення, коли її детермінант рівний нулю. Після алгебраїчних пе-

ретворень отримаємо рівняння, з якого визначимо закон дисперсії-залежність $E(k)$:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(\beta b) \cdot \sin(\alpha a) + \operatorname{ch}(\beta b) \cdot \cos(\alpha a) = \cos(k(a+b)) \quad (20.20^*)$$

Для вузьких ($b \rightarrow 0$) і високих бар'єрів ($U_0 \rightarrow \infty$), коли $U_0 \cdot b$ залишається скінченним, закон дисперсії (20.20*) спрощується й набуває вигляду:

$$\cos(ka) = \cos(\alpha a) + \frac{mabU_0}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a}, \quad (20.20)$$

де α визначається за формулою (20.17). Трансцендентне рівняння

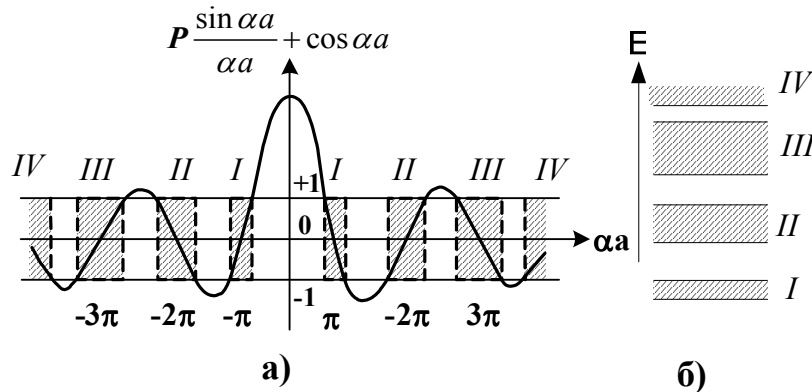


Рис.20.3. Залежність правої частини рівняння (20.20) від αa (а) та дозволені й заборонені зони (б).

(20.17) можна розв'язати графічно. На рис.20.3 наведена права частина рівняння (20.20) $\Phi(\alpha a) = P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a)$, де $P = \frac{mabV_0}{\hbar^2}$.

Його ліва частина – $\Phi(\Delta a) = \cos(ka)$ не може бути більшою ± 1 . Тому, коли $(|\Phi(\alpha a)| \leq 1)$, то хвильовий вектор \mathbf{k} дійсний, а коли $(|\Phi(\alpha a)| > 1)$, то він уявний. Таким чином, значення $\alpha = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ розбиваються на області дійсних і уявних значень хвильового вектора \mathbf{k} , тобто енергетичний спектр електронів розбивається на дозволені зони, де \mathbf{k} - дійсний, і заборонені зони, де \mathbf{k} - уявний.

На рис. 20.4 наведена дисперсійна залежність $E(\mathbf{k})$, отримана в цій моделі. В її точках $\mathbf{k} = \pm n\pi/a$, де n - цілі числа, виникає розрив хвильового вектора, що вказує на появу заборонених зон.

Цей факт свідчить, як буде показано в наступному розділі, що розриви залежності $E(\mathbf{k})$ в точках $\mathbf{k} = \pm n\pi/a$, внаслідок чого з'являються зони, зв'язані із хвильовими властивостями електронів.

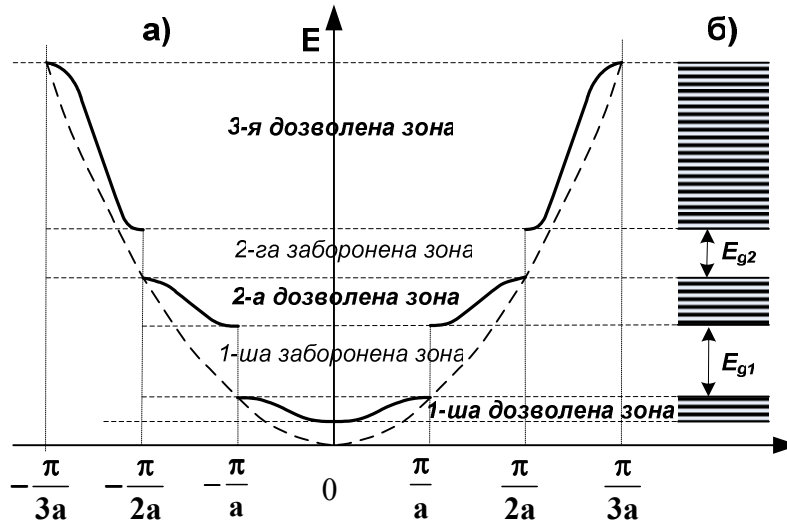


Рис. 20.4. Енергетичний спектр електронів $E(k)$ у моделі Кроніга – Пені (розширені зони) для одновимірної кристала (а) та дозволені й заборонені зони (б).

За цих умов відбувається відбиття квазічастинкових - електронних хвиль через дифракцію на періодичній структурі потенціального бар'єра. Ширини заборонених зон (E_g) зменшуються, а дозволених збільшуються для зон із більшими E і k відповідно. У межах дозволеної зони має місце неперервна дисперсійна крива $E(k)$, яка відрізняється від дисперсійної кривої $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ вільного електрона. Видно також, що при збільшенні висоти бар'єрів (U_0) ширини дозволених зон зменшуються, і система збігається із системою окремих енергетичних рівнів, притаманних не взаємодіючим електронним станам.

20.4. Зони Бріллюена

Розриви енергетичного спектра, що призводить до утворення заборонених зон, мають місце при умові

$$k_{\text{гр}} = n \frac{\pi}{a}, \quad (20.21)$$

де n - ціле число. Підставимо у (20.21) значення k через довжину хвилі де Бройля λ ($k = 2\pi/\lambda$), тоді умова розриву зон набуває вигляду по-

дібного до формули Вульфа - Брегга для одновимірної ґратки ($2a \sin \theta = n\lambda$ при $\theta = \pi/2$ має вигляд $2a = n\lambda$)

$$2a = n\lambda. \quad (20.22)$$

Таким чином, розрив зон виникає, коли замість біжучої електронної хвилі внаслідок дифракції Брегга на періодичній структурі кристалу виникає стояча хвиля. Електрон із хвильовим вектором $\mathbf{k} = \pm n\pi/a$ знаходиться значний час біля атомних залишків або знаходиться в просторі між ними. *Області значень хвильових векторів \mathbf{k} квазічастинок-електронів, у межах яких енергія електрона змінюється майже неперервно, а на її границях відбувається розрив, називаються зонами Бріллюена*³. Для одновимірної ґратки (рис.20.4) перша зона Бріллюена знаходиться при $-\pi/a < \mathbf{k} < \pi/a$, друга - при $-2\pi/a < \mathbf{k} < -\pi/a$ і $\pi/a < \mathbf{k} < 2\pi/a$ і т. д. Усі зони Бріллюена мають однакову протяжність, що дорівнює $2\pi/a$. Вони можуть бути побудовані не тільки для одновимірної ґратки, але й для двовимірних і тривимірних ґраток, і мають у цьому випадку також рівні площі, або об'єми для всіх зон Бріллюена.

Крім розширеної схеми зон (рис.20.4) використовують схему *приведених зон*. Виявляється, що хвильова функція (20.18) і функція Блоха (20.12) періодично змінюються з періодом $k = k' + n(2\pi/a)$. Ця обставина дозволяє переносити ділянки дисперсійної залежності $E(k)$ на величину $n(2\pi/a)$ до області значень квазіімпульсу першої зони Бріллюена, тобто до області значень $0 < |k| < \pi/a$. Схема приведених зон наведена на рис. 20.5.

³ Бріллюен Леон (1889-1969) – французький фізик. Наукові праці присвячені квантовій механіці, радіофізиці, фізиці твердого тіла, кібернетиці, філософським проблемам науки.

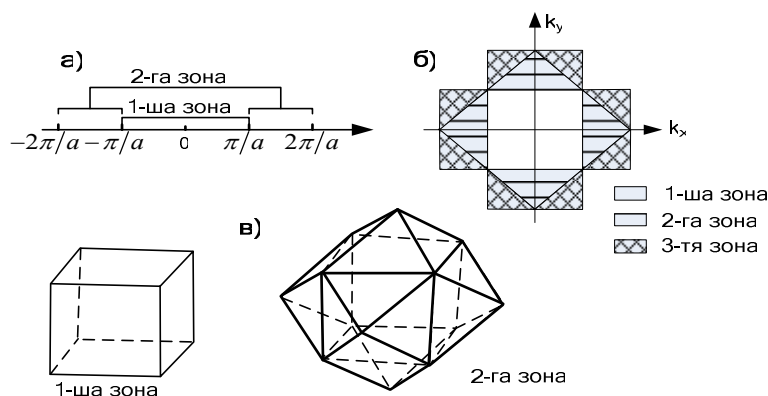


Рис. 20.5. Перші зони Бріллюєна кристалів: а) – одновимірного, б) – квадратного, в) – кубічного.

20.5. Заповнення зон електронами

Вже вказувалось, що внаслідок взаємодії N атомів кожний їхній енергетичний рівень розщеплюється на N близьких підрівнів.⁴ На кожному із підрівнів, згідно *принципу Паулі*, може знаходитись не більше двох електронів з протилежними спінами.

Таким чином, кожний енергетичний рівень ізольованого атома перетворюється на зону енергетичних рівнів кристала. Відстані між енергетичними рівнями в межах однієї зони значно менші відстаней між енергетичними рівнями окремих зон (рис.20.6-20.8). Проте іноді різні зони перекриваються.

На кожному енергетичному рівні атома може знаходитись лише скінченна кількість електронів, яка визначається його квантовими числами (рис.20.6-20.8). Наприклад, на s - рівні може знаходитись 2 електрона, на p - рівні 6 електронів, на d - рівні - 10 електронів і т. д. Тому в зонах, що походять від різних атомних рівнів, може знаходитись лише скінченна кількість електронів: $2N$ в s - зоні, $6N$ в p - зоні тощо. Окремі атомні рівні не завжди повністю заповнені, що створює умови для появи не повністю заповнених зон у кристалах.

⁴ Розщеплення рівнів є квантомеханічним явищем. Його виникнення можна зрозуміти, якщо розглянути два зв'язаних осцилятори з однаковими власними частотами ω_0 . Під дією зв'язку (взаємодії) в системі зв'язаних осциляторів утворюються коливання з частотами $\omega_0 + \alpha$ і $\omega_0 - \alpha$, де α характеризує зв'язок.

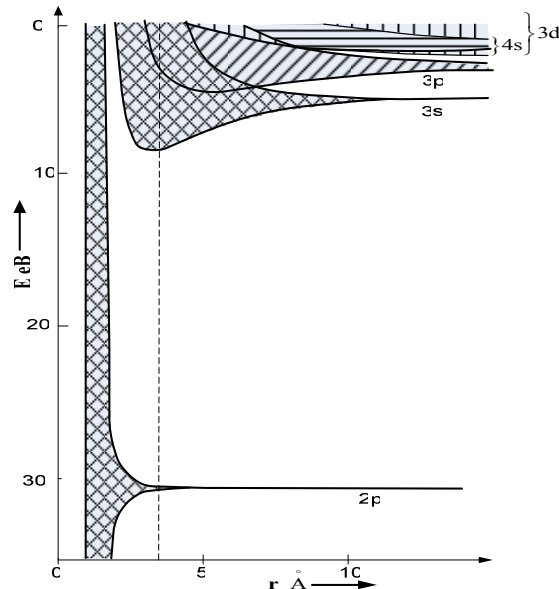


Рис. 20.6. Енергетичні зони Na залежно від міжатомної відстані. Зона 1s розташована при - 63,4 еВ.

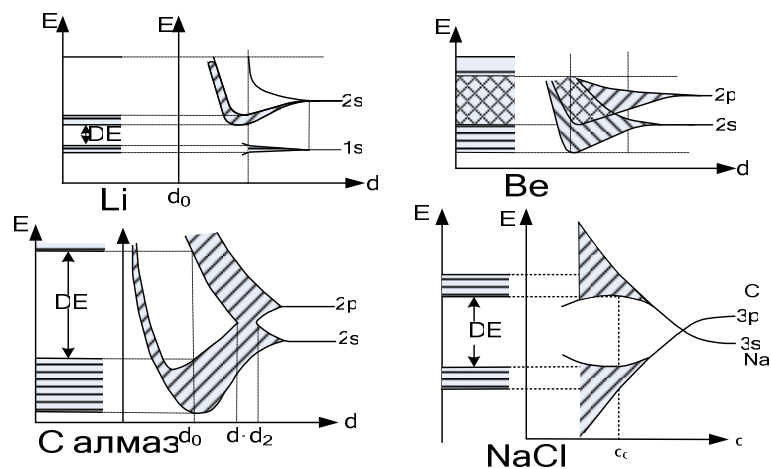


Рис. 20.7. Утворення енергетичних схем при стисненні атомів Li $1s^2 2s^1$, Be $1s^2 2s^2$, C $1s^2 2s^2 2p^2$ (алмаз) і NaCl (Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ і Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$). У Li один валентний електрон $2s^1$ утворює напівзаповнену зону, у Be заповнена зона від 2s електронів перекривається з не заповненою зоною від 2p електронів, тому Li і Be – метали. У C між зонами від 2s і 2p електронів утворюється широка заборонена зона, у NaCl 3s електрон Na переходить у 3p зону Cl, і між зонами виникає широка заборонена зона, тому C і NaCl – діелектрики.

Тому в кристалах можуть утворюватись заповнені, частково заповнені й не заповнені зони. Зона, що утворюється в результаті розщеплення енергетичних рівнів, на яких знаходяться валентні електрони, називається *валентною зоною*.

Якщо б електрони не підлягали принципу Паулі, то не виникало б різниці між металами й діелектриками. Принцип Паулі обмежує заповнення енергетичних рівнів і зон електронами, і тим самим створює різницю в заповненні енергетичних зон металів і діелектриків: метали мають напівзаповнені зони, а діелектрики – заповнені та не заповнені зони, розділені енергетичним інтервалом (E_g), який називається *забороненою зоною*. У заборонену зону не потрапляє жодна з гілок енергетичного спектра квазічастинок $E(k)$.

Залежно від заповнення валентної зони тверді тіла мають

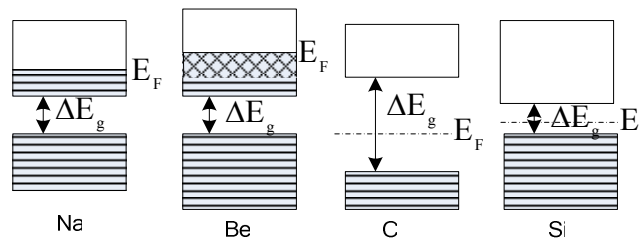


Рис. 20.8. Заповнення зон металів (Na і Be), діелектриків (C-алмаз) і напівпровідників (Si). ΔE_g – заборонена зона, E_F – рівень Фермі.

різні електричні властивості. Тверді тіла поділяються на дві великих групи: металів і діелектриків. У металах *валентна зона* не повністю заповнена електронами або вона перекривається з іншою не заповненою зоною (рис.20.6, 20.7 і 20.8). Її заповнення електронами має місце при нульовій температурі ($T = 0$ K) до енергії, котра називається енергією або енергетичним *рівнем Фермі* (E_F). У діелектриках між повністю заповненою валентною зоною й не заповненою зоною знаходиться *заборонена зона* (E_g). Найближча до валентної зони не заповнена зона називається *зоною провідності*. Метали проводять електричний струм, а діелектрики не проводять. Між цими двома групами речовин виділяють широкий клас речовин із менш широкою забороненою зоною, які називаються *напівпровідниками*. При низьких температурах вони схожі на діелектрики, а при підвищених температурах частина електронів із валентної зони збуджуються в зону провідності, внаслідок чого вони проводять струм. Стає зрозуміло, що поділ речовин на діелектрики й напівпровідники досить умовний.

20.6. Густина станів

Кожна зона має свій енергетичний спектр - залежність енергії квазічастинок від квазіімпульсу $E(p) = E(\hbar k)$, яку також називають дисперсійною залежністю. Дисперсійна залежність визначає таку важливу характеристику твердих тіл як *густина станів* $g(E)$. Густиною станів називається кількість можливих фізично нееквівалентних енергетичних станів у малому інтервалі енергій E у одиниці об'єму, віднесеному до ширини інтервалу ΔE :

$$g(E) = (1/V) \lim_{\Delta E \rightarrow 0} (\Delta \Gamma / \Delta E), \quad (20.23)$$

де $\Delta \Gamma$ - кількість станів з енергіями в інтервалі від E до $E + \Delta E$ з урахуванням виродження $2s+1$, де s - спин частинки в одиницях \hbar (для електронів $s = 1/2$, тому $2s+1=2$).

Так як квазічастинки підлягають законам квантової механіки, то відповідно до співвідношення невизначеності вони займають у фазовому просторі $\{p_x, p_y, p_z, x, y, z\}$ скінченний об'єм:

$$\Delta V_\phi = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3$$

або

$$\Delta V_p = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{h^3}{V} \quad (20.24)$$

де V - об'єм, у якому квазічастинка вільно рухається. Для визначення $\Delta \Gamma$ у формулі (20.23) потрібно знайти кількість елементарних фазових комірок в інтервалі квазіімпульсів від p до $p + dp$ і помножити їх на $(2s+1)$ - кількість спінових станів квазічастинки в елементарній фазовій комірці.

Виберемо у фазовому просторі дві ізоенергетичні поверхні - поверхні з $E = \text{const}$, які відрізняються за енергією на величину ΔE . Виберемо на одній з ізоенергетичних поверхонь малу площу dS . Об'єм, обмежений dS і цими поверхнями, визначиться інтегралом:

$$\int \frac{dS}{|\nabla_p E(p)|}, \quad (20.25)$$

де $|\nabla_p E(p)|$ - найкоротша відстань між двома ізоенергетичними поверхнями. Якщо цей об'єм поділити на об'єм елементарної комірки у фазовому просторі ΔV_p (формула (20.24)) і помножити на виродження

- можливу кількість спінових станів у комірці $(2s+1)$, то отримаємо густину станів, віднесену до одиниці об'єму

$$g(E) = \frac{(2s+1)}{h^3} \int \frac{dS}{|\nabla_p E(p)|}. \quad (20.26)$$

Формула (20.26) показує, що густина станів залежить від дисперсії $E(p)$.

Для майже вільних станів квазічастинок – електронів має місце квадратичний закон дисперсії $E(p) = p^2/2m$, для якого $|\nabla_p E(p)| = p/m$, а dS у сферичній системі координат дорівнює $dS = p^2 \sin \theta d\theta d\varphi$. Після інтегрування по $d\varphi$ від 0 до 2π та по $d\theta$ від 0 до π остаточно отримаємо таку формулу для густини станів:

$$g(E) = \frac{(2s+1)4\pi m}{h^3} p = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}. \quad (20.27)$$

Для металів густина станів у наближенні квазівільних електронів залежить від їхньої енергії за формулою (20.27). Ці стани заповнюються електронами при $T = 0$ К до енергії Фермі, як це показано на рис.20.9. Інтеграл густини станів по всім енергіям від 0 до енергії Фермі дає N - повну кількість електронів у металі, що дозволяє зв'язати N з енергією Фермі E_F

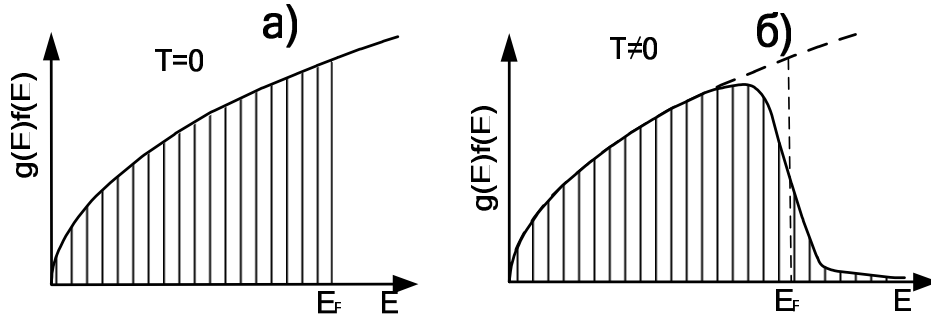


Рис. 20.9. Залежності $g(E)f(E)$ у металі в наближенні квазівільних електронів: а) $T = 0$, б) $T \neq 0$; $g(E)$ – густина станів, $f(E)$ – функція Фермі.

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{8\pi(2m)^{3/2} V}{3h^3} E_F^{3/2}. \quad (20.28)$$

Енергетичний розподіл електронів у твердих тілах можна досліджувати за допомогою вимірювання тонкої протяжної структури країв рен-

тгенівських спектрів поглинання (§14.2), а також рентгенівських спектрів випромінювання. На рис.20.10.б зображена схема енергетичних рівнів у кристалі натрію. Стрілками на ньому позначені можливі електронні переходи з K рівня на вільні, не заповнені електронами рівні, які знаходяться вище рівня Фермі.

Розподіл інтенсивності рентгенівських спектрів, які утворюються цими переходами, пропорційний густині не заповнених електронних станів. Приклад такого розподілу показаний на рис.20.10.а. Видно, що поблизу енергії Фермі розподіл електронів у зоні провідності зростає приблизно пропорційно $E^{1/2}$, як і для випадку вільних частинок, але на дні зони провідності при малих E спостерігаються відхилення.

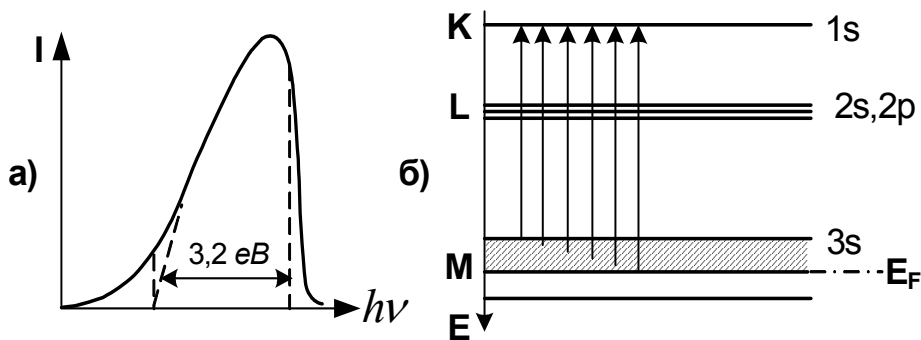


Рис. 20.10. Рентгенівський спектр випромінювання Na (а) та його енергетичні рівні (б).

20.7. Динаміка електронів, ефективна маса, електрони та дірки

Динаміка вивчає рух частинок або квазічастинок з урахуванням дискретної структури кристалів. У відсутності зовнішнього поля електрони (квазічастинки) в ідеальному кристалі з будь-якими хвиловими векторами k (або квазіімпульсами $p = \hbar k$) знаходяться в стаціонарних станах. Зовнішнє електричне поле E змінює квазіімпульс електрона $\hbar k = p$, а це змінює його групову швидкість $v_{\text{гр}}$

$$\frac{dv_{\text{гр}}}{dt} = \frac{F}{m}, \quad (20.30)$$

де m - маса електрона, а $F = eE$ - сила, що діє на електрон. Групова швидкість залежить від закону дисперсії $E(\mathbf{k})$ ⁵.

$$v_{\text{гр}} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk}. \quad (20.31)$$

Комбінуючи (20.23) і (20.24), отримаємо

$$\frac{F}{m} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{d(\hbar k)}{dt}, \quad (20.32)$$

де $d(\hbar k)/dt = dp/dt = F$. Поділивши праву та ліву частини (20.32) на F , остаточно отримаємо:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \quad (20.33)$$

Таким чином, ми отримали, що електрон під дією зовнішньої сили рухається в періодичному полі кристала, як вільний електрон з ефективною масою m^* . **Ефективна маса** - це параметр, який враховує особливості руху квазічастинки - електрона в кристалі. Вона залежить від дисперсії $E(\mathbf{k})$ і може суттєво відрізнятися від маси вільного електрона. Вона навіть може змінювати свій знак і бути від'ємною. На границях зон похідна $dE/dk|_{zp} = 0$, і закон дисперсії $E(k)$ наближається до квадратичного закону $E = E_0 + A k^2 = E_0 + A(\hbar k)^2$, де E_0 - енергія квазічастинок на границі зони. Це означає, що на границях зон, де мають місце екстремуми дисперсійної залежності, дисперсійна залежність наближено може бути апроксимована квадратичним законом дисперсії, притаманним вільним квазічастинкам, але з ефективною масою m^* відмінною від ефективної маси вільної частинки. Ефективна маса в цьому випадку враховує особливості зонної будови твердого тіла.

Скористаємося законом дисперсії моделі Кроніга - Пені (рис.20.11) і згадаємо, що квазіімпульс визначається з точністю до $2\pi/a$, тобто $k = k' + 2\pi/a$. Тому, крім розширених зон $E(k)$, використовують так звані *приведені зони*.

⁵ Хвильова функція в кристалі є функцією Блоха, яку, згідно (0.3), запишемо у такому вигляді $\psi = u(r) \exp\{ikr\} \exp\{-iEt/\hbar\}$, тоді $v_{\text{гр}} = (1/\hbar)(d\hbar\omega/dk) = (1/\hbar)(dE/dk)$

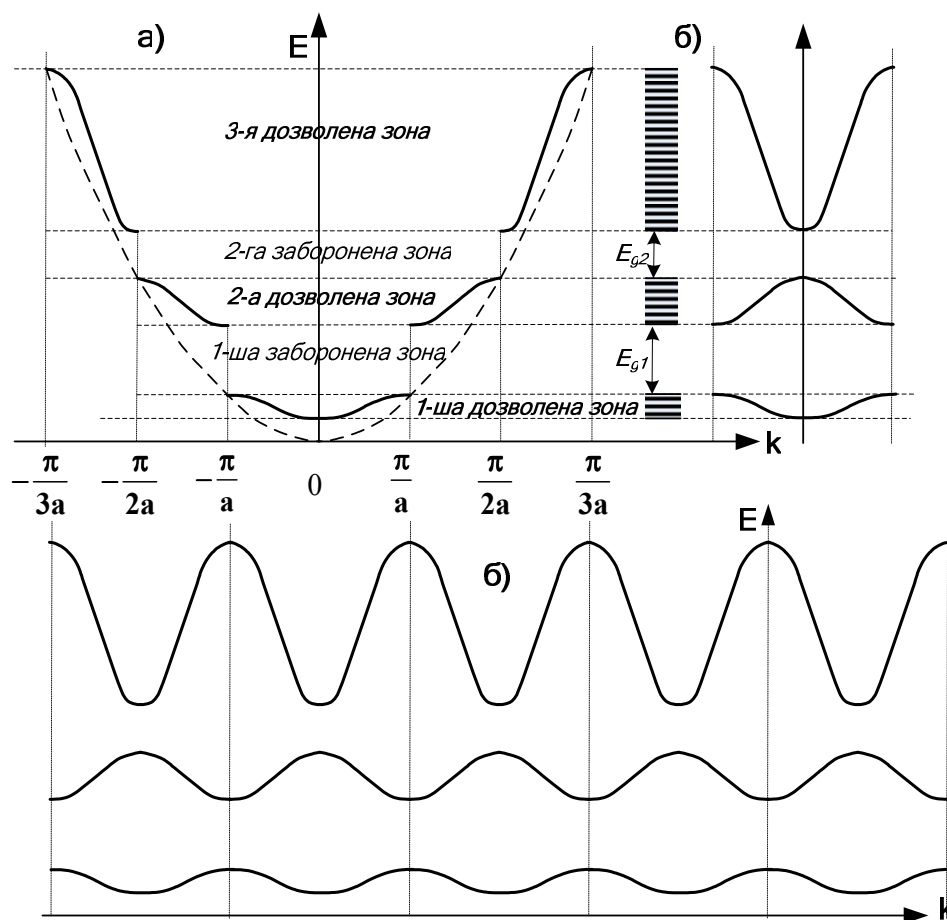


Рис. 20.11. Спектр електронів $E(k)$ у моделі Кроніґа – Пені: а) – дисперсія, б) - приведені зони, в) – періодична зонна схема. 1-ша і 2-га дозволені заповнені зони, 3-тя дозволена не заповнена зона.!!!!!!!

При їхній побудові ділянки дисперсійної кривої переносяться вздовж осі k на величину $n2\pi/a$ в область першої зони Бріллюена, де $0 < |k| < \pi/a$. Побудуємо схему приведених зон, змістивши $E(k)$ в 2-й зоні Бріллюена на $2\pi/a$ по осі k , а в 3-й зоні на $3\pi/a$. Такі залежності зображені на рис.20.11.б. Нехай 1-ша й 2-га дозволені зони заповнені, а 3-тя дозволена зона незаповнена. Тоді 2-га зона буде валентною, 3-тя зона зоною провідності. Видно, що на дні зони провідності залежність $E(k)$ має мінімум, тому $d^2E/dk^2|_{k=0} > 0$ і ефективна маса на дні цієї зони буде позитивною ($m^* > 0$). Залежність $E(k)$ біля стелі заповненої валентної зони проходить через максимум, тому

$d^2E/dk^2|_{k=0} < 0$ і ефективна маса біля стелі цієї зони буде негативною ($m^* < 0$). Від'ємна ефективна маса означає, що квазічастинка рухається в електричному полі, як позитивно заряджена частинка.

Квазічастинка з від'ємною ефективною масою називається **діркою**. Вона розглядається, як квазічастинка з $m^* < 0$ і позитивним зарядом $q = +e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Квазічастинка з позитивною ефективною масою $m^* > 0$ і негативним зарядом $q = -e = -4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE називається **електроном**.

Безпосереднім експериментальним доказом існування квазічастинок із від'ємною ефективною масою - дірок (або квазічастинок із позитивною ефективною масою, але додатнім зарядом) є ефект Холла. В ефекті Холла вимірюється різниця потенціалів $V_{\text{холл}}$, що виникає в провіднику зі струмом у перпендикулярному до напрямку проходження струму магнітному полі \mathbf{B} . На рис 20.12 зображена

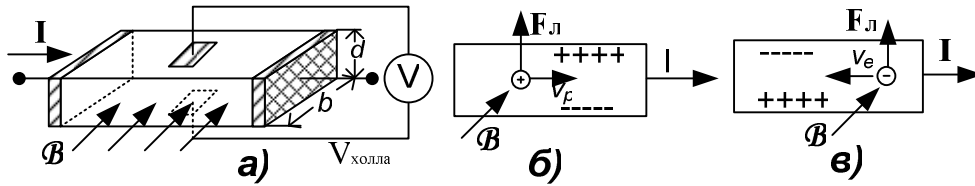


Рис. 20.12. Схема вимірювання ефекту Холла (а), дія магнітного поля на дірки (б) та на електрони (в).

схема для вимірювання ефекту Холла. Нехай струм густиною j , що тече вздовж осі x провідника, створюється рухом позитивних зарядів (рис.20.11.б). Сила Лоренца $F = evB/c$, що виникає під дією магнітного поля з індукцією $B_y \neq 0$, відхиляє позитивні заряди до нижньої поверхні зразка. Виникає електричне поле $E_z \neq 0$, що називається полем Холла, яке в рівновазі компенсує відхиляючий вплив магнітного поля

$$eE_z = \frac{evB}{c} = \frac{evnB}{cn} = \frac{jB}{cn}, \quad (20.34)$$

або

$$V_{\text{холл}} = \frac{jBd}{cne} = \frac{I \cdot B}{cneb} = R_{\text{холл}} \cdot I, \quad (20.35)$$

де I - струм, $R_{\text{холл}}$ - опір Холла, b - розмір провідника в напрямку вздовж магнітного поля, а d - товщина зразка. Таким чином, з (20.35) бачимо: знак напруги Холла визначається за даними умовами досліду

знаком носіїв струму, а величина опору Холла дозволяє визначити концентрацію цих носіїв. Досліди показали, що є такі речовини, у яких струм створюють дірки (позитивні заряди). Якщо в проходженні струму беруть участь одночасно електрони та дірки, то ефект Холла стає більш складним, і може навіть дорівнювати нулеві за умовою, що $n_e = n_p$.

Ефективна маса квазічастинок вимірюється за допомогою циклотронного резонансу (§16.7), циклотронна частота якого залежить від ефективної маси m^* ($\omega_c = eB / m^*$). Вона залежить від напрямку в кристалі і визначається тензором ефективної маси, тому що ізоенергетичні поверхні в тривимірному кристалі можуть мати складну форму.

20.8. Електропровідність металів

Під дією електричного поля E в металі протікає електричний струм. У його утворенні беруть участь електрони провідності. Вони прискорюються електричним полем і переходять на вакантні місця, звільнюючи при свої попередні місця для нових вакансій, які заповнюються іншими електронами й так далі. В ідеальному кристалі з абсолютною періодичною ґраткою при нульовій абсолютній температурі ($T = 0$ К) електрони не розсіюються, тобто вони мають нескінченну довжину вільного пробігу. Їхня функція Блоха буде біжучою хвилею, модульованою з періодом, що збігається з періодом кристалічної ґратки. Вона розповсюджується в кристалі без затухання. Досліди показали, що в бездомішкових кристалах металів при $T \rightarrow 0$ К опір прямує до нуля.

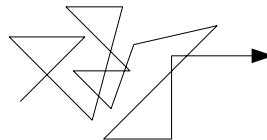


Рис.20.13. Рух квазічастинок – електронів.

У реальних кристалах електричне поле прискорює електрони лише протягом середнього часу їхнього життя між двома послідовними актами розсіяння (τ). Після великої кількості актів прискорення та розсіяння встановлюється середній імпульс або середня дрейфова швидкість у напрямку електричного поля, що прискорює

$$v_{dr} = \frac{p}{m^*} = \frac{eE}{m^*} \tau, \quad (20.36)$$

де e - елементарний заряд, m^* - ефективна маса квазічастинки.

Дрейфова швидкість визначає густину електричного струму (j), що протікає в провіднику під дією електричного поля

$$j = en v_{dr} = \frac{e^2 \tau}{m^*} n E, \quad (20.37)$$

тобто має місце закон Ома $j = \sigma E$, де σ - питома електропровідність. Вона залежить від дрейфової швидкості в одиничному полі $\mu = v_{dr}/E$, яку прийнято називати *рухливістю* квазічастинок, та n - концентрації вільних, здатних рухатися квазічастинок (електронів) у не заповненій або частково заповненій зоні

$$\sigma = e \mu n, \quad (20.38)$$

де рухливість

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau \quad (20.39)$$

визначається процесами розсіяння (τ) та зонною структурою m^* . Оцінка за допомогою (20.39) швидкості електронів у полі $E = 1$ [В/см]

дає $v_{dr} \approx 1,6 \times 10^4$ [см/с], тобто квазічастинка – електрон дуже повільно, як „черепашка”, дрейфує в металі. Аналіз формул (20.38) показує, що концентрація електронів у металах слабо залежить від температури, і тому температурна залежність електропровідності залежить від процесів розсіяння, які в металах впливають, головним чином, на рухливість. Дійсно, τ можна зв'язати з довжиною вільного пробігу та середньою швидкістю носіїв заряду ($\tau = \ell/v_F$). У металі електронний газ

вироджений, тому в знаменнику стоїть $v_{dr} = v_F$, де v_F - швидкість носіїв із енергією Фермі. При високих температурах розсіяння носіїв відбувається, головним чином, на фононах, тому довжина вільного пробігу пропорційна концентрації фононів

$$\ell \propto n_\phi = \left[\exp(\hbar \omega_\phi / k_b T - 1) \right]^{-1} \approx k_b T / \hbar \omega_\phi \quad \text{при } \hbar \omega_\phi / k_b T < 1. \quad \text{Тому} \\ \sigma \propto 1/T.$$

Електропровідність часто зв'язують із площею ізоенергетичної поверхні Фермі, яка дорівнює:

$$S_F = 4\pi p_F^2 = 4\pi 2m^* E_F \quad (20.40)$$

Згідно формули (20.28), концентрація електронів n залежить від енергії Фермі

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi(2m^*)^{3/2}}{3h^3} E_F^{3/2} \quad (20.41)$$

Після підстановки цього виразу для n у формулу для σ отримаємо

$$\sigma = \frac{2e^2 S_F \ell}{3h^3}. \quad (20.42)$$

Формула (20.42) показує, що перенесення електронів у металах здійснюється квазічастинками - електронами, що знаходяться на ізоенергетичній поверхні Фермі. Вона була доведена у випадку сферичної поверхні Фермі, але виявляється, що вона має такий самий вигляд і в інших випадках, коли враховувати динаміку електронів провідності в металах із несферичними поверхнями Фермі. Тому поверхня Фермі досить часто використовується в сучасній теорії металів.

Відзначимо, що електропровідність твердих тіл є проявом квантово-механічних властивостей квазічастинок. Дійсно, розглянемо електропровідність одновимірного провідника, яка згідно закону Ома дорівнює:

$$\Sigma = \frac{\Delta I}{\Delta V}, \quad (20.43)$$

де ΔI та ΔV - струм та падіння напруги в одновимірному провіднику. Струм визначається проходженням заряду e крізь його поперечний переріз за одиницю часу, тоді

$$\Sigma = \frac{\Delta I}{\Delta V} = \frac{e}{\tau \Delta V} = \frac{e^2}{\tau \Delta(eV)}. \quad (20.44)$$

Якщо вважати, що τ є час між двома станами розсіяння квазічастинки, а $\Delta(eV)$ є невизначеність її енергії, то згідно співвідношення невизначеності $\tau \Delta(eV) > h$, і тому електропровідність буде дорівнювати:

$$\Sigma \geq \frac{e^2}{h} \approx \frac{1}{25,8 \text{ кОм}}, \quad (20.45)$$

Це свідчить, що електропровідність є проявом квантомеханічних властивостей заряджених частинок.

20.9. Особливості напівпровідників

Напівпровідники отримали свою назву завдяки тому, що вони займають проміжне положення між металами (провідниками) і діелектриками (ізоляторами), які практично не проводять струму. У на-

півпровідниках між заповненою електронами валентною зоною та не заповненою електронами зоною провідності знаходиться заборонена зона шириною E_g . При $T = 0$ К зона провідності вільна від електронів, тому напівпровідник при цій температурі поводить себе як діелектрик. При підвищенні температури частина електронів валентної зони збуджується й переходить до зони провідності. У зоні провідності утворюються квазічастинки - електрони з ефективною масою m_e , які беруть участь у формуванні електронної частини електропровідності (σ_e). У валентній зоні при збудженні електронів утворюються квазічастинки - дірки з ефективною масою m_p , які відповідають за діркову частину електропровідності (σ_p). Повна електропровідність напівпровідника (σ) є сумою її електронної та діркової частин:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_p = en_e\mu_e + en_p\mu_p, \quad (20.47)$$

де n_e та n_p - концентрації електронів та дірок, а μ_e та μ_p - їхні рухливості відповідно.

Рухливості електронів та дірок залежать від процесів їхнього розсіяння іншими електронами, іонізованими домішками, дефектами ґратки, фононами та поверхнею твердого тіла. Вони залежать від природи кристала, його зонної структури, дисперсійна залежність якої враховується ефективними масами квазічастинок домішкового складу, концентрації дефектів та температури, які визначають час релаксації квазічастинок - носіїв заряду ($\tau_{e,p}$):

$$\mu_{e,p} = \frac{e}{m_{e,p}^*} \tau_{e,p}. \quad (20.48)$$

Концентрації електронів та дірок залежать від інтенсивності їхнього збудження. Наприклад, при тепловому збудженні n_e та n_p сильно залежать від температури. Ця залежність, здебільшого, більш сильна за температурні залежності рухливостей квазічастинок μ_e та μ_p . Тому температурна залежність електропровідності напівпровідників $\sigma(n)$ визначається, головним чином, температурними залежностями концентрацій електронів $n_e(T)$ та дірок $n_p(T)$.

Розглянемо теплове збудження квазічастинок у бездомішковому ідеальному напівпровіднику, який називається власним. На рис. 20.14 зображені функції енергетичного розподілу густини станів та електронів та дірок у зонах провідності та валентній напівпровідника.

Виберемо початок координат для енергії на дні зони провідності, коли $E = E_c$. Густина станів у зоні провідності та валентній зоні згідно формули (20.27), мають такий вигляд

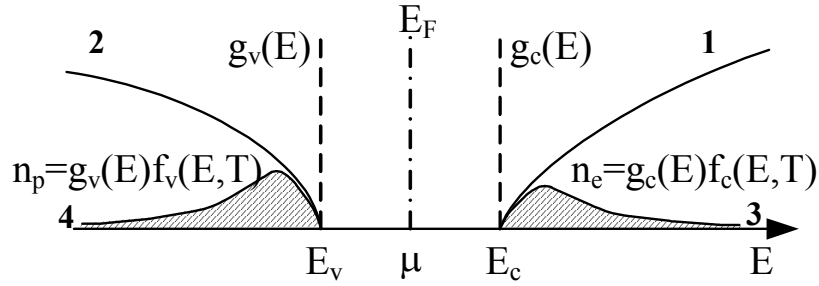


Рис. 20.14. Енергетичний розподіл густин станів (1 і 2) та концентрації електронів та дірок (3 і 4) у зонах провідності та валентній зоні.

$$g_c(E) = \frac{4\pi(2m_e^*)^{3/2}}{h^3} V \sqrt{E} \quad (20.49)$$

$$g_v(E) = \frac{4\pi(2m_p^*)^{3/2}}{h^3} V \sqrt{(E_v - E)}$$

Концентрація електронів у зоні провідності з енергіями в інтервалі від E до $E + dE$ є добутком густини станів при $V = 1$ та ймовірності їхнього заповнення $f_e(E)$

$$dn(E) = g_c(E) f_c(E) dE, \quad (20.50)$$

де для електронів з $s=1/2$ $f_e(E)$ є функцією Фермі

$$f_c(E) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E - \mu}{k_B T}\right\} + 1}. \quad (20.51)$$

Тут μ - хімічний потенціал (положення рівня Фермі на шкалі енергій у напівпровіднику $d\mu = d(U - TS + PV)$). При малих ступенях збудження, коли $E - \mu \gg k_B T$, $f_c(E) \ll 1$. Цей випадок називається *невиродженим електронним газом*. Для нього функція Фермі зводиться до розподілу Больцмана

$$f_c(E) \cong \exp\left\{-\frac{E - \mu}{k_B T}\right\}. \quad (20.52)$$

Підставимо (20.52) у формулу для концентрації (20.51) і проінтегруємо її по всій зоні провідності від 0 до ΔE_c :

$$n = \int_0^{\Delta E_c} g_c(E) f_c(E) dE \cong \int_0^{\infty} g_c(E) f_c(E) dE. \quad (20.52)$$

Верхня границя в інтегралі вибрана нескінченною тому, що підінтегральна функція експоненціально затухає. Після підстановки у формулу (20.59) відповідних виразів для густини станів та функції розподілу Больцмана та інтегрування остаточно отримаємо

$$n = \frac{4\pi(2m_e^*)^{3/2}}{h^3} \exp\left\{\frac{\mu}{k_B T}\right\} \int_0^{\infty} \sqrt{E} \exp\left\{-\frac{E}{k_B T}\right\} dE = N_c \exp\left\{\frac{\mu}{k_B T}\right\}, \quad (20.53)$$

$$\text{де} \quad N_c = \frac{2(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (20.54)$$

називається *ефективним числом станів зони провідності, приведеним до дна цієї зони*. Для дірок імовірність мати незайняті стани у валентній зоні має вигляд:

$$f_p(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\mu - E}{k_B T}\right\} + 1} \cong \exp\left\{-\frac{\mu - E}{k_B T}\right\} \quad (20.55)$$

Тоді аналогічно, як і для електронів, знайдемо концентрацію дірок у валентній зоні

$$p = \int_{-\Delta E_v}^{E_v} g_v(E) f_p(E) dE \cong \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) f_p(E) dE \cong N_p \exp\left\{-\frac{\mu + E_v}{k_B T}\right\}, \quad (20.56)$$

$$\text{де} \quad N_v = \frac{2(2\pi m_p^* k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (20.57)$$

ефективне число станів валентної зони, приведене до її стелі.

Власний напівпровідник залишається нейтральним, тому $n=p$. Умова нейтральності дозволяє знайти вираз для хімічного потенціалу

$$\mu = -\frac{E_v}{2} + k_B T \ln(N_v / N_c)^{1/2}. \quad (20.58)$$

Відлік енергії йде від дна зони провідності $E_c = 0$, тому $E_v = E_g$, де E_g – ширина забороненої зони. При однакових ефективних масах елект-

ронів та дірок рівень хімічного потенціалу знаходиться посередині забороненої зони. Підставивши вираз (20.58) для μ у формулу для концентрації (20.53), отримаємо

$$n = N_c \exp\left\{\frac{\mu}{k_B T}\right\} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left\{-\frac{E_g}{2k_B T}\right\}. \quad (20.59)$$

Аналогічний вираз легко отримати й для концентрації дірок у валентній зоні (p):

$$n_i p_i = N_c N_p \exp\left\{-\frac{E_g}{2k_B T}\right\}. \quad (20.60)$$

Індекс "i" означає приналежність власному напівпровіднику.

Концентрація носіїв суттєво залежить від кількості домішкових центрів у напівпровідниках. Якщо домішки знаходяться в забороненій зоні поблизу дна зони провідності, то при малих температурах саме вони, головним чином, будуть іонізуватись, утворюючи електрони в зоні провідності. Такі домішки називаються донорними, а зразки напівпровідниками n - типу. Якщо, навпаки, домішки локалізуються біля стелі валентної зони, то вони захоплюють електрони з валентної зони й створюють у ній дірки. Такі домішкові центри називаються акцепторами, а зразки напівпровідниками p-типу. Іонізовані домішкові центри локалізовані в забороненій зоні й не беруть участі в проходженні струму. При малих рівнях збудження рівень хімічного потенціалу напівпровідника n-типу розташовується в забороненій зоні біля стелі зони провідності, а в напівпровіднику p-типу - між рівнем акцепторних домішок та стелею валентної зони. Наявність домішок суттєво впливає на концентрацію носіїв та електропровідність напівпровідника. Зокрема, для донорного напівпровідника з концентрацією донорів N_d на глибині $-E_d$ від дна зони провідності кількість іонізованих донорів, при умові $N_d^+ < N_d$, дорівнює

$$N_d^+ = \frac{N_d}{g} \exp\left\{-\frac{E_d + \mu}{k_B T}\right\}, \quad (20.61)^6$$

де g - фактор виродження, який залежить від природи домішкового центру, наприклад, для мілких донорів $g = 1/2$. З умови нейтральності $n = N_d^+$

⁶ $N_d^+ = N_d - N_d [1 + g \exp(-E_d - \mu/k_B T)]^{-1} \approx N_d g \exp(-\mu - E_d/k_B T)$

$$N_c = \exp\left\{\frac{\mu}{k_B T}\right\} = \frac{N_d}{2} \exp\left(-\frac{E_d + \mu}{k_B T}\right) \quad (20.62)$$

знаходимо вираз для μ

$$\mu = -\frac{E_d}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_d}{2N_c}. \quad (20.63)$$

Видно, що рівень μ знаходиться між дном зони провідності й рівнем донорних домішок. Підставивши цей вираз для μ у (20.62), знайдемо концентрацію електронів у зоні провідності донорного напівпровідника

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_d}{2}} \exp\left\{-\frac{E_d}{2k_B T}\right\}. \quad (20.64)$$

При збільшенні температур домішки виснажуються, і тому подальша температурна залежність буде визначатися збудженням електронів із валентної зони в зону провідності, тобто температурна залежність при високих температурах буде визначатися не енергією активації E_d а енергією активації E_g . Температурна залежність електропровідності в широкому інтервалі температур матиме такий вигляд, як показано на схематичному рис.20.15. При низьких температурах (область 1) рівень хімічного потенціалу знаходиться між дном зони

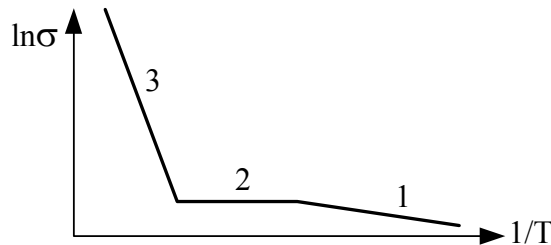


Рис. 20.15. Залежність $\sigma(T)$ напівпровідника р-типу: 1- домішкова, 2 - насичення, 3 - власна (збудження носіїв із валентної зони).

провідності й рівнем домішкових центрів. Нахил цієї залежності в напівлогарифмічному масштабі становить $E_d/2$, тому що концентрація електронів у зоні провідності утворюється іонізацією донорних домішок. При збільшенні температури, коли домішки стають іонізованими й $n = N_d$, утворюється 2-га область, яка називається областю насичення. У цій області електропровідність слабо залежить від температури. При ще більших температурах починається збудження но-

сіїв із валентної зони. Рівень хімічного потенціалу опускається нижче рівня домішок, і температурна залежність електропровідності визначається, головним чином, енергією активації, що дорівнює половині ширини забороненої зони як для власного напівпровідника (формула (20.64)). Аналогічні залежності можна отримати й для напівпровідників р-типу з акцепторними домішками.

На границі розділу напівпровідників n та p типів виникає p-n перехід. Електрони з напівпровідника n-типу будуть дифундувати до напівпровідника p-типу, а дірки з напівпровідника p-типу до напівпровідника n-типу до тих пір, поки на границі розділу не виникне електричне поле просторового заряду, яке гальмуватиме подальший перехід електронів та дірок. У рівновазі рівні хімічних потенціалів двох напівпровідників вирівнюються ($d\mu_n = d\mu_p$). Виникне контактне електричне поле p-n переходу, при якому крізь перехід не проходитиме сумарний струм (рис.20.16).

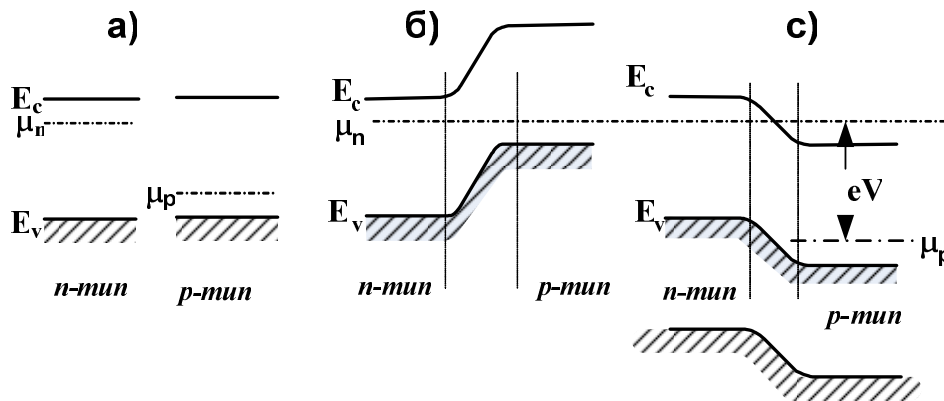


Рис. 20.16. Енергетичні схеми напівпровідників n- та p-типів (а), n-p перехід при $V=0$ (б) та при прямому зміщенні $V \neq 0$ (в).

Напруга на переході залежно від знака або буде збільшувати поле на переході (запінна напруга), або буде зменшувати це поле (прохідна напруга). При запінних напругах крізь перехід можуть іти електронні струми, утворені неосновними носіями в областях p- та n- типів. При прямих зміщеннях крізь перехід ідуть струми основних носіїв. Тому такий перехід має нелінійну вольт-амперну характеристику, яка широко використовується для створення напівпровідникових діодів, транзисторів та інших напівпровідникових приладів.

Коли розміри зразків стають сумірними або меншими за довжину електронної хвилі де Бройля, то зони розбиваються на окремі розмірні підзони як в обмеженому потенціальному бар'єрі (див.

(7.16)), що змінює властивості речовини. Ці ефекти називаються квантовими розмірними ефектами. Вони почали широко використовуватися у сучасній наноелектроніці.

20.10. Магнітні властивості твердих тіл

У главі 17 було показано, що сукупності атомів з магнітними моментами $\mu_j \neq 0$ мають парамагнітні властивості. Їхня магнітна сприйнятливість визначається орієнтацією атомних магнітних моментів. А сукупність атомів, які мають наведений магнітний момент, мають від'ємну магнітну сприйнятливість, притаманну діамagnetикам. Діамagnetизм чітко спостерігається, коли парамагнітними властивостями сукупності можна знехтувати. Парамагнетизм і діамagnetизм проявляються в присутності магнітного поля.

Проте є клас твердих тіл - *феромагнетиків*, які мають значний спонтанний магнітний момент навіть у відсутності магнітного поля. Вони мають такі властивості:

- значну спонтанну намагніченість M_0 , тобто вони намагнічені навіть у відсутності магнітного поля (таблиця 20.1);
- нелінійну залежність магнітного моменту одиниці об'єму \mathbf{M} від напруженості магнітного поля \mathbf{H} , або \mathbf{B} від \mathbf{H} , тобто магнітна проникність μ нелінійно залежить від \mathbf{H} (рис.20.17) і має великі максимальні значення, наприклад, у заліза $\mu_m \approx 5000 \div 350\,000$;
- неоднозначні залежності $\mathbf{B}(\mathbf{H})$ і $\mathbf{M}(\mathbf{H})$, які називається магнітним гістерезисом (рис.20.17);
- коерцитивна сила - певне магнітне поле H_c , необхідне для перемагнічування речовини;
- скінченний інтервал температур, в якому виявляється феромагнетизм. При температурах, що вищі за температуру Кюрі ($T > T_c$), феромагнетики стають парамагнетиками, і їхня магнітна сприйнят-

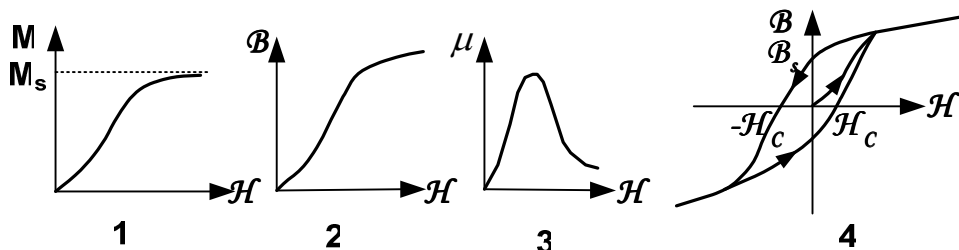


Рис. 20.17. Залежності: 1 - $M(H)$, 2) - $B(H)$, 3) - $\mu(H)$ і 4) - $B(H)$ - петля гістерезису.

вість χ в околі точки Кюрі описується законом Кюрі - Вейса $\chi = C/(T - T_c)$, де C - стала.

Таблиця 20.1. Параметри феромагнітних металів.

Метали	T_c К температура Кюрі	M_0 [Гс/г] спонтанна намагніченість при 0 К	M_s [Гс/см ³] намагніченість насичення при 0 К
Fe (ОЦК)	1044	221,7	1735,2
Co (ГЦУ)	1360	166,1	1445
Ni (ГЦУ)	627,4	58,57	508,8

Феромагнетизм притаманний лише конденсованому стану речовини. Сукупність вільних атомів феромагнетиків не мають феромагнітних властивостей. Їхні атомні магнітні моменти майже не відрізняються від магнітних моментів інших атомів. Значні спонтанні магнітні моменти одиниці об'єму конденсованих фаз феромагнетиків свідчать про те, що в них виникають внутрішні взаємодії, внаслідок чого виникають внутрішні поля, які спричиняють появу спонтанних магнітних моментів. Внутрішнє поле H_e можна оцінити за температурою Кюрі, за якою магнітна енергія дорівнює тепловій енергії

$$gS\mu_0 H_e \cong k_B T_c, \quad (20.65)$$

де g - гіромагнітний фактор, $S=1$, μ_0 - магнетон Бора, T_c - температура Кюрі. Для Fe $T_c = 1000$ К, $g = 2$ внутрішнє поле досить значне $H_e \cong 5 \times 10^6$ е = 4×10^8 А/м, появу якого не вдається пояснити в межах класичної фізики.

20.11. Обмінний гамільтоніан Гейзенберга. Спонтанна намагніченість, феромагнетизм та антиферомагнетизм

Гейзенберг показав, що сильна взаємодія магнітних моментів у феромагнетиках виникає через електростатичну обмінну взаємодію. Обмінна енергія двох атомів i і j зі спіновими моментами \vec{S}_i і \vec{S}_j залежить від обмінного інтегралу J

$$V = \text{Const} - 2J(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j), \quad (20.66)$$

який, як і в (18.10*) для двох електронів має вигляд

$$J = \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) \left[-\frac{e^2 Z_A}{r_{1A}} - \frac{e^2 Z_B}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_B(1) \psi_A(2) dv_1 dv_2. \quad (20.66^*)$$

Обмінний інтеграл залежить від ступеня перекриття електронних оболонок атомів, яке у свою чергу залежить від розміру електронних оболонок атомів κ і відстані між сусідніми атомами в кристалі a .

На рис.20.18 наведена залежність $J(a/\kappa)$ для елементів з незаповненими 3d оболонками. Видно, що для більшості атомів обмінний інтеграл від'ємний $J(a/\kappa) < 0$. Лише для деяких кристалів, що скла-

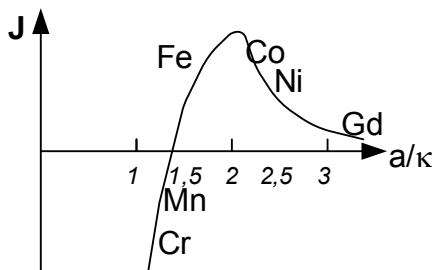


Рис. 20.18. Залежність $J(a/\kappa)$.

даються із атомів Fe, Co, Ni і Gd, обмінний інтеграл стає додатним ($J > 0$). Такі кристали утворюють ґратки з паралельно орієнтованими електронними спінами. Вони мають значний магнітний момент одиниці об'єму, тобто утворюють *феромагнітні кристали*. Кристали, побудовані з атомів хрому і марганцю, мають менші значення: $a/\kappa < 1,5$. Їхній обмінний інтеграл мен-

ший нуля ($J < 0$) і вони утворюють парамагнітні кристали з антипаралельними спінами. Якщо збільшити a/κ , наприклад, шляхом введення атомів азоту до кристалів Mn, то обмінний інтеграл зростає до величини +1,5 й такі кристали стають феромагнітними. Таким чином, наявність незаповнених d оболонок і позитивного обмінного інтеграла є умовами появи феромагнітних властивостей твердих тіл.

Крім феромагнетиків існують ще два різновиди магнетиків: *антиферомагнетики* і *феримагнетики*. В антиферомагнетиках утворюються дві просторові підґратки з протилежно орієнтованими спі-



Рис. 20.19. Різновиди впорядкування спінів: 1 - феромагнетик; 2 - антиферомагнетик; 3 - феримагнетик.

нами. Такі кристали будуються з молекул Mn, MnF₂, FeF₂, FeO, Cr₂O₃, тощо. При T=0 дві спінові підґратки компенсують одна одну, і намагніченість стає рівною нулю. При підвищенні температури у цих кристалах з'являється спонтанна намагніченість, бо порушується взаємна

компенсація двох підґраток з протилежними спінами. Найбільші зміни намагніченості відбуваються в околі температури T_H , яка називається температурою Нееля (рис.20.20). При $T > T_H$ енергія теплового руху стає більшою за обмінну енергію і антиферомагнетик переходить до парамагнітного стану. У цьому стані він має типову температурну залежність Кюрі – Вейса (17.30).

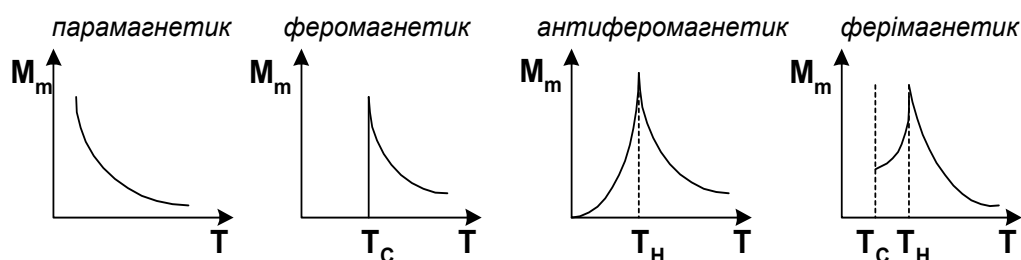


Рис. 20.20. Температурні залежності магнетиків.

В тих випадках, коли намагніченість обох підґраток із протилежно орієнтованими спінами різна, виникає не скомпенсований антиферомагнітний стан. Такі кристали навіть при нульовій температурі мають спонтанну намагніченість і виявляють властивості феромагнетиків із характерними особливостями температурних залежностей $\chi(T)$, які відрізняються від температурних залежностей класичних феромагнетиків. Такі кристали називаються *феромагнітними*. Якщо феромагнетики мають ще й напівпровідникові властивості, то вони називаються *феритами*. Типовим представником феритів є залізоітрієвий гранат ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). Ферити мають значно меншу електропровідність, ніж металеві феромагнетики (в $10^5 \div 10^{15}$ разів). Мала електропровідність феритів зменшує втрати на вихреві струми, що виникають у змінних полях. Тому феритові осердя знайшли досить широке застосування у високочастотних приладах.

20.12. Феромагнітні домени, стінки Блоха

Феромагнетики навіть за відсутності зовнішнього магнітного поля спонтанно розбиваються на окремі області - *домени*⁷, які намагнічені до насичення, внаслідок паралельної орієнтації в них спінів під дією обмінних сил. Поява доменів є вторинним ефектом, зв'язаним з переходом кристала до стану з меншою вільною енергією. Існування

⁷ Домени в магнітних кристалах (від франц. domine - володіння) - області кристала з однорідною магнітною структурою.

доменів експериментально доведено за допомогою просторового розподілу порошинок на поверхні феромагнітних кристалів. Порошинки магнітних матеріалів зтягуються в області з великим градієнтом магнітного поля, який виникає на границях доменів з різною орієнтацією магнітних моментів.

Домени з'являються внаслідок того, що при поділі кристала на два домени з протилежно орієнтованими векторами спонтанної намагніченості відбувається зменшення магнітної енергії кристала, бо частина магнітного потоку, що виходить із одного домену, замикається на інший домен. При поділі на домени відбувається, як це показано на рис.20.21, зменшення просторової протяжності магнітного поля. Поява кінцевих замикаючих доменів (рис.20.21.г) ще більше зменшує протяжність магнітного поля і його енергію.

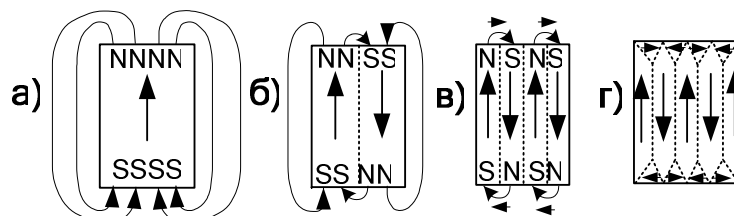


Рис. 20.21. Поділ на домени.

Між сусідніми доменами утворюються *доменні стінки* - області скінченної товщини, в яких відбувається зміна орієнтації електронних спінів на 180° . Доменна стінка, в якій спіни змінюють свій напрям на протилежний в площині, паралельній грані кристала (тобто спіни обертаються в площині, паралельній до грані кристала рис.20.22), називається *доменною стінкою Блоха*.

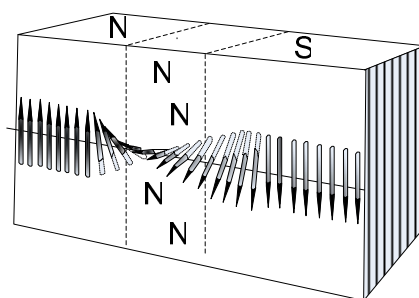


Рис. 20.22. Доменна стінка Блоха.

Товщина доменної стінки $\delta_{d.c.}$ визначається конкуренцією неоднорідної обмінної взаємодії і магнітної анізотропії. Магнітною ані-

зотропією називається залежність намагнічування в кристалі від напрямку. Однією з причин появи магнітної анізотропії - є спин - орбітальний зв'язок і зв'язок орбітальних моментів атомів з кристалічною ґраткою за рахунок існуючих в ній електростатичних полів і перекриття хвильових функцій. Енергія анізотропії $\Delta E_{ан}$ намагається зменшити $\delta_{д.с.}$, тому що вона в першому наближенні пропорційна об'єму шару речовини. Енергія анізотропії дорівнює добутку $\Delta E_{ан} = K \times Na$ константи анізотропії K та об'єму стінки (Na). Обмінна взаємодія намагається збільшити $\delta_{д.с.}$, тому що при її збільшенні зменшуються кути між сусідніми спінами в стінці, що згідно (20.66), зменшує обмінну енергію. При малому куті φ між сусідніми спінами обмінна енергія збільшується на $JS^2\varphi^2$. Збільшення енергії в ланцюжку з N спінів, в якому спіни повертаються на кут π , дорівнює $\Delta E = N \cdot JS^2\varphi^2 = N \cdot JS^2(\pi/N)^2$. Збільшення обмінної енергії на одиницю площі доменної стінки становить $\Delta E_{об} = \Delta E \cdot a^{-2} = N \cdot JS^2(\pi/N)^2 / a^2$. Повна енергія одиниці площі стінки є сумою цих енергій

$$\Delta E = \Delta E_{об} + \Delta E_{ан} = a^{-2} \cdot NJS^2 (\pi/N)^2 + KNa. \quad (20.67)$$

Вона має мінімум, коли $d\Delta E/dN = 0$, тобто при товщині стінки $\delta_{д.с} = N_m a$

$$\delta_{д.с} = N_m a = \sqrt{\frac{\pi JS^2}{Ka}}. \quad (20.68)$$

Наприклад, для Fe вона становить ~ 300 атомних шарів ($\delta_{д.с} = N_m a \approx 300a$).

Поділ феромагнетика на окремі домени продовжується до тих пір, поки зменшення його магнітної енергії при цьому поділу не стане сумірним з мінімальною енергією доменних стінок. У заліза розміри доменів знаходяться приблизно в межах $0,01 \div 0,1$ мкм. При цьому досягається *рівноважна магнітна структура*, за якою зменшення ма-

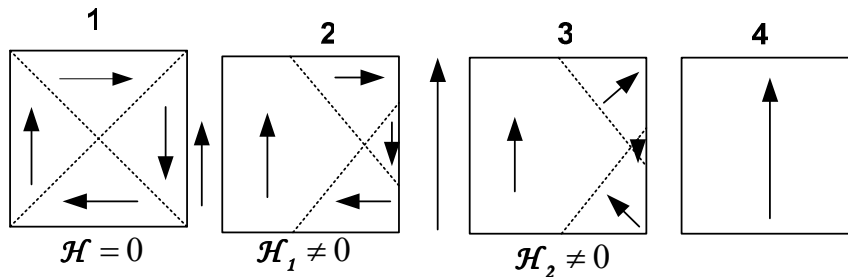


Рис. 20.23. Стани намагнічування: а) – не намагнічений, б) – зміщення доменних стінок, в) – обертання доменів, г) – однодоменність.

гнітної енергії через появу оптимальної кількості доменів з доменними стінками і появу додаткових замикаючих доменів компенсується зростанням енергії доменних стінок та пружної енергії кристала, яка викликається деформацією цих замикаючих доменів.

Процеси намагнічування багатодомених феромагнетиків пояснюються, в основному, зміною їхньої доменної структури у зовнішньому магнітному полі. При цьому відбуваються такі процеси: *зміщення доменних границь*, коли збільшуються розміри доменів з вектором \mathbf{M}_m , паралельним вектору \mathbf{H} , і зменшуються розміри доменів з \mathbf{M}_m , антипаралельним до \mathbf{H} (рис.20.23), *обертання вектора спонтанної намагніченості \mathbf{M}_m* в напрямку магнітного поля і *парапроцеси*, які виникають в сильних полях через додаткову орієнтацію спінів, котрі за рахунок теплового руху не повністю орієнтовані. На рис.20.24 наведена типова залежність намагніченості від зовнішнього магнітного поля. На ній вказані окремі області намагнічування.

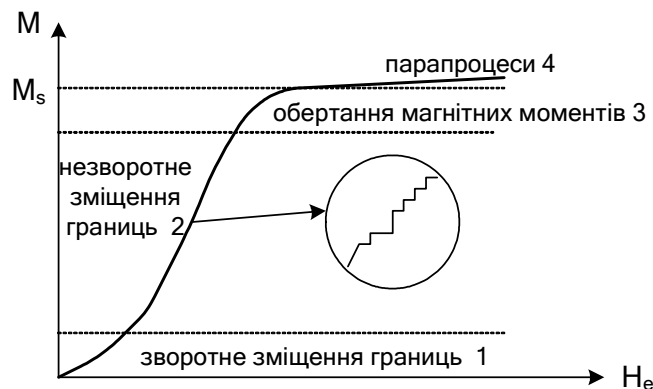


Рис. 20.24. Крива намагнічування. На вставці - збільшена ділянка залежності $M(H_e)$ із сходинокми.

При малих H_e відбувається зворотне зміщення доменних стінок (область 1 на рис.20.24). Коли енергія магнітного поля стає більшою за енергію необхідну для подолання їхнього зв'язку із стопорами доменних границь (дефектами ґратки), відбувається незворотне зміщення доменних стінок, область 2 на рис. 20.24. Для того щоб зсунути доменну границю до її початкового стану в області незворотного зміщення границь, необхідно прикласти магнітне поле зворотного знака. Крива $M(H_e)$ в цій області має сходинокі характер, що свідчить про подолання стопорів руху стінок (вставка на рис.20.24). В третій області не паралельні магнітному полю магнітні моменти доменів повертаються так, щоб стати паралельними H_e . Ця область називається областю намагнічування за допомогою *процесів зворотного або не зво-*

ротного поворотів доменів. При подальшому збільшенні H_e намагніченість прямує до насичення ($M \rightarrow M_s$). В цьому стані феромагнетик наближається до однодоменого стану. Насичення не повне, бо йому протидіє тепловий розкид намагніченості, з яким зв'язані парaproцеси. При зменшенні H_e до 0 у зразку залишається залишкова намагніченість, яка виникає внаслідок двох причин: незворотності процесів зміщення доменних стінок та обертання доменів і зародження доменів зворотної намагніченості. Тому для розмагнічування зразка необхідно потрібно прикласти скінченне магнітне поле ($H_e = -H_c$) в напрямку протилежному намагніченості, яке називається *коерцитивною силою* H_c . У магнітом'яких матеріалах, таких як супермалой (сплав Fe, Ni, Mn) $H_c = 0,002$ oe і $\mu = 10^5$, а у магнітотвердих матеріалах, таких як SaCo_5 $H_c > 100$ oe. ???????

В однорідних однодомених плівках, в яких відбувається обертання вектора **M_m** , петля гістерезису прямокутна.

Наявність у феромагнетику неоднорідностей, дефектів, домішок, напружених областей, тощо впливає на енергію доменних стінок, внаслідок чого затримується перемагнічування і змінюється форма петлі гістерезису. Вона починає сильно відрізнятися від прямокутної. Граничне значення коерцитивної сили для даного матеріалу, що дорівнює його полю анізотропії, можна отримати в однодомених зразках. Його перемагнічування - це незворотне обертання вектора спонтанної намагніченості.

В тонких магнітних плівках, товщина яких менша за розмір стінки Блоха ($t < \delta_{\text{дб}}$), виникають стінки перпендикулярні до площини плівки. Крім того, тонка плівка має одновісну анізотропію. Її вісь легкого намагнічування знаходиться в площині плівки. Напрямок осі в плівці встановлюють за допомогою нанесення плівок у магнітному полі або при наступному її відпалі в магнітному полі. Такі плівки мають майже прямокутну петлю гістерезису. Їхнє перемагнічування здійснюється одночасним, досить швидким ($\sim 10^{-9}$ с), когерентним обертанням спінів.

20.13. Спінові хвилі

Локальне відхилення магнітного моменту в феромагнетику, в упорядкованому стані якого спіни орієнтовані паралельно, це елементарне збудження магнітноупорядкованого середовища. Через обмінну взаємодію стан зі спіном, не паралельним до всіх останніх спінів, є невигідним. Обмінні сили неспроможні змінити сумарну величину магнітного моменту, тому що сумарний спін системи є інтегралом ру-

ху в полі електростатичних сил. Тому намагання відновити положення зміненого спіну призведе до змін напрямку сусіднього спіну, і у кристалі почне розповсюджуватись відхилення від переважного напрямку моменту кількості руху. Воно не локалізується на атомі, а розповсюджується в середовищі у вигляді прецесуючих спінів, і залежить від комбінації $(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$, де ω - частота, \vec{r} - координати, а t - час. Таким чином, у феромагнетиках утворюється *спінова хвиля* - колективний рух спінів, що здійснюють прецесію (рис.20.25).

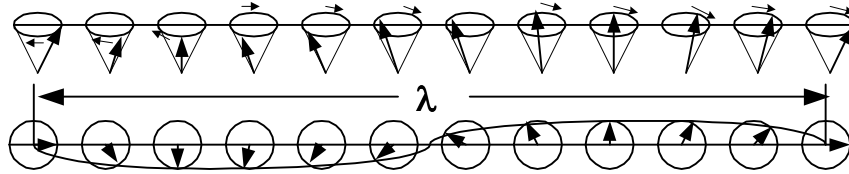


Рис.20.25. Спінова хвиля

Спінові хвилі характеризуються частотою ω , довжиною хвилі λ або хвильовим вектором \vec{k} , який за абсолютною величиною дорівнює $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, а також законом дисперсії $\omega(\vec{k})$. Закон дисперсії спінових хвиль можна отримати за допомогою рівнянь Максвелла та розгляду руху намагніченості. Він залежить від магнітної структури рівноважного стану магнетика, температури, величини та напрямку зовнішнього магнітного поля, форми та розмірів зразка. Довгохвильові спінові хвилі називаються магнітостатичними хвилями. Спінові хвилі (при $\lambda \gg a$) мають квадратичний закон дисперсії

$$\hbar\omega \propto J \cdot k^2 a^2, \quad (20.69)$$

де a - відстань між сусідніми атомами, J - обмінний інтеграл.

Оцінимо дисперсію спінових хвиль. Для цього розглянемо систему N спінів з величиною S . В основному незбуреному стані повна кількість паралельних спінів дорівнює NS . Збудження спінової хвилі зменшує величину повного спіну. Знайдемо обмінну енергію, якщо між двома спінами в сусідніх вузлах ґратки i та $i+1$ утворюється кут φ

$$V = -2JNS^2 \cdot \cos\varphi = -2JNS^2 + 4JNS^2 \sin^2(\varphi/2).$$

Кут φ можна визначити за допомогою рис.20.26, на якому наведено два положення спіну на сусідніх вузлах ґратки. $\sin(\varphi/2) = \xi/2S$, де ξ - дуга, що описує кінець спіну під час прецесії $\xi = 2u \sin(ka/2)$, а u - амплітуда спінової хвилі, k - її хвильовий вектор і a - відстань між сусідніми атомами. Комбінуючи ці формули, знайдемо для енергії вираз.

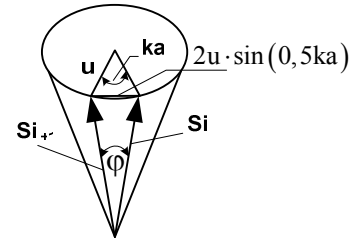


Рис. 20.26.

$E = -2JNS^2 \cos \varphi = -2JNS^2 + 4JNS^2 (u/S)^2 \sin^2(ka/2)$. Таким чином, енергія, що виникає при збудженні n магنونів, рівна $E_k = 4JNu_k^2 \sin^2(0,5ka)$. Оцінимо квадрат амплітуди амплітуду u^2 . Квантування допускає зміни спіну на ціле число, тому $N(S - S_z) = n_k$ або $S_z = S - n_k/N$, де n_k - ціле число магنونів.

$$S - n_k/N = S_z = (S - u^2)^{1/2} \cong S - u^2/2 \quad \text{або} \quad u_k^2 \cong 2n_k/N.$$

Якщо тепер цей вираз для амплітуди $a^2 = u_k^2$ підставити до формули для енергії, то отримаємо квадратичний закон дисперсії в довгохвильовому наближенні ($\lambda > a$).

$$E_k = \hbar \omega_k = J \cdot k^2 \cdot 2Sn_k. \quad (20.69^*)$$

Кванти спінових хвиль називаються елементарними збудженнями - *магнонами*. Магнони - це квазічастинки, які характеризуються квазі-імпульсом $p = \hbar k$ і енергією $E = \hbar \omega = \hbar^2 k^2 / 2m^*$. Їхню ефективну масу можна отримати, коли у вираз для енергії магнону підставити закон дисперсії

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} \quad (20.70)$$

Магنون - досить масивна квазічастинка. Її маса при $T_c = 1000$ К становить біля 100 електронних мас ($m_\mu^* \sim 100 m_0$), а швидкість рівна $v = \partial E(p) / \partial p = p / m_\mu^*$. Він виникає, коли локально повертається спін. Тому виникає локальне збудження з нульовим спіном і магنون виявляє властивості, притаманні *бозонам*. Магنون переносить тепло, взаємодіє з фононами, електронами, іншими частинками і, зокрема, з нейтроном, що використовується для досліджень властивостей магنونів. При $T < T_c$ та $T < T_H$ магнони є майже ідеальним газом Бозе-частинок.

Використання магنونів дозволяє розглядати взаємодію електромагнітних хвиль з феромагнетиками як процес взаємодії фотона з магненом, наприклад, поглинання фотона і народження магнона. При цьому мають місце закони збереження енергії та імпульсу. Імпульс фонона малий, тому народжується магنون з імпульсом близьким до нуля ($p_\mu = \hbar k_\mu \rightarrow 0$), тобто має місце збудження магнітостатичних хвиль. Коли частота електромагнітних хвиль збігається з власними частотами прецесії магнітних моментів системи зразка в ефек-

тивному магнітному полі $H_{\text{еф}}$, то виникає феромагнітний резонанс (збільшення поглинання). Крім лінійної взаємодії, при великих інтенсивностях електромагнітної хвилі можуть мати нелінійні ефекти, коли збуджуються спінові хвилі з $k_{\mu} \neq 0$. В цьому разі фотон збуджує два або більше магнонів $\omega \neq \omega(\bar{k}) + \omega(-k)$.

20.14. Надпровідність

В 1911 році Нобелівський лауреат, голандський вчений Г. Камерлінг-Оннес знайшов, що при зниженні температури до $T < T_c$ ртуть переходить у новий стан з нульовим питомим опором ($\rho = 0$). Цей стан речовини називається надпровідним станом, а явище - *надпровідністю*. *Критична температура* переходу речовини в надпровідний стан для металів і сплавів знаходиться в інтервалі від 0 до 12K. Останнім часом знайдено, що деякі з'єднання, до складу яких входять Y, Ba, Tl, Cu, O тощо, мають більші критичні температури $\sim 90\text{K}$.

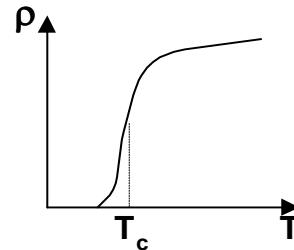


Рис. 20.26. Залежність ρ від T .

Чисті метали в надпровідному стані - це *ідеальні діаманти*. В надпровідному стані вони виштовхують магнітне поле (**ефект Мейснера**), і в їхньому об'ємі $B = 0$.

При переході в надпровідний стан змінюються лише електричні та магнітні властивості речовини, а відстані між атомами, тип ґратки, механічні властивості залишаються практично незмінними. Все це наводить на думку, що в точці переходу в надпровідний стан відбувається *фазовий перехід стосовно електронів* провідності (їхнього енергетичного спектра), а не іонного остову твердих тіл. При переході спостерігаються зміни фізичних властивостей надпровідника, котрі залежать від похідних термодинамічних потенціалів, наприклад, теплоємність, поглинання ультразвуку, тощо.

Особливе значення для встановлення природи надпровідного стану має експериментально встановлений *ізотопічний зсув критичної температури*

$$T_c \sim M^{-\beta}, \quad (20.71)$$

де M - маса атома, а β - показник степеня, наведений у таблиці 20.2. Здебільшого $\beta \sim 0.5$, хоча є значні відхилення від цієї величини. Ізотопічний зсув T_c свідчить, що надпровідність якось зв'язана з коливаннями атомної ґратки - з фононами.

Електрон, що рухається серед позитивно заряджених іонів кристалічної ґратки, притягує їх до себе, тобто поляризує ґратку.

Таблиця 20.2. Показник β деяких речовин								
Елемент	Hg	Sn	Pb	Cd	Tl	Mo	Os	Ru
β	0.50	0.47	0.48	0.5	0.5	0.33	0.2	0.0

Локально зростає густина позитивного заряду, поле якого притягує до себе інший електрон, також обгорнутий хмарою позитивного заряду. Між двома електронами, котрі несуть на собі область локальної поляризації ґратки, виникає взаємне притягіння через обмін віртуальними фононами. Воно менше кулонівського відштовхування. Але екранування на міжатомних відстанях зменшує кулонівське відштовхування і починає переважати „фононне притягіння”. Воно зв’язує два електрони, утворюючи квазічастинку - електронну пару, яка називається **куперівською парою** (Л.Купер 1956р). Квазічастинка має заряд $q = -2e$, масу $M = 2m_0$ та сумарний спін $s = 0$, тобто є бозоном. Енергія зв’язку пари в теорії БКШ (Д.Бардіна, Л.Купера, Д.Шриффера 1951р, нобелівські лауреати 1972р за створення теорії надпровідності (БКШ-теорії)) дорівнює:

$$2\Delta(T=0) \cong 4\hbar\omega_D \cdot \exp\{-1/g(0)N(0)\}. \quad (20.72)$$

Тут $N(0) = m^* p_F / 2\pi^2 \hbar^3$ і p_F - густина станів і імпульс електронів на поверхні Фермі⁸ відповідно, ω_D - частота Дебая, g - константа взаємодії. Частота Дебая обернено пропорційна $M^{1/2}$, а $2\Delta \sim 3.5k_B T$, тому теорія БКШ пояснює ізотопічний зсув критичної температури.

Енергія пари 2Δ експериментально визначається за допомогою використання таких фізичних явищ:

- поглинання електромагнітних хвиль в інфрачервоному діапазоні,
- поглинання акустичних хвиль,
- температурної залежності теплоємності,

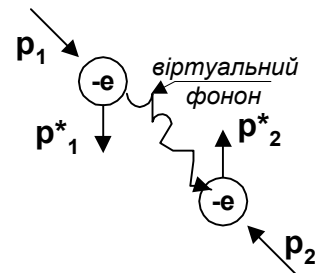


Рис. 20.27. Схема куперівської пари.

⁸ При початковій постановці задачі був порушений принцип тотожності частинок, коли на тлі великої кількості електронів (ферміонів), для яких виконується принцип Паулі, було виділено лише два електрони з антипаралельними спінами і імпульсами p_F . Проте сам ефект куперівського парування електронів був згодом підтверджений самоузгодженою теорією Бардіна, Купера, Шриффера (БКШ).

- вольт-амперних кривих тунельного струму в сандвічі з одним або обома надпровідними електродами.

Розмір куперівської пари або відстань, на якій з'являються сильні кореляції між двома електронами в парі, називається **кореляційною довжиною ξ** (або довжиною когерентності).



ЛЕОН КУПЕР (1930 р. н.)

Американський фізик. У 1951 р. став бакалавром Колумбійського університету з фізики, у 1953 р. – магістром і доктором – 1954 р. У 1954-1955 рр працював в Інституті фундаментальних досліджень у Принстоні (штат Нью-Джерсі), після чого два роки виконував постдокторську роботу під керівництвом Дж. Бардіна в Ілінойському університеті.

Разом з Дж. Бардіном і Дж. Шріффером у 1957р. створив теорію мікроскопічної надпровідності («теорія Бардіна-Купера-Шріффера», яку вважають найважливішим внеском до теоретичної фізики з моменту створення квантової теорії).

1972 р. Купер разом із двома своїми колегами одержав Нобелівську премію з фізики «за створення теорії надпровідності», названою «теорією Бардіна-Купера-Шріффера».

Для надпровідників 1-го роду її можна оцінити, користуючись співвідношенням невизначеності Гейзенберга $\xi_0 \delta p \geq \hbar$:

$$\xi_0 \geq \frac{\hbar}{\delta p} = \frac{\hbar v_F}{k_B T_C} \approx 10^{-4} \text{ см.} \quad (20.73)$$

Тут v_F - швидкість електронів на поверхні Фермі, а T_C - критична температура. У надпровідників 1-го роду ефективний розмір куперівської пари значно більший за розмір атомної ґратки **a**

$$\xi_0 > 10^3 \text{ a} . \quad (20.74)$$

Проте у надпровідників 2-го роду ξ_0 за абсолютною величиною значно менша і становить приблизно $\sim 50 \text{ Å}$.

Куперівські пари – це **бозе частинки**, які намагаються зайняти стани з однаковою найнижчою енергією. Процес накопичення бозе частинок на найнижчому енергетичному рівні називається *Бозе - конденсацією*. При енергії 2Δ , яка називається *енергетичною щільною надпровідника*, куперівські пари розпадаються на два нормальних електрони.

В нульовому електричному полі імпульс всіх куперівських пар дорівнює нулеві, тому для одного електрона імпульс **(+p)**, а другого - **(-p)**. При включенні електричного поля **E ≠ 0** електрони, що входять до складу куперівської пари, отримують однаковий імпульс **p'** : один

електрон - $(\mathbf{p} + \mathbf{p}')$, а другий - $(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$. При цьому куперівська пара отримує повний імпульс $2\mathbf{p}'$. Зв'язаний колектив куперівських пар починає рухатись, як єдине ціле, що створює електричний струм у надпровіднику. До тих пір, поки при розсіянні пари не отримають енергію більшу за енергію щілини (2Δ), акти розсіяння призводять лише до локальних флуктуацій струму без зміни сумарного імпульсу куперівської пари або її хвильового вектора.

Тому хвильова функція куперівської пари має вигляд:

$$\psi = A \exp\{i\bar{k} \cdot \bar{r}\} . \quad (20.75)$$

Тут $(\bar{k} \cdot \bar{r}) = \varphi = \text{Const}$ - стала фаза. Всі куперівські пари рухаються в однаковому стані, тобто виникає *фазова когерентність струму*. Внаслідок цього об'єднані в куперівські пари надпровідні електрони не відчують опору при своєму русі, бо кожний із них не може розсіятись без руйнування всього угруповання куперівських пар.

Густина квантомеханічного струму визначається за формулою (7.33)

$$\bar{j} = i \frac{e\hbar}{2m} \{ \psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi \} - \frac{e^2}{mc} \bar{A} \psi \psi^* , \quad (20.76)$$

де \bar{A} - вектор потенціал $\text{rot } \bar{A} = \vec{B}$, а ψ - хвильова функція електронів. Підставивши у (20.76) вираз (20.75) для хвильової функції куперівських пар, отримаємо вираз для густини надпровідного струму у залежності від різниці фаз $\nabla \varphi$

$$\bar{j}_s = \frac{e\hbar n_s}{mc} \nabla \varphi - \frac{e^2}{mc} \bar{A} n_s , \quad (20.76^*)$$

де $\psi^* \psi = n_s$ - концентрація куперівських пар.

20.15. Магнітні властивості надпровідників

Надпровідники 1-го роду є ідеальними діамagnetиками. В надпровідному стані вони виштовхують зовнішнє магнітне поле із свого об'єму, і значення магнітного поля в надпровіднику наближається до нуля (ефект *Мейснера*). Діамagnetизм надпровідника є наслідком того, що в його тонкому приповерхневому шарі виникають незатухаючі надпровідні струми такої величини і напрямку, що магнітне поле цих струмів компенсує до нуля зовнішній магнітний потік.

Область простору, в якому рухаються електрони, які утворюють магнітне поле, що виштовхує зовнішнє поле, повинна бути скінченною, бо інакше густина струму прямувала б до нескінченності, що не можливо. Товщина приповерхневого шару надпровідника λ_L , в якому циркулюють струми, що екранують зовнішнє магнітне поле, називається глибиною проникнення магнітного поля або **глибиною екранування магнітного поля**. Її можна оцінити за допомогою рівнянь братів Ф. та Г. Лондонів (1935р).

Для оцінки величини λ_L скористаємося співвідношенням (20.76*) і подіємо на обидві його частини операцією rot , а також скористаємося, що $\text{rot} \vec{A} = \vec{B}$. У результаті отримаємо специфічне для надпровідника рівняння

$$\text{rot} \vec{j}_s = -\frac{e^2 n_s}{m_0 c} \vec{B}. \quad (20.77)$$

Використаємо також загальні рівняння Максвелла

$$\text{rot} \vec{B} = \frac{4\pi\mu}{c} \vec{j} \quad \text{і} \quad \text{div} \vec{B} = 0, \quad (20.78)$$

де знехтували струмом зміщення. Подіявши на обидві частини рівняння (20.78) операцією rot і скориставшись (20.77), остаточно маємо:

$$\text{rot} \text{rot} \vec{B} = (\nabla(\nabla \vec{B})) = (\nabla(\text{div} \vec{B}) - \Delta \vec{B}) = -\Delta \vec{B}; \quad -\Delta \vec{B} = -\frac{4\pi\mu}{c} \frac{e^2 n_s}{m_0 c} \vec{B};$$

$$\Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}, \quad \text{де} \quad \lambda_L^2 = \frac{m_0 c^2}{8\pi\mu e^2 n_s}. \quad (20.79)$$

Розв'язок рівняння (20.79) дає експоненціальне зменшення поля

$$B = B_0 \exp \left\{ -\frac{x}{\lambda_L} \right\}. \quad (20.80)$$

Відстань λ_L , на якій у надпровідниках значення поля $|\vec{B}|$ зменшується в $e=2,71$ разів, називається **глибиною Лондонів**. Для надпровідників 1-го роду вона при $T=0$ знаходиться в межах $\lambda_L \cong 3 \cdot (10^{-6} \dots 10^{-5})$ см.

При $T \neq 0$ і $0 < T < T_c$ у надпровіднику разом з куперівськими парами одночасно існують і нормальні електрони. При зростанні температури концентрація куперівських пар $n_s(T)$ зменшується, внаслідок

док чого λ_L збільшується, що збігається з експериментом за виключенням абсолютних значень λ_L .

У надпровідниках 2-го роду проникнення магнітного поля до їхнього об'єму відбувається більш складно.

20.16. Критичний струм і критичне магнітне поле

При певних магнітних полях або певних густинах струму, що протікає в надпровіднику, надпровідність зникає, зразок переходить до нормального стану, і в ньому з'являється опір. *Магнітні поля або струми переходу надпровідників до нормального стану називаються критичними.* При критичних густинах струму p_s - імпульс куперівських пар збільшується так, що їхня кінетична енергія $\left(E_1 = n_s \left(p_s^2 / 2 \cdot 2m\right)\right)$ стає більшою за енергію зв'язку куперівських пар. Нехай E_1 - енергія системи n_s пар, а енергія n_s-1 пар - E_2 . Умовою переходу надпровідника до нормального стану є нерівність

$$E_1 > E_2. \quad (20.81)$$

Знайдемо енергії E_1 і E_2

$$E_1 = n_s (p_s^2 / 2 \cdot 2m) \quad (20.82)$$

$$E_2 = (n_s - 1) \frac{p_s^2}{4m} + 2\Delta + 2 \left[\frac{(p_F - p_s/2)^2}{2m_0} - \frac{p_F^2}{2m_0} \right]. \quad (20.83)$$

Із умови $E_1 > E_2$ знаходимо, що критичне значення імпульсу пари задовольняє такій нерівності

$$p_{c,s} > \frac{2m\Delta}{p_F}, \quad (20.84)$$

де $p_{s,c}$ - імпульс пари, при якому її кінетична енергія стає сумірною з енергією зв'язку пари.

Із нерівності (20.84) легко записати нерівність для оцінки критичної густини струму

$$j_{s,c} \geq \frac{2en_s\Delta}{p_F}, \quad (20.85)$$

де p_F - імпульс електрона на рівні Фермі. Густина критичного струму включає струм, що виникає під дією зовнішнього джерела струму та струми екранування, які наводяться магнітними полями. Для надпровідників 1-го роду, коли вони мають чітку енергетичну щілину 2Δ

$\sim 1 \text{ меВ}$ при $n_s \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ і $p_F \sim 10^{-19} \text{ г} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$, густина критичного струму становить $\sim 10^7 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Експериментальні значення значно менші, тому що струм не рівномірно розподілений в об'ємі надпровідника. В ньому струми протікають лише в тонкому шарі шириною глибини проникнення $\lambda \sim 10 \div 100 \text{ нм}$ і тому критичні струми будуть значно меншими $I_c \sim 10^8 \cdot (2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1) = 20 \text{ А}$.

Надпровідність може бути зруйнована також магнітним полем, бо екрануючий струм біля поверхні надпровідника стає більшим за критичне значення.

Підвищення температур зменшує кількість куперівських пар, що зменшує критичний струм і критичне магнітне поле.

Ця залежність наведена на рис.20.28. для надпровідників 1-го роду. Значно більші критичні магнітні поля і критичні струми мають зразки надпровідників 2-го роду, в об'ємі яких виникають надпровідні вихореві нитки, занурені в нормальну речовину.

Наявність критичних полів знайшло практичне застосування при створенні електронних приладів, котрі називаються кріотронами. В цих приладах використовується властивість зворотного руйнування надпровідного стану магнітними полями або струмами при величинах більших за критичне значення.

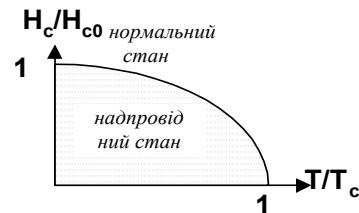


Рис. 20.28. Фазова діаграма надпровідників 1-го роду.

20.17. Ефекти Джозефсона

Якщо між двома надпровідниками створити тонкий шар діелектрика або нормального металу, товщина якого менша за кореляційну довжину ($d < \xi_0 = \hbar v_F / kT_c$), то хвильові функції електронів обох надпровідників в області переходу перекриваються. В цьому випадку при тунелюванні електронів крізь бар'єр на контакті зберігається кореляція руху електронів, що входять до складу куперівських пар, тобто зберігається фазова когерентність хвильових функцій надпровідних електронів на мікроскопічних відстанях сумірних з шириною переходу. Такі переходи називаються слабким зв'язком. При проходженні струму крізь контакти з слабким зв'язком спостерігаються два ефекти, які були передбачені англійським фізиком Брайном Джозефсоном.

**БРАЙАН ДЕВІД ДЖОЗЕФСОН (1940 р. н.)**

Уельський фізик.

Закінчив Триніті-коледж Кембріджського університету в 1960 р. за ступенем бакалавра. У цьому ж коледжі Джоозефсон одержав ступені магістра і доктора наук у 1964 р. від 1962 до 1969 р. він є молодшим науковим співробітником Триніті-коледжу.

У 1962 р. Джоозефсон почав вивчати надпровідність. Цього ж року він передбачив новий вид тунелювання («джозефсонівське тунелювання») і ряд ефектів, пов'язаних з ним («стаціонарний і нестаціонарний ефекти джозефсона», «джозефсонівський перехід», «джозефсонівське випромінювання», «джозефсонівський плазмовий резонанс» і ін).

1969 р. Джоозефсон стає старшим науковим співробітником Кембріджського університету. У 1966-1967 рр. працює як запрошений професор в університеті штату Іллінойс. Від 1967 до 1972 р. він є заступником директора з наукових досліджень у Кембріджі, у 1972 – 1974 рр. – викладачем, а починаючи з 1974 р., – професором фізики Кембріджського університету.

Брайан Джоозефсон спільно з Л.Есаки і А.Джайсвером став лауреатом Нобелівської премії з фізики 1973 р. «за теоретичне передбачення властивостей струму, що проходить через тунельний бар'єр, зокрема, явищ, загальновідомих нині як «ефекти Джоозефсона».

Розрізняють два ефекти Джоозефсона: *стаціонарний* і *нестаціонарний*. *Стаціонарний ефект Джоозефсона* полягає в тому, що крізь тунельний перехід або систему слабкого зв'язку, коли $d < \xi_0$, *протікає стаціонарний струм при нульовому падінні потенціалу*.

Цей стаціонарний струм залежить від різниці фаз φ

$$J = J_C \sin \varphi, \quad (20.86)$$

де J_C - максимальний струм крізь перехід, пропорційний площі переходу і прозорості бар'єру. Вольт-амперна характеристика струму на контакті Джоозефсона зображена на рис.20.23. Видно, що при $|V| > \Delta/e$ відбувається тунелювання нормальних електронів, тоді як при менших напругах має місце корельоване тунелювання куперівських пар. При проходженні крізь контакт (слабкий зв'язок) відбувається зміна фази хвильової функції куперівської пари. Хвильова функція, що пройшла крізь контакт, інтерферує з хвильовою функцією з другого боку контакту. Саме тому сила струму залежить від різниці фаз φ (20.86).

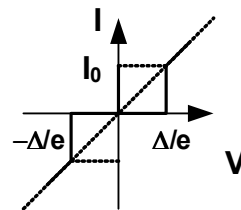


Рис. 20.23. $I(V)$ характеристика стаціонарного ефекту Джоозефсона.

Характерною особливістю стаціонарного струму Джозефсона є те, що його значення залежать від магнітного поля (рис.20.24), направленого вздовж площини переходу перпендикулярно до потоку куперівських пар, тому що магнітний потік згідно (20.41) змінює різницю фаз

$$J = J_0 \sin \left(\varphi_0 + \frac{2\pi\Phi(z)}{\Phi_0} \right), \quad (20.87)$$

де $\Phi(z)$ - магнітний потік крізь перехід, а $\Phi_0 = hc/2e$ - квант магнітного потоку. Він змінює різницю фаз між надпровідниками на 2π . Квантування магнітного потоку є наслідком квантових умов руху по замкненому контуру окремих квазічастинок, зокрема куперівських пар

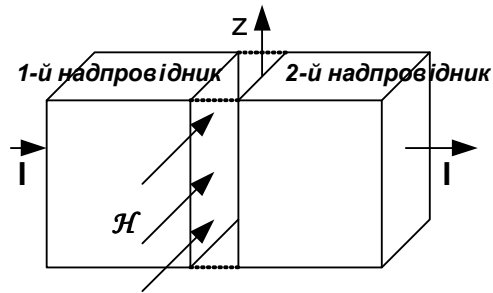


Рис. 20.24. Контакт Джозефсона у полі В.

$$\oint \bar{p} \cdot d\bar{s} = nh \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (20.88)$$

Підставимо в цей вираз релятивіський імпульс квазічастинок

$$\bar{p} = m\bar{v} + (q/c)\bar{A} \quad (20.89)$$

де \bar{A} - магнітний вектор потенціал ($\text{rot } \bar{A} = \bar{B}$).

$$\oint m\bar{v} \cdot d\bar{s} + (q/c) \oint \bar{A} \cdot d\bar{s} = nh \quad (20.90)$$

$$(m/qn) \oint \bar{j} \cdot d\bar{s} + (q/c) \iint \bar{B} \cdot d\bar{s} = nh \quad (20.91)$$

Якщо вибрати контур на глибині більшій за глибину проникнення поля до надпровідника, то надпровідний струм буде дорівнювати нулеві, і

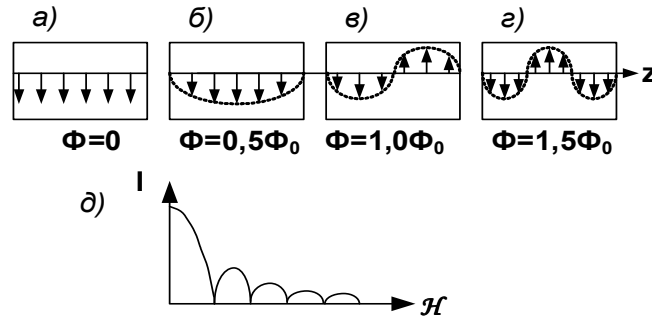


Рис. 20.25. Розподіл j_s в контакті при різних потоках Φ : а) - 0; б) - $0,5\Phi_0$; в) - Φ_0 ; г) - $1,5\Phi_0$ і д) - залежність $j_s(B)$.

$$\Phi_0 = n \frac{\hbar c}{q} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2 \quad (20.92)$$

Із формули (20.87) видно, що стаціонарний струм Джозефсона є періодичною функцією $\Phi(z)$ і навіть може змінювати знак (рис.20.25.а-г). Якщо при сталому значенні магнітного поля проінтегрувати струм крізь контакт по z , то він виявляється періодичною функцією від напруженості магнітного поля (рис.20.25). Ця залежність збігається з експериментальною і свідчить про вірогідність пояснення стаціонарного ефекту Джозефсона.

Коли на переході виникає падіння потенціалів V , то квазічастинка – куперівська пара набуває при переході енергію $2eV$. Свою надлишкову енергію вона, згідно квантової механіки витрачає, випромінюючи фотон з енергією $\hbar\omega = 2eV$. Дослід показує, що крізь перехід починає протікати змінний струм при сталій різниці потенціалу на ньому. Це явище називається **нестационарним ефектом Джозефсона**. Він зв'язаний з хвильовими властивостями квазічастинок і виникає внаслідок биття при інтерференції когерентних хвильових функцій квазічастинок з обох боків переходу, які мають близькі частоти. Відомо, що різниця фаз $\Delta\varphi$ між коливаннями з близькими, але незалежними від часу частотами ω_1 і ω_2 незалежними рівна

$$\Delta\varphi = (\omega_1 - \omega_2)t = \omega t = \frac{2eV}{\hbar}t. \quad (20.93)$$

Підставивши цей вираз (20.94) у вираз для струму (20.87) остаточно отримаємо вираз для струму нестационарного ефекту Джозефсона

$$J_S = J_C \sin \left(\varphi_0 + \frac{2eV}{\hbar} t + \frac{2\pi\Phi(z)}{\Phi_0} \right). \quad (20.94)$$

Частота змінного струму, не залежно від властивостей переходу, лінійно залежить від падіння напруги на ньому

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{2eV}{\hbar} = 483,6 \text{ МГц/мкВ}. \quad (20.95)$$

Ефект Джозефсона знайшов застосування як стандарт напруги, який дозволяє визначати напругу з малою похибкою (меншою 10⁻⁴%), як квантовий інтерферометр (сквід) для вимірювання слабких магнітних полів, як генераторі або детектор електромагнітних хвиль НВЧ - діапазону частот тощо.

20.18. Високотемпературна надпровідність

«В науці немає вічних теорій».

А.Ейнштейн

В 1986 році швейцарські вчені лауреати Нобелівської премії 1987 року Д. Беднорц і К. А. Мюллер відкрили надпровідність у складних сполуках Ва-La-Cu-O при температурах 30-35К. Через декілька місяців був знайдений матеріал, який надійно забезпечував падіння опору до нуля при температурах, нижчих за 90÷92К. Ці дослідження заклали підвалини нового розділу фізики, котрий отримав назву *високотемпературної надпровідності (ВТНП)*. Зокрема, були виявлені такі властивості високотемпературних надпровідників:

- матеріали ВТНП мають критичні температури, котрі залежать від їх складу й обробки і досягають значень $T_c = 92 \div 98\text{К}$. При охолодженні до більш низьких температур їхній питомий опір зменшується до нуля;
- вони діамагнітні;
- мають великі критичні струми $j_c > 10^3 \text{ А см}^{-2}$, а в плівкових зразках при $T = 4.2\text{К}$ $j_c \cong 10^7 \text{ А см}^{-2}$;

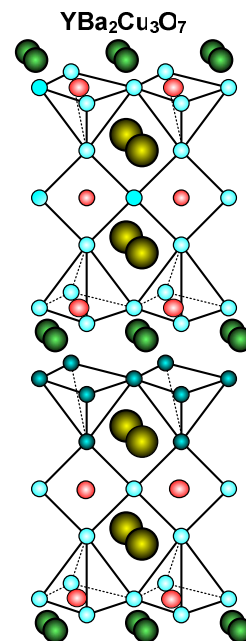


Рис.20.26. Сполука 1-2-3 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$).

- мають два критичних значення магнітного поля H_{c1} і H_{c2} , бо належать до надпровідників 2-го роду;
- їхній магнітний потік кратний $\Phi_0 = hc/2e$, що свідчить про те, що носії ВТНП мають заряд $2e$;
- властивості їхніх струмів Джозефсона також свідчить про те, що носії мають заряд $2e$;
- носії заряду “бідірки” із зарядом $+2e$.

Відомі до цього часу матеріали ВТНП належать до купратних металооксидних сполук. Але не виключено, що згодом будуть знайдені і інші класи матеріалів ВТНП. Кристали купратів складаються із двовимірних областей, побудованих із атомів Cu і O, розділених простором, в якому знаходяться атоми ітрію. Приклад структури одного із матеріалів наведено на рис.20.27. Теоретичні дослідження ВТНП ще далекі від свого завершення. Вони не дають змоги передбачити в яких речовинах буде спостерігатись феномен ВТНП, а в яких ні.

20.19. Контрольні запитання та вправи

1. Який вигляд має одновимірний розподіл потенціальної енергії в ідеальному кристалі?
2. Використовуючи поняття енергетичної структури твердих тіл, поясніть чому метали непрозорі для світла, напівпровідники прозорі для інфрачервоного світла, хоча непрозорі для видимого світла, а більшість діелектриків прозорі для видимого світла.
3. Чи можлива електропровідність твердих тіл, найменш зв'язані електрони яких знаходяться у валентній зоні?
4. Які сили об'єднують атоми в конденсованому стані? Що таке енергія зв'язку?
5. Проаналізуйте причини появи енергетичних зон у кристалах?
6. Які відмінності в зонній структурі у метала, діелектрика та напівпровідника?
7. Дайте визначення одночастинкової функції Блоха.
8. Що таке зони Бріллюена?
9. Що таке квазічастинка і чим вона відрізняється від реальних елементарних частинок?
10. Чому ефективна маса може змінювати свій знак?
11. Як вимірюють ефективну масу?
12. Що таке дірка в кристалах? Де використовується це поняття? Чи має це поняття реальний фізичний зміст?

13. В чому полягає причина виникнення електричного опору? Як залежить опір від температури у металів, діелектриків та напівпровідників?
14. Яка величина опору Холла у власних напівпровідниках?
15. Чи може існувати феромагнетизм у розріджених газах?
16. Де використовуються ферити і які їхні корисні властивості використовуються на практиці?
17. Чому феромагнітний кристал розбивається на окремі домени? Чим визначається розмір доменів?
18. Як змінюється ширина доменної стінки Блоха, якщо енергія анізотропії збільшиться вдвічі?
19. Чому для запису інформації корисно мати феромагнітні плівки із прямокутною петлею гістерезису і малою коерцитивною силою?
20. Що таке магنون?
21. Дайте визначення куперівської пари. В яких дослідах можна показати існування енергії зв'язку електронів у куперівській парі?
22. Що таке флюксоїд і чому він дорівнює?
23. Якісно поясніть появу ідеального діамagnetизму в надпровідниках 1-го роду.
24. Чим відрізняються надпровідники 2-го роду від надпровідників 1-го роду?
25. Від чого залежить глибина проникнення магнітного поля в надпровідник?
26. Чому магнітне поле й струм більші критичних значень руйнують надпровідність?
27. Які характерні риси має стаціонарний ефект Джозефсона?
28. Чому магнітне поле впливає на стаціонарний струм Джозефсона?
29. Де використовуються надпровідники?
30. Оцініть за порядком величини ширину щілини в надпровіднику, якщо його критична температура 15 K .

Тестові завдання

1. ЩО ОПИСУЄ ФУНКЦІЯ БЛОХА?
 - 1) періодичний потенціал в кристалі;
 - 2) рух електрона в полі з періодичним потенціалом;
 - 3) поширення хвилі де Бройля електрона в кристалі;
 - 4) розповсюдження хвилі де Бройля електрона з ефективною масою.

2. ЩО ТАКЕ ЗОНА БРІЛЛЮЕНА?

- 1) область дозволених значень енергії електрона в кристалі;
- 2) область дозволених значень хвильових векторів для електрона в кристалі;
- 3) область дозволених значень довжин хвиль де Бройля електрона в кристалі.

3. СТРУКТУРА ЗОН БРІЛЛЮЕНА ЗАЛЕЖИТЬ ВІД:

- 1) типу та симетрії кристалічної ґратки;
- 2) міжатомної взаємодії;
- 3) роду частинок, що утворюють кристал.

4. ЯК ЧИНОМ МОЖНА ВИЗНАЧИТИ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРОНІВ У ТВЕРДОМУ ТІЛІ?

- 1) дослідити енергетичний спектр Оже електронів;
- 2) дослідити ширину та інтенсивність ліній характеристичного рентгенівського випромінювання;
- 3) дослідити тонку структуру та протяжність країв рентгенівських спектрів поглинання.

5. ЯК ЗАЛЕЖИТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ А)МЕТАЛІВ , Б)НАПІВПРОВІДНИКІВ З ВЛАСНОЮ ПРОВІДНІСТЮ, В) НАПІВПРОВІДНИКІВ З ДОМІШКОВОЮ ПРОВІДНІСТЮ?

- 1) не залежить від температури;
- 2) прямо пропорційно температурі;
- 3) обернено пропорційно температурі;
- 4) $\ln \sigma \sim 1/T$.

6. ВІД ЯКИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ОПІР ХОЛЛА?

Опір Холла залежить від:

- 1) величини магнітного поля;
- 2) концентрації носіїв струму;
- 3) площі поверхні зразка;
- 4) довжини зразка в напрямку магнітного поля;
- 5) товщини зразка;
- 6) типу носіїв струму.

7. В ЯКИХ ВИПАДКАХ СИСТЕМА АТОМІВ УТВОРЮЄ ФЕРОМАГНІТНИЙ КРИСТАЛ?

- 1) якщо атоми мають незаповнені d –оболонки;
- 2) якщо між атомами здійснюється йонний зв'язок;

- 3) якщо між атомами є ковалентний зв'язок;
- 4) якщо обмінний інтеграл від'ємний ;
- 5) якщо відношення відстані між атомами до розміру електронної оболонки атома порядку 0.5;
- 6) якщо відношення відстані між атомами до розміру електронної оболонки атома більше 1.5.

8. ЩО ТАКЕ МАГНОН?

- 1) квант звукових хвиль в феромагнетиках;
- 2) квант спінових хвиль в феромагнетиках;
- 3) квант магнітного потоку;
- 4) бозон;
- 5) ферміон.

9. ВІД ЯКИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАЛЕЖИТЬ ЕФЕКТИВНА МАСА МАГНОНА?

- 1) від міжатомної відстані;
- 2) від величини радіуса електронної оболонки валентного електрона;
- 3) від значення спінового числа;
- 4) від величини обмінного інтеграла.

10. ЩО ТАКЕ ФЛЮКСОЇД І ЧОМУ ВІН ДОРІВНЮЄ?

- 1) квант звукових хвиль в феромагнетиках;
- 2) квант спінових хвиль в феромагнетиках;
- 3) квант магнітного потоку;
- 4) $2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2$;
- 5) $1.6 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}$.

11. ЩО ТАКЕ КУПЕРІВСЬКА ПАРА?

Це - квазічастинка, що має :

- 1) заряд 0;
- 2) заряд $-2e$;
- 3) масу $2m$, де m – маса електрона;
- 4) спінове число, що дорівнює 1;
- 5) спінове число, що дорівнює 0 ;
- 6) це бозон;
- 7) це ферміон;
- 8) виникає в чистих металах при низьких температурах;
- 9) виникає при низьких температурах в матеріалах з низькою провідністю;

10) має розмір порядку сталої ґратки.

Література

1. Г. И. Епифанов, Ю.А. Мома. Твѳдотельная электроника. :Учеб. Для студентов вузов. - М.: Высш. шк., 1986. - 304 с.: ил.
2. И.М. Дмитренко. В мире сверхпроводимости. Из.-во "Наукова думка", 1981. 193 с.
3. А.Н. Матвеев. Атомная физика. Учебн. Пособие для студентов вузов. - М.: Высш. шк., 1998. - 439 с.: ил. (стр. 332 - 381).
4. Д.В. Сивухин. Атомная и ядерная физика: Учебное пособие. В 2-х частях, ч.1 Атомная физика. - М.: Наука, Гл. ред. Физ. Мат. лит. 1986. - 416 с. ил. (стр. 347 - 349; 366 - 401).

«Світ - прекрасна книга, але не корисна для того, хто не вміє читати».

Карло Гольдоні

ПІСЛЯМОВА

- Ми з вами розглянули основні факти та ідеї атомної фізики. За визначенням атомна фізика вивчає будову електронних оболонок атомів, властивості атомів та їх сукупностей, пов'язаних з електронами, що входять до їх складу. Для того, щоб зрозуміти властивості електронів, та інших об'єктів мікросвіту що чітко спостерігаються в експериментальних дослідженнях, необхідно *використати нові фундаментальні квантово-механічні властивості та поняття, пов'язані з дуалізмом хвиля-частинка*. При цьому на відміну від класичної фізики, в якій кожна фізична величина характеризується її числовим значенням в певній точці простору і часу, в квантовій механіці **фізична величина характеризується** не її числовим значенням, а **динамічною змінною системи - оператором**, яким ця величина представляється. Власним значенням цього оператора можна зіставляти певні числа і вважати, що в цьому разі динамічна змінна системи (оператор) має певне числове значення. Виникає *квантова механіка* - теорія, котра за допомогою математичної дедукції¹ дозволяє передбачити нові ситуації, котрі можна перевірити експериментально. Результатами теорії є ймовірності того, що експериментально будуть отримані конкретні значення середнього значення динамічної змінної (оператора) після великої кількості вимірювань одного і того ж вектора станів (хвильової функції) системи. Таким чином, поведінка квантово-механічної системи носить ймовірний характер. *Поява ймовірності розподілу не є наслідком недостатньої інформації про систему, а є її властивістю, притаманною самими мікрофізичним об'єктам*. Ці поняття суперечать здоровому глуздові, що формується у людини під впливом безпосереднього спостереження за рухом макроскопічних тіл.
- Атомна фізика і квантова механіка сильно впливає на наукове і навіть загально - людське мислення і тому ще й досі продовжує бути генератором дискусій з питань про пізнання природи, просторо-часових співвідношень руху, причинно-наслідкових зв'язків. Проте її моделі не порушують просторо-часових співвідношень, розширюють причинно-наслідкові зв'язки, вносять ймовірності в

¹ Дедукція - один із способів дослідження, в якому знання відбувається від загального до окремого. При побудові дедуктивної теорії приймається сукупність вихідних положень (аксіом або гіпотез) і з них - шляхом використання правил логіки- виводиться все останнє знання.

елементарні акти. Атомна фізика і квантова механіка розкриває нові властивості світу, тобто сприяє його пізнанню. Саме в цьому і полягає її значення в формуванні світогляду, тому що загострюється і підкреслюється протиріччя між формами існування матерії у вигляді поля і корпускул, як протиріччя між неперервним і дискретним - однієї із болючих і вічних задач філософії. В фізичній реальності це протиріччя знімається квантовим об'єктом, взятим у діалектичній єдності його протилежностей. Квантові передбачення експериментальних результатів являють собою твердження, як мікрофізичні процеси проявляються в макрофізичних областях. Вони є слідами, відгуками макротіл (приладів) на мікрофізичні процеси в мікрофізичній області і являють собою єдине джерело відомостей і знань про ці мікрофізичні процеси. Проте попередні сліди мікрофізичних процесів не однозначно визначають наступних слідів. Вони визначають лише ймовірність їх появи. Дійсно знаючи повний набір хвильових функцій (вектор ψ), ми вважаємо цей стан детермінованим, тому що, знаючи $\psi(t)$, можна передбачити стани в будь-який момент часу. Тому *атомна фізика і квантова механіка дійсно порушила абсолютність лапласівського детермінізму*, притаманному класичній фізиці, але вона поглибила *атомістичну (редукційну)² систему природи осмислення об'єктів, поглибила принцип причинності.* Пізнання цього факту свідчить про можливість пізнання світу та розкритті його закономірностей.

- Атомізм був одним з великих надбань попередніх поколінь. Він не лише розширив наш світогляд, але й знайшов широке практичне застосування, підтвердивши старовинну мудрість: «Пока из знаний мудреца мир пользы не извлек, мудрец отличен от глупца всего на волосок.» (Зебунинисо 1639-1702). Проте атомна фізика і квантова механіка виявила його обмеженість. В класичній фізиці атомістичний підхід вивчення об'єктів здійснюється за допомогою послідовної редукції об'єкта на все більш прості підсистеми до тих пір, поки не проявляться дійсні складові об'єкта, наприклад, молекули, атома, елементарної частинки. В квантовій фізиці наявність властивостей, котрі характеризують систему в цілому, не дозволяють проводити послідовно процес редукції, і поняття істинної складової губить свій зміст. Навіть молекула не може бути повністю зрозумілою при розділенні її на окремі ядра і електрони.

² Редукціонізм - методологічний принцип, згідно якого вищі форми матерії можуть бути повністю розкриті з'ясовані на основі закономірностей, притаманних нижчим формам, тобто зведені до нижчих форм.

Таким чином в атомній фізиці на відміну від класичної фізики є такі властивості, які неможливо отримати, комбінуючи властивості підсистем.

- Надзвичайно важливим питанням є взаємодія між мікрооб'єктом макроприладом і спостерігачем. При вимірюванні динамічної змінної, наприклад, імпульсу \hat{p} в стані з хвильовими функціями $\Psi(x)$ відбувається перехід системи із цього стану в новий стан з певним значенням імпульсу p . Розкладемо $\Psi(x)$ в ряд по хвилям де Бройля $\psi_p(x)$

$$\psi(x) = \int C(p)\psi_p(x)dp = 1/\sqrt{2\pi\hbar} \int C(p)\exp\{ipx/\hbar\}$$

В цьому стані ймовірність вимірювання одного із власних значень p оператора \hat{p} легко інтерпретувати класично. Однак перехід із стану $\psi(x)$ в новий стан $\psi_p(x)$, що відбувається при вимірюванні динамічної змінної \hat{p} , з відповідними густинами ймовірностей

$|C(p)|^2$ виявляється недетермінованим. Він носить назву **редукції**

стану або редукції хвильової функції. Проблема редукції являє собою дуже складну концептуальну³ проблему квантової механіки. Ця проблема і зв'язані з нею ґносеологічні⁴ питання відносяться до самих суперечливих проблем. Редукція стану входить в квантову механіку як один із її постулатів. Тому розгляд редукції, як фізичного процесу лежить поза межами квантової механіки. Проте виключити її із розгляду неможливо. Ще й досі не вирішено питання, на якому етапі вимірювання виникає редукція станів, і чому і де в рівнянні Шрединґера для всієї системи, що складається з об'єкта, приладу і спостерігача, виникають якісь зміни і воно перестає бути справедливим під час редукції. Якщо згадати, що в квантовій механіці картина образу об'єкта будується не в геометричному просторі, а в просторі фізичних станів, то редукція з більш складного стану до більш простого здійснюється для простору фізичних станів, що призводить до появи незвідних підпросторів для все більш простих структур. Всередині підпростору структура виявляється більш простою і описує більш обмежену область.

- Ще й досі йде незатухаюча дискусія про можливість існування невідомих нам «схитрих параметрів». Як би ми не намагались знайти

³ Концепція - певний спосіб розуміння, трактовки будь-якого предмета, явища, процесу, основна точка зору на предмет, керівна ідея для їх систематичного освітлення.

⁴ ґносеологія - вчення про сутність, закономірностях і формах пізнання.

«скриті параметри» при пізнання мікрооб'єктів, атомна фізика і квантова механіка сприймалась об'єктивною реальною теорією, що дає змогу описувати, пояснювати та передбачати експериментальні факти, і котра, як і всі інші теорії, мала обмежену область застосування. На протязі всього XX сторіччя намагалися «похитнути» квантову механіку, але це ще нікому не вдалося.

- *«Невігласи зневажають науку, неосвічені люди захоплюються нею, тоді як мудреці користуються нею», - казав Фресис Бекон. Час є одним із найбільших новаторів, бо він володіє винятковим хистом переконання. Квантова механіка стимулювала розвиток квантової електродинаміки. Атом не може розглядатись без визначення процесів народження та знищення елементарних частинок, наприклад, без випромінювання та поглинання фотонів(квантова механіка дає можливість лише визначати ймовірності цих процесів). Самі рівні енергії в квантовій механіці розглядаються стійкими. Якщо додати до розгляду взаємодію між атомом і фотоном, то стійким залишається лише основний самий низький енергетичний рівень. «Польові» поправки до енергії і інших величин виявились малими, хоча і надзвичайно важливими для розуміння природи матерії. Незначні польові поправки допомогли за допомогою квантової механіки розібратись в проблемі атома - основного об'єкта атомної фізики і спрямувати зусилля на подальший розвиток квантової теорії матерії в широкому змісті слова, котра повинна описувати будь-який об'єкт або явище в межах існуючих можливостей вимірювання. Квантова механіка дійсно сильно вплинула на розвиток квантової теорії поля і сама отримала від цього подальші узагальнення і розвиток в квантовій теорії поля. Вона стала однією із основних частин загальної квантової теорії матерії.*
- Слід зауважити, що *розвиток квантової теорії матерії ще не завершений.* Проте ця теорія є і буде суттєвим надбанням людства на шляху пізнання світу, одним із велетенських досягнень людського розуму. Тут ще є широке поле для діяльності молодих талантів. Згадаємо слова видатного фізика Джозефа Томсона: «Поки наука буде існувати, буде існувати велика кількість проблем, і це виключає любую небезпеку настання коли-небудь епохи безробіття для фізиків».