

1. Атомні масштаби:

§ 1. Масштабы физических величин в ядерной физике

1. В ядерной физике в широком смысле этого термина изучаются явления, происходящие на очень малых расстояниях и при очень больших энергиях, приходящихся на одну частицу. Верхней границей расстояний, на которых происходят события, изучаемые ядерной физикой, является размер атома, т. е. примерно 10^{-8} см. Нижней границей энергий отдельных микрочастиц можно считать энергию связи электрона в атоме, т. е. примерно 10^{-10} — 10^{-11} эрг. В этом смысле ядерная физика является физикой субатомных явлений.

Для нижней границы расстояний и для верхней границы энергий на частицу до настоящего времени не установлено каких-либо естественных значений. Обе эти границы определяются возможностями экспериментальной техники и с ее развитием постепенно смещаются. Сейчас (конец 1978 г.) минимальные доступные измерению длины имеют порядок примерно 10^{-15} см, т. е. на семь порядков меньше размеров атома. Максимальная полученная человеком энергия на частицу составляет 0,8 эрг. Это, конечно, мало для макроскопического тела, но очень и очень много для одной элементарной частицы. Для сравнения укажем, что в спутнике, летящем со скоростью порядка 1 км/с, на один протон приходится энергия 10^{-14} эрг.

В космических лучах иногда удается зарегистрировать частицы с энергиями до 10^6 — 10^7 эрг. Здесь, однако, мы имеем дело не с контролируемым и планируемым опытом, как на ускорителе, а с наблюдаемым случайным природным явлением, причем зачастую довольно редким.

Мы видим, что ядерная физика в ее существующем виде охватывает огромные области масштабов — семь порядков по расстояниям и десять порядков по энергии.

2. Во всей области масштабов ядерной физики вещество встречается только в двух формах: в форме атомных ядер и в форме элементарных частиц. Как мы увидим ниже, это не мешает миру ядерной физики быть не менее интересным и многообразным, чем мир атомной физики, мир агрегатных состояний вещества и мир астрономических масштабов.

3. Рассмотрим немного подробнее шкалу расстояний и связанную с ней шкалу времен.

Начнем с единиц измерения. Основной единицей времени во всей физике, в том числе и в ядерной, является секунда. В ядерной технике часто используются очень малые доли секунды: микросекунда ($1 \text{ мкс} = 10^{-6} \text{ с}$) и наносекунда ($1 \text{ нс} = 10^{-9} \text{ с}$). Несколько больший разброс имеется в единицах длины. Рекомендованной в 1963 г. в качестве предпочтительной является международная

система единиц СИ, в которой длина измеряется в метрах. Но в подавляющем большинстве статей, монографий и учебных пособий по ядерной физике используется система СГС с единицей длины сантиметр. После некоторых раздумий мы решили следовать этой традиции, учитывая, что большинство физиков, с которыми мы обсуждали этот вопрос, считают неестественным приписывание вакууму в системе СИ диэлектрической и магнитной проницаемостей, отличных от единицы. Кроме сантиметра, в ядерной физике часто используется внесистемная единица — ферми:

$$1 \text{ ферми} = 10^{-13} \text{ см} = 10^{-15} \text{ м.}$$

Эта единица удобна тем, что она по порядку величины близка к размерам атомных ядер, подобно тому как применяемая в атомной физике внесистемная единица ангстрем ($1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}$) по порядку величины близка к размерам атомов.

На рис. 1.1 изображена в логарифмическом масштабе шкала различных характерных длин в ядерной физике. Расстояниям порядка 10^{-11} см соответствуют процессы взаимодействия γ -квантов с электронами и их двойниками — позитронами (см. гл. VII, § 6, а также гл. VIII, § 4). Например, такие расстояния характерны для комптон-эффекта — рассеяния γ -квантов на электронах. Между 10^{-12} и 10^{-13} см располагаются радиусы атомных ядер. Размеры примерно 10^{-13} см имеют протоны и нейтроны — частицы, из которых составлены атомные ядра. Такого же порядка размеры имеет и большинство других элементарных частиц (пионы, каоны, гипероны, ...). Этим же расстоянием определяется радиус действия сил между протонами, нейтронами и большинством других элементарных частиц. Поэтому длина 1 ферми $= 10^{-13} \text{ см}$ является самым характерным расстоянием для всей ядерной физики. Отметим, что не все элементарные частицы имеют размеры порядка 10^{-13} см . Радиусы электронов и некоторых других частиц столь малы, что до сих пор не поддаются наблюдению.

Как мы увидим ниже в § 3, для исследования структуры вещества на очень малых расстояниях нужны частицы очень высоких энергий. Обстреливая протоны и нейтроны пучками частиц очень высоких энергий, удалось получить некоторые сведения о структуре протонов и нейтронов до расстояний, приближающихся к 10^{-15} см . О том, как устроен мир на меньших расстояниях, сейчас опытных данных нет.

Со шкалой расстояний тесно связана шкала времен. Важнейшим масштабным понятием в ядерной физике является *характерное время*, или, что то же самое, *время пролета*. Так называют время,

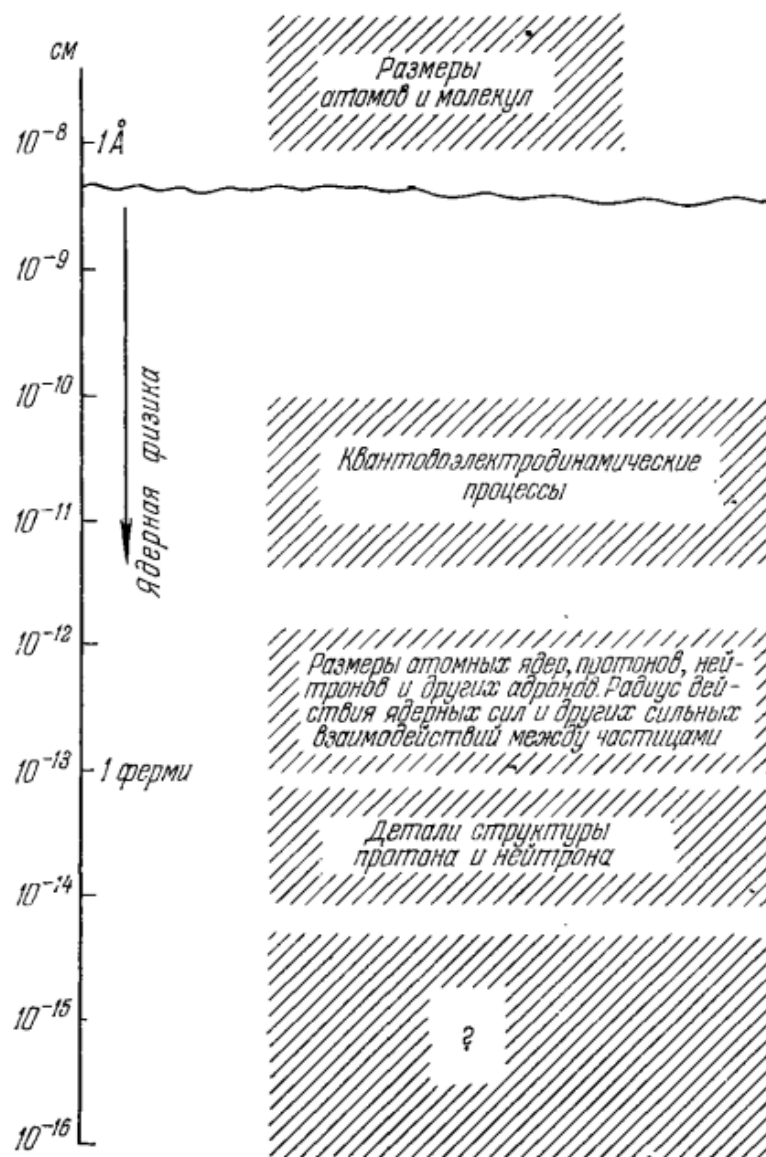


Рис. 1.1. Шкала расстояний в ядерной физике.

необходимое для пролета частицы определенной энергии сквозь другую микрочастицу. Например, радиус R ядра имеет порядок $5 \cdot 10^{-13}$ см, а скорости v протонов и нейтронов в нем составляют примерно 10^9 см/с (1/30 скорости света). Отсюда для ядерного времени пролета получается значение

$$\tau_{\text{ядерн}} = \frac{R}{v} = 5 \cdot 10^{-22} \text{ с.} \quad (1.1)$$

Поэтому для атомного ядра большими являются времена $t \gg 10^{-22}$ с и малыми $t < 10^{-22}$ с. Мы не раз будем пользоваться ядерным временем пролета в гл. II и IV.

При очень высоких энергиях скорости частиц приближаются к предельно возможной $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с, т. е. скорости света в вакууме. Поэтому для большинства элементарных частиц, радиусы

которых имеют порядок 10^{-13} см, время пролета равно

$$\tau_{\text{элем}} = 3 \cdot 10^{-24} \text{ с.} \quad (1.2)$$

Время $\tau_{\text{элем}}$ определяет естественный масштаб времени в большинстве процессов физики элементарных частиц. Например, нейтральный пион π^0 , распадающийся через 10^{-16} с после образования, следует считать очень долго живущей частицей с точки зрения масштабов времени в физике элементарных частиц.

Непосредственно радиотехническими методами измеряются времена до 10^{-9} с (в отдельных случаях до 10^{-11} с). Пользуясь соотношением неопределенностей время-энергия (см. § 3, п. 3, а также гл. IV, § 5), можно косвенно измерять и значительно меньшие времена вплоть до $\tau_{\text{ядерн}}$ и $\tau_{\text{элем}}$. Физикам-ядерщикам нередко приходится иметь дело с макроскопическими и даже астрономическими временами. Элементарная частица нейтрон в свободном состоянии «живет» 10^3 с небольшим секунд, а ядро урана претерпевает ядерный распад, лишь прожив в среднем $5 \cdot 10^9$ лет.

4. Перейдем теперь к шкалам энергий и масс.

Для энергии во всей ядерной физике используется только одна, причем внесистемная, единица — электронвольт (эВ):

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Энергии порядка 1 эВ характерны для атомной физики, а для ядерной слишком малы. Поэтому используются производные единицы: килоэлектронвольт ($1 \text{ кэВ} = 10^3 \text{ эВ}$), мегаэлектронвольт ($1 \text{ МэВ} = 10^6 \text{ эВ}$), гигаэлектронвольт ($1 \text{ ГэВ} = 10^9 \text{ эВ}$) и тераэлектронвольт ($1 \text{ ТэВ} = 10^{12} \text{ эВ}$).

Для атомных ядер наиболее характерны энергии порядка 1 МэВ. Например, энергия в несколько мегаэлектронвольт (около десяти) обычно нужна для того, чтобы вырвать из ядра один протон или нейтрон. В отдельных случаях в ядерной физике приходится иметь дело с более низкими энергиями. Так, вылетающие из ядра γ -кванты часто имеют энергии порядка сотни и даже десятка кэВ, а иногда и ниже. При энергиях столкновения выше 1 МэВ становится возможным рождение электронов (в паре с позитронами). При энергиях столкновения до 150 МэВ происходит энергичное разрушение атомных ядер, но составляющие их элементарные частицы остаются неизменными. При энергиях столкновения выше 150 МэВ начинается рождение новых частиц, сначала сравнительно легких (пионы), а затем все более и более тяжелых.

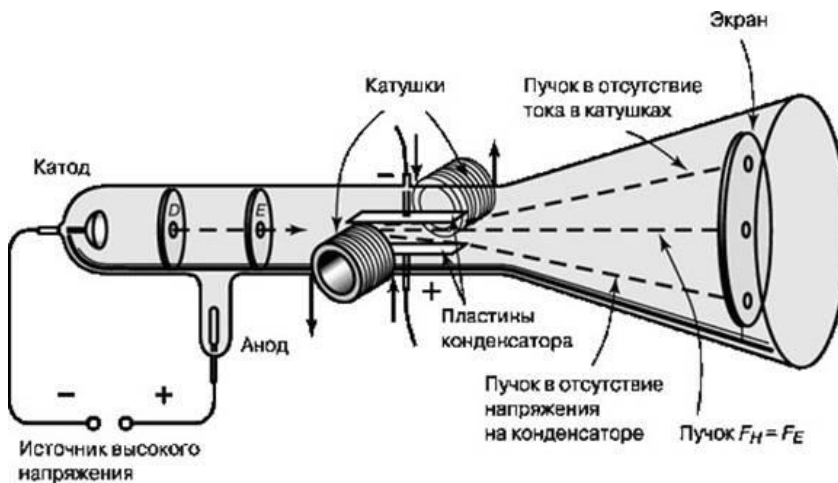
Массы атомных ядер и элементарных частиц варьируются в следующих пределах. Известны ядра с массами от $2 \cdot 10^{-24}$ до $5 \cdot 10^{-22}$ г. Известны элементарные частицы с массами от 10^{-27} г (электрон) до примерно $1,7 \cdot 10^{-23}$ г (резонанс в системе $e^+ - e^-$ при энергии 9,6 ГэВ). Кроме того, существуют частицы (γ -квант и, по-видимому, нейтрино), массы которых точно равны нулю. Что такое частицы нулевой массы, будет объяснено ниже в § 2, п. 6.

В качестве единицы массы для ядер часто используется атомная единица массы (а. е. м.), определение которой мы дадим в гл. II, § 3. Массы элементарных частиц часто измеряются в энергетических единицах, о чем мы скажем в § 2, п. 2.

2. Початкові експерименти з об'єктами атомного масштабу:

Експеримент Дж. Томсона:

Опыт Томсона заключался в изучении пучков катодных лучей, проходящих через систему параллельных металлических пластин, создававших электрическое поле и систем катушек, создававших магнитное поле. Обнаружено, что лучи отклонялись при действии отдельно обоих полей, а при определенном соотношении между ними пучки не изменяли прямой траектории. Это соотношение полей зависело от скорости частиц. Проведя ряд измерений, Томсон выяснил, что скорость движения частиц гораздо ниже скорости света — таким образом было показано, что частицы должны обладать массой. Далее было выдвинуто предположение о наличии этих частиц в атомах и предложена модель атома, впоследствии развитая в опытах Резерфорда.



Дослід Мілікена:

В пространство между двумя пластинами под напряжением (в конденсатор) Милликен вводил мельчайшие заряженные капли масла, которые могли находиться в неподвижном состоянии в определённом электрическом поле. Равновесие наступало при условии $F_r = eE$, где F_r — результирующая сил тяжести и силы Архимеда;

$$F_r = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g, \text{ где в свою очередь:}$$

ρ — плотность капли масла;

r — её радиус в предположении, что капля сферична;

ρ_0 — плотность воздуха.

Из указанных формул можно, зная r и E , найти e .

Для определения радиуса капли измерялась скорость v_0 равномерного падения капельки в отсутствие поля, так как равномерное движение устанавливается тогда, когда сила тяжести $F_w = mg$ уравнивается силой сопротивления воздуха

$F_{res} = 6\pi\eta r v_0$, где η — вязкость воздуха. Отсюда получим:

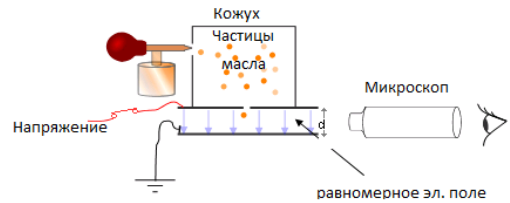
$$r = \frac{3\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{\eta v_0}{(\rho - \rho_0)g}}.$$

Зафиксировать неподвижность капли было сложно в то время, поэтому вместо поля, удовлетворяющего условию $F_r = eE$ использовалось поле, под воздействием которого капля начинала двигаться с небольшой скоростью вверх. Очевидно, что если скорость подъёма равна v , то

$$F_r + F_{res} = eE \Leftrightarrow \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g + 6\pi\eta r v = eE, \text{ откуда}$$

$$e = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{3E} \left(1 + \frac{9}{2r^2(\rho - \rho_0)g} \eta v\right), \text{ или, подставляя ранее найденный радиус капли } r: e = 9\sqrt{2}\pi \frac{1}{E} \sqrt{\frac{\eta^3 v_0^3}{(\rho - \rho_0)g}} \left(1 + \frac{v}{v_0}\right).$$

В ходе опыта получен важный факт: все величины, которые получались у Милликена, оказывались кратными одной и той же величине. Таким образом было экспериментально показано, что заряд — дискретная величина.



3. Експерименти Дж. Томсона (відкриття електрона):

Протягом усієї другої половини XIX століття фізики активно вивчали феномен катодних променів. Найпростіший апарат, в якому вони спостерігалися, представляв собою герметичну скляну трубку, заповнену розрідженим газом, в яку з двох сторін було упаяні по електроду: з одного боку катод, підключався до негативного полюса електричної батареї; з іншого - анод, підключався до позитивного полюса. При подачі на катодно-анодний пару високої напруги розріджений газ в трубці починав світитися, причому при низьких напругах світіння спостерігалось лише в області катода, а при підвищенні напруги - всередині всієї трубки; однак при відкачуванні газу з трубки, починаючи з якогось моменту, світіння зникало в області катода, зберігаючись біля анода. Це світіння вчені і приписали катодних променів. До кінця 1880-х років дискусія про природу катодних променів прийняла гострий полемічний характер. Переважна більшість видатних учених німецької школи дотримувалося думки, що катодні промені являють собою, подібно до світла, хвильові збурення невидимого ефіру. В Англії ж дотримувалися думки, що катодні промені складаються з іонізованих молекул або атомів самого газу. У кожній сторони були вагомні докази на користь своєї гіпотези. Прихильники молекулярної гіпотези справедливо вказували на той факт, що катодні промені відхиляються під впливом магнітного поля, в той час як на світлові промені магнітне поле ніяк не впливає. Отже, вони складаються із заряджених частинок. З іншого боку, прихильники корпускулярної гіпотези ніяк не могли пояснити ряду явищ, зокрема виявленого в 1892 році ефекту практично безперешкодного проходження катодних променів через тонку алюмінієву фольгу. Нарешті в 1897 році молодий англійський фізик Дж. Томсон поклав край цим суперечкам раз і назавжди, а заодно прославився у віках як відкривач електрона. У своєму досвіді Томсон використовував вдосконалену катодно-променеву трубку, конструкція якої була доповнена електричними котушками, які створювали (згідно із законом Ампера) всередині трубки магнітне поле, і набором паралельних електричних конденсаторних пластин, які створювали всередині трубки електричне поле. Завдяки цьому з'явилася можливість досліджувати поведінку катодних променів під впливом і

магнітного та електричного поля. Використовуючи трубку нової конструкції, Томсон послідовно показав, що: (1) катодні промені відхиляються в магнітному полі у відсутність електричного; (2) катодні промені відхиляються в електричному полі у відсутність магнітного; і (3) при одночасній дії електричного і магнітного полів збалансованої інтенсивності, орієнтованих у напрямках, що викликають окремо відхилення в протилежні сторони, катодні промені поширюються прямолінійно, тобто дія двох полів взаємно врівноважується. Томсон з'ясував, що співвідношення між електричним і магнітним полями, при якому їх дію врівноважується, залежить від швидкості, з якою рухаються частинки. Провівши ряд вимірювань, Томсон зміг визначити швидкість руху катодних променів. Виявилось, що вони рухаються значно повільніше швидкості світла, з чого випливало, що катодні промені можуть бути лише частками, оскільки будь-яке електромагнітне випромінювання, включаючи сам світло, що поширюється зі швидкістю світла (див. Спектр електромагнітного випромінювання). Ці невідомі частки. Томсон назвав «корпускулами», але незабаром вони стали називатися «електронами».

4. Досліди Мілікена:

Мілікен спостерігав за маленькими краплинами в електричному полі плоского конденсатора.

Краплина падає і встановлюється рівновага сил, коли сила земного тяжіння врівноважувалась силою

в'язкості та силою Архімеда.

$$F_g - F_A = F_S(V_g) \quad \text{при } E = 0, \quad (2.10)$$

$$F_g - F_A = F_S(V_E) + q_k E \quad \text{при } E \neq 0. \quad (2.10^*)$$

Під дією ультрафіолетового світла масляні краплини емітують фотоелектрони (втрачають від'ємні заряди) і стають позитивно зарядженими. На заряджені каплини починає діяти електричне поле конденсатора з напруженістю E .

Після підстановки в (2.10) і (2.10*) виразів для діючих сил, із цих двох рівнянь можна знайти заряд краплинки q_k

$$q_k = \frac{18\pi\eta}{E} \left(\frac{\eta v_g}{2g(\rho - \rho_p)} \right)^{1/2} (v_g - v_E). \quad (2.11)$$

$$q_k - q'_k = \frac{18\pi\eta}{E} \sqrt{\frac{\eta v_g}{2g(\rho - \rho_p)}} (v_{E,q_k} - v_{E,q'_k}). \quad (2.11^*)$$

Таким чином, в цих дослідах вдалося виміряти найменший від'ємний заряд речовини, його приписали зарядові електрона.

В пространство между двумя пластинами под напряжением (в конденсатор) Милликен вводил мельчайшие заряженные капли масла, которые могли находиться в неподвижном состоянии в определённом электрическом поле. Равновесие наступало при условии $F_r = eE$, где F_r — результирующая сил тяжести и силы Архимеда;

$$F_r = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g, \text{ где в свою очередь:}$$

ρ — плотность капли масла;

r — её радиус в предположении, что капля сферична;

ρ_0 — плотность воздуха.

Из указанных формул можно, зная r и E , найти e .

Для определения радиуса капли измерялась скорость v_0 равномерного падения капельки в отсутствие поля, так как равномерное движение устанавливается тогда, когда сила тяжести $F_w = mg$ уравновешивается силой сопротивления воздуха

$$F_{res} = 6\pi\eta r v_0, \text{ где } \eta — \text{вязкость воздуха. Отсюда получим:}$$

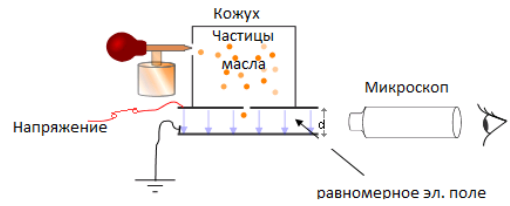
$$r = \frac{3\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{\eta v_0}{(\rho - \rho_0)g}}.$$

Зафиксировать неподвижность капли было сложно в то время, поэтому вместо поля, удовлетворяющего условию $F_r = eE$ использовалось поле, под воздействием которого капля начинала двигаться с небольшой скоростью вверх. Очевидно, что если скорость подъёма равна v , то

$$F_r + F_{res} = eE \Leftrightarrow \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g + 6\pi\eta r v = eE, \text{ откуда}$$

$$e = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_0)g}{3E} \left(1 + \frac{9}{2r^2} \frac{\eta v}{(\rho - \rho_0)g}\right), \text{ или, подставляя ранее найденный радиус капли } r: e = 9\sqrt{2}\pi \frac{1}{E} \sqrt{\frac{\eta^3 v_0^3}{(\rho - \rho_0)g}} \left(1 + \frac{v}{v_0}\right).$$

В ходе опыта получен важный факт: все величины, которые получались у Милликена, оказывались кратными одной и той же величине. Таким образом было экспериментально показано, что заряд — дискретная величина.



5. Момент імпульсу світлової хвилі:

Электрическое поле циркулярно поляризованной электромагнитной волны вызывает вращательное движение заряженных частиц. Отсюда следует, что поляризованная по кругу электромагнитная волна обладает моментом импульса. Для его определения представим себе точечный заряд, который может совершать колебания в любом направлении в плоскости XY. Смещение заряда по оси X будет вызываться колебаниями компоненты E_x электрического поля волны, а смещение по оси Y — колебаниями компоненты E_y . Колебания заряда вдоль указанных осей являются вынужденными колебаниями, поэтому эти колебания будут иметь ту же частоту ω , что и колебания компонент поля, но сдвинуты относительно этих колебаний по фазе на величину φ .

Запишем формулы колебаний компонент поля и вызываемые ими колебания заряда при левой и правой круговых поляризациях электромагнитной волны:

$$E_x = E_0 \cos \omega t, \quad x = A \cos(\omega t + \varphi);$$

$$E_y = E_0 \sin \omega t, \quad y = A \sin(\omega t + \varphi) -$$

(1,37)

для правой круговой поляризации и

$$E_x = E_0 \cos \omega t, \quad x = A \cos(\omega t + \varphi);$$

$$E_y = -E_0 \sin \omega t, \quad y = -A \sin(\omega t + \varphi) -$$

для левой круговой поляризации. Рассмотрим сначала случай правой круговой поляризации. Вызываемый такой волной момент сил, действующий на заряд q , будет направлен вдоль положительного направления оси Z . Величина его

$$M_z = xF_y - yF_x = q(xE_y - yE_x).$$

Элементарное приращение момента импульса, вызванного таким моментом сил

$$dL_q = M dt = q(xE_y - yE_x) dt. \quad (1,38)$$

Элементарная работа, совершаемая силами электрического поля волны над зарядом,

$$dA = (F \times v) dt = q(\dot{x}E_x + \dot{y}E_y) dt \quad (1,39)$$

Подставляя формулы (1.37) в соотношения (1.38) и (1.39) и сравнивая полученные

$$\delta A = \omega dL_q.$$

выражения, будем иметь В соответствии с законом сохранения момента импульса, увеличение импульса заряженной частицы при взаимодействии ее со световой волной может быть вызвано только соответствующей убылью момента

$$dL = -dL_q$$

импульса световой волны. Следовательно, . Учтя также, что

$$\delta A = -dW$$

– убыли энергии световой волны,

$$dL = dW / \omega.$$

получим

$$L = W / \omega.$$

Интегрируя, находим

В случае волны с левой круговой

$$L = -W / \omega.$$

поляризацией можно получить

Таким образом, момент импульса

$$L = \pm W / \omega,$$

циркулярно поляризованной световой волны где знак плюс относится к правой поляризации, а минус – к левой (момент импульса лево циркулярно поляризованной световой волны направлен противоположно скорости ее распространения, т.е. вдоль отрицательного направления оси Z). Как видим, момент

импульса световой волны, так же как и ее импульс, определяется переносимой ею энергией.

6. Імпульс світлової хвилі:

Порція світлового випромінювання – квант світла – має корпускулярні властивості та може розглядатися як елементарна частинка - фотоном. Фотони є носіями властивостей електромагнітного поля. Чим вища частота випромінювання, тим сильніше проявляються корпускулярні (квантові) властивості світла. Світлові частинки - фотони - мають енергію:

$\varepsilon = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}$, де h - постійна Планка, ν - частота світлової хвилі, λ - її довжина, c - швидкість світла.

Фотон завжди рухається із швидкістю світла, і немає ніякої системи відліку, відносно якої б він знаходився в стані спокою, тому фотон не має маси спокою ($m_0=0$).

Маса фотона залежить від довжини хвилі електромагнітного

випромінювання: $m = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{h}{c\lambda}$

Звідки імпульс фотона: $p = mc = \frac{h}{\lambda}$

Те, що фотон має імпульс, експериментально підтверджується відкриттям світлового тиску.

Якщо світло є монохроматичним, то всі фотони мають однакові енергію, масу і імпульс.

7. Випромінювання абсолютно чорного тіла:

Чорним тілом називають темний об'єкт, який має ідеальні властивості теплового випромінювання. Абсолютно чорним тілом є тіло, яке поглинає будь-яке зовнішнє світло і натомість не випромінює ніякого світла. За кімнатної температури такий об'єкт виглядатиме абсолютно чорним (звідси і термін чорне тіло). Але, якщо розігріти чорне тіло до високої температури, воно почне випромінювати у тепловому діапазоні. Загалом кажучи, всі об'єкти випромінюють у тепловому діапазоні (доти, доки їх температура вища за абсолютний нуль або -273,15 градусів Цельсія), але жоден з об'єктів не випромінює ідеально; кожен об'єкт краще випромінює або поглинає хвилі світла певної довжини. Ця нерівномірність випромінювання ускладнює вивчення взаємодії світла, тепла і речовини у звичайних об'єктах. На щастя, можна побудувати майже ідеальне чорне тіло. Зробимо скриньку з матеріалу, який добре проводить тепло, такого як метал. Ця скринька має бути повністю закритою з усіх боків, так, щоб всередину не потрапляло жодне світло ззовні. Тепер зробимо десь у скриньці маленьку дірочку. Випромінювання з цієї дірочки майже ідеально відтворює властивості випромінювання абсолютно чорного тіла для температури повітря всередині скриньки. На початку двадцятого сторіччя вченні, зокрема Лорд Релей та Макс Планк, вивчали випромінювання чорного тіла за допомогою такого пристрою. Після значного об'єму досліджень Планку вдалося емпірично описати інтенсивність світла, яке випромінювало чорне тіло, як функцію довжини хвилі цього світла. Подальші дослідження надали йому змогу описати зміну цієї функції залежно від зміни

температури. Роботи Планка з вивчення випромінювання чорного тіла лягли, поряд з іншими дослідженнями з фізики, в основу чудового наукового відкриття — квантової механіки, але, на жаль, тут ми не можемо зупинитися на цьому питанні. Відкриття Планка та інших вчених полягало в тому, що зі зростанням температури чорного тіла зростає інтенсивність світлового випромінювання, а довжина хвилі максимуму випромінювання зміщується у напрямку блакитного кольору спектра (див. Рисунок 1).

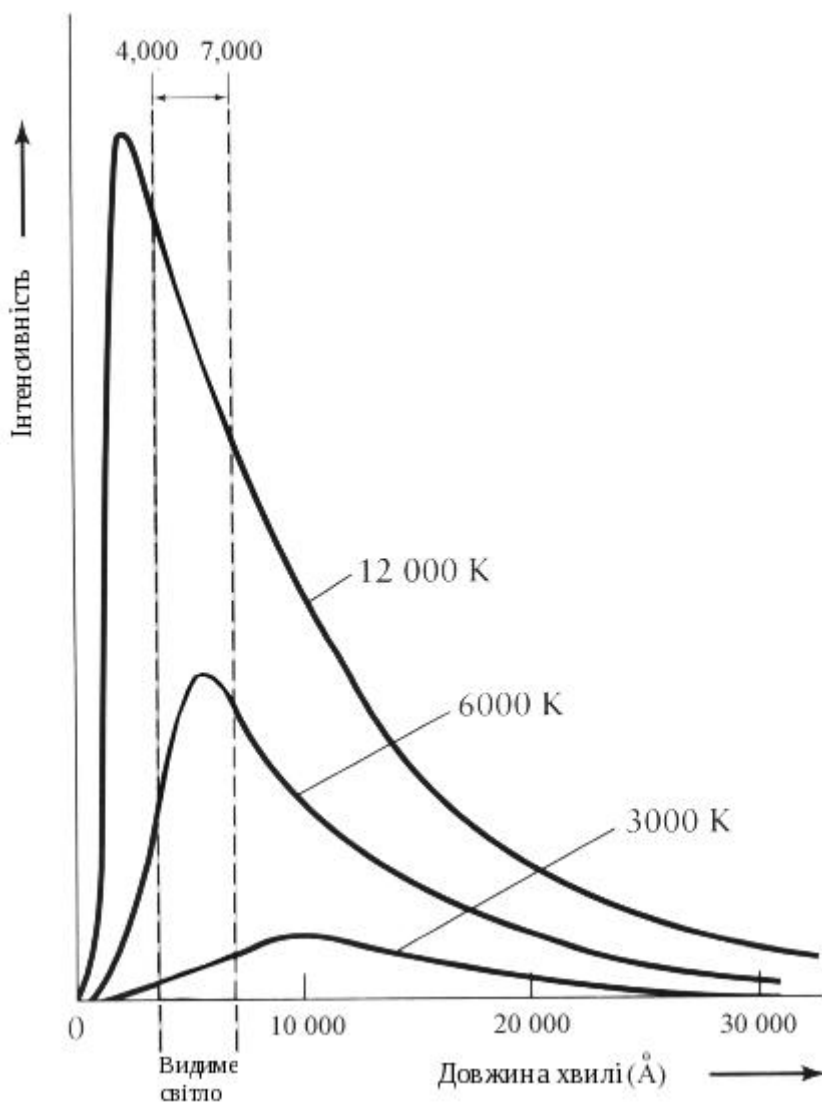


Рис.1

Наприклад, шматок заліза стає жовто-червоним, якщо його нагріти до високої температури, якщо ж продовжити нагрівання, його колір зміщуватиметься за спектром у бік блакитного і білого кольорів. У 1893 році німецький фізик Вільгельм Він визначив взаємозв'язок між температурою чорного тіла і довжиною хвилі максимуму випромінювання у вигляді такого рівняння: $\lambda_{max} \cdot T = 0,29 \text{ см} \cdot \text{K}$,

де T — це температура у градусах Кельвіна. Закон Віна (також відомий як закон зміщення Віна) говорить про те, що довжина хвилі максимально випромінювання зворотно пропорційна до температури тіла. Це можна обґрунтувати і з логічних міркувань: чим коротші хвилі (вища частота) світла, тим вища енергія фотонів, які може випромінювати

об'єкт з високою температурою. Наприклад, середня температура поверхні Сонця — 5800

K, отже, довжина хвиль максимуму випромінювання має бути: $\lambda_{max} = \frac{0,29 \text{ см}}{5800} = 500 \text{ нм}$.

Така довжина хвиль припадає на зелений діапазон спектра видимого світла, але речовина Сонця випромінює і інші фотони з довшою і коротшою довжиною хвилі, тому людське око сприймає колір Сонця як жовто-білий. У 1879 році австрійський фізик Стефан Йозеф Стефан показав, що світність, L , чорного тіла пропорційна до четвертого степеня його температури T .

$L = A \cdot \alpha \cdot T^4$, де A — площа поверхні, α — коефіцієнт пропорційності, а T — температура у градусах Кельвіна. Це означає, що якщо вдвічі збільшити температуру (наприклад, з 1000 °K до 2000 °K), загальна енергія, яку випромінюватиме чорне тіло збільшиться у 24 або 16 разів.

П'ятьма роками згодом австрійський фізик Людвіг Больцман вивів це саме рівняння, яке ми тепер знаємо під назвою закону Стефана-Больцмана. Якщо вважати зірку сферою з радіусом R , тоді світність такої зірки можна обчислити за формулою $L = 4\pi R^2 \cdot \alpha \cdot T^4$, де R — це радіус зірки у сантиметрах, а α — стала Стефана-Больцмана, яка має значення:

$$\alpha = 5,670 \cdot 10^{-5} \frac{\text{єрг}}{\text{с} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{K}^{-4}}.$$

8. Фотоефект:

-це явище поглинання фотона зв'язним електроном, коли енергія фотона перевищує потенціал іонізації, із наступним переходом електрона до стану із неперервним спектром.

Першим фотоефект спостерігав ще в XIX ст. Г. Герц, коли експериментально перевіряв теорію Максвелла. Але його послідовне дослідження було проведено О. Столетовим наприкінці XIX ст. і після теоретичного пояснення ефекту А. Ейнштейном (1905).

Відповідна формула є другою (після формули Планка), в якій застосовано принцип нової-

квантової фізики, $\hbar\omega = A_{вих} + E_K$, (1)

де $\hbar\omega$ — енергія фотона, який поглинається; $A_{вих}$ — робота виходу електрона із речовини; E_K — максимальна (без внутрішніх втрат) кінетична енергія вільного фотоелектрона.

У загальному випадку (релятивістському), коли енергія фотона кінетична енергія електрона, який виникає внаслідок іонізації,

$$\hbar\omega \gg 10 \text{ кеВ.}$$

$$E_K = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - (v^2/c^2)}} - 1 \right] \quad (v - \text{швидкість електрона}). \quad (2)$$

Із (1), (2) неважко одержати граничні наближення. «Червона» границя фотоефекту λ^{\max} визначається для електронів, в яких кінетична енергія $E_K = 0$. Отже,

$$\lambda^{\max} = hc / A_{\text{вих}}.$$

9. Фотон в гравітаційному полі:

§ 7. Фотоны в гравитационном поле

1. Рассмотрим с квантовой точки зрения изменение частоты света и искривление светового луча в гравитационном поле. Первый эффект уже рассматривался классически в т. I (§ 72) и в т. IV (§ 109) на основе принципа эквивалентности поля тяготения и ускоренного движения. Полученные там результаты выводятся здесь из закона сохранения энергии с использованием связи между энергией и частотой фотона: $\mathcal{E} = \hbar\omega$.

Согласно теории относительности всякая энергия обладает массой, причем инертная и гравитационная массы равны между собой. Применим это положение к ограниченному пучку света с энергией \mathcal{E} , распространяющемуся в постоянном гравитационном поле. Гравитационный потенциал поля $\varphi(\mathbf{r})$ может меняться в пространстве. Поскольку свет обладает гравитационной массой $m = \mathcal{E}/c^2$, гравитационное поле над ним совершает работу. Если свет переходит из точки с гравитационным потенциалом φ в точку с гравитационным потенциалом $\varphi + d\varphi$, то энергия света получает приращение

$$d\mathcal{E} = -Gm d\varphi = -G \frac{\mathcal{E}}{c^2} d\varphi,$$

где G — гравитационная постоянная. Интегрируя это уравнение между точками 1 и 2, получим

$$\ln \frac{\mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_1} = \frac{G}{c^2} (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (7.1)$$

Это соотношение имеет общий характер и не содержит никаких квантовых предположений. Оно в равной мере справедливо и в классической, и в квантовой физике. Но получить из него соотношение для частот возможно лишь с использованием зависимости между энергией и частотой, которая дается в квантовой теории. В самом деле, допустим, что световой пучок состоит всего из одного фотона частоты ω . В этом случае $\mathcal{E} = \hbar\omega$ и соотношение (7.1) переходит в

$$\ln \frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{G}{c^2} (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (7.2)$$

Постоянная Планка выпала из окончательного результата. Результат не зависит от ее численного значения. Так и должно быть во всех случаях, если окончательный результат совпадает с классическим.

Первоначально соотношение (7.2) было проверено астрономически — по смещению спектральных линий в поле тяготения звезд. Открытие эффекта Мёссбауэра (р. 1929) позволил Паунду (р. 1919) и Ребке в 1960 г. проверить его в земных условиях. В их опытах было измерено изменение частоты света при прохождении в поле тяжести Земли всего 19,6 м по вертикали. Этот вопрос будет разобран в ядерной физике.

2. Искривление светового луча в поле тяготения также может быть разобрано на основе принципа эквивалентности без привлечения квантовых представлений. Впервые вопрос был поставлен и решен именно таким путем Эйнштейном в 1911 г., еще до создания общей теории относительности. Впрочем, *полное решение вопроса может быть дано только в рамках общей теории относительности*. Решение, приводимое ниже, дает правильный результат лишь с точностью до числового множителя. Оно по существу классическое, хотя по форме выглядит как квантовое.

Предположим, что фотон пролетает мимо Солнца или другого массивного небесного тела массы M . Если бы не было поля тяготения, то он двигался бы прямолинейно. Фотон обладает инертной массой, которую мы обозначим через m (разумеется, речь идет о релятивистской массе, так как масса покоя фотона равна нулю). По принципу эквивалентности инертная масса всегда равна массе гравитационной. Поэтому фотон будет подвергаться воздействию силы тяготения GMm/R^2 , направленной к центру Солнца (R — расстояние от центра Солнца). Влияние касательной составляющей этой силы было выяснено в преды-

дущем пункте — она вызывает изменение частоты световой волны. Нормальная составляющая искривляет траекторию фотона, т. е. световой луч. Поэтому при прохождении мимо Солнца световой луч должен отклоняться к его центру.

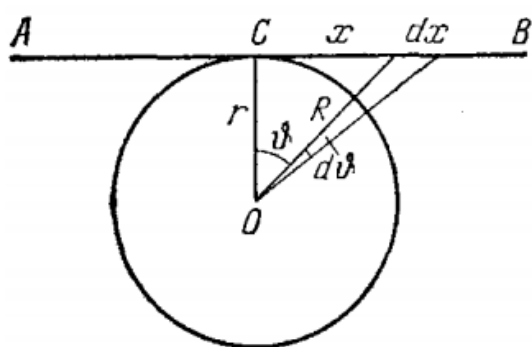


Рис. 13

Вычислим угол отклонения светового луча. В отсутствие поля тяготения луч был бы прямой линией AB (рис. 13). Будем считать, что в поле тяготения он мало отличается от AB . Задача сводится к вычислению

импульса $\int F_n dt$ нормальной силы F_n , действующей на фотон, за

все время движения. Интеграл должен быть вычислен вдоль *истинной траектории* фотона. Но в рассматриваемом случае можно применить *метод возмущений*, заменив при вычислении интеграла истинную траекторию невозмущенной прямолинейной траекторией AB фотона. Допустим, что невозмущенный луч касается края Солнца. Тогда, как видно из рис. 13,

$$F_n = G \frac{Mm}{R^2} \cos \vartheta = G \frac{Mm}{r^2} \cos^3 \vartheta,$$

$$x = r \operatorname{tg} \vartheta, \quad dx = \frac{r}{\cos^2 \vartheta} d\vartheta,$$

где r — радиус Солнца. Следовательно,

$$\int F_n dt = \int F_n \frac{dx}{c} = \frac{GMm}{cr} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos \vartheta d\vartheta = \frac{2GMm}{cr}.$$

Этот импульс нормальной силы должен быть равен изменению количества движения фотона. В рассматриваемом приближении количество движения фотона меняется только по направлению, но не по величине. Его изменение равно $m c \varphi$, где φ — угол поворота светового луча. Приравняв оба выражения, получим

$$\varphi = 2GM/c^2 r.$$

Общая теория относительности приводит к вдвое большему результату:

$$\Phi = 4GM/c^2 r. \quad (7.3)$$

Для Солнца эта величина равна $\Phi = 1,75''$, что согласуется с экспериментом.

10. Обернутый эффект Комптона:

Эффектом, обратным эффекту Комптона, является увеличение частоты света, что наблюдается при рассеянии на релятивистских электронах, которые имеют энергию выше, чем энергия фотонов. То есть в процессе такой взаимодействия происходит передача энергии от электрона фотону.

Энергия рассеянных фотонов определяется выражением: $\epsilon_1 = \frac{4}{3} \epsilon_0 \frac{K}{m_e c^2}$, где ϵ_1 и ϵ_0 — энергия рассеянного и падающего фотонов соответственно, K — кинетическая энергия электрона. Обратный эффект Комптона наблюдается за рентгеновское излучение галактических источников, рентгеновскую компоненту реликтового фонового излучения (эффект Сюняева — Зельдовича), трансформацию плазменных волн в высокочастотные электромагнитные волны.

11. Эффект Комптона:

У первого приближения свободный электрон не может поглотить и излучить фотон. Однако во втором приближении (за счет взаимодействия), когда в процессе участвуют по

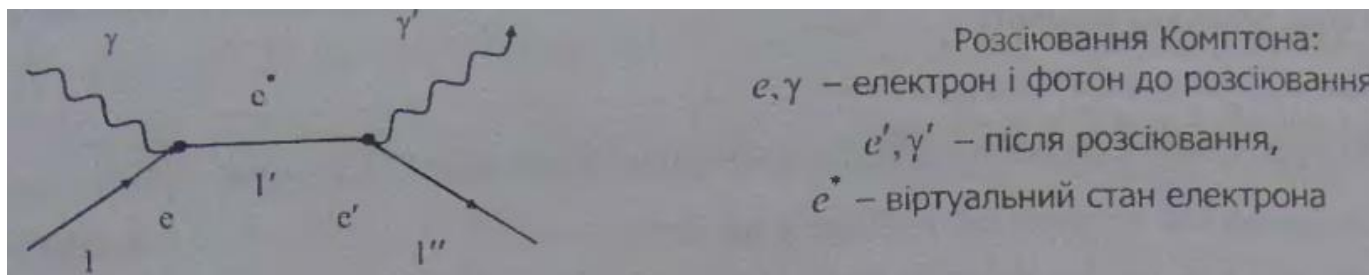
два фотонних та електронних стани, розсіювання має місце й називається комптонівським. Відповідні експериментальні дослідження першим виконав А. Комптон (1922), а кінематичну квантову теорію цього ефекту запропонував П. Дебай (1923). Її зміст полягає в описі процесу розсіювання як пружного зіткнення частинок – фотона та електрона. Для

пояснення цього явища довелося крім того, що фотон має енергію $E = \hbar\omega$,

передбачити, що він як і «звичайна» частинка має імпульс $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, де \vec{k} – хвильовий вектор. Остання формула є нічим іншим як формулою де Бройля. Вона

пов'язує між собою хвильові \vec{k} і корпускулярні \vec{p} властивості частинок. У цьому й полягає принципова значимість результатів А. Комптона для встановлення нової-квантової фізики.

Процес розсіювання як квантовий можна уявити за допомогою діаграми Р. Фейнмана.



Два вузли в діаграмі відповідають процесам взаємодії другого порядку. Послідовну теорію комптонівського розсіювання, зокрема знаходження перерізу розсіювання, можна побудувати методами квантової електродинаміки. Проте у граничному випадку, коли

$$E_\gamma \ll m_e c^2,$$

Формула перерізу переходить до відомої формули перерізу класичного томсонівського розсіювання

$$\sigma_\tau = \frac{8}{3} \pi r_e^2 = 6,65 \cdot 10^{-29} \text{ м}^2,$$

де

$$r_e = e^2 / m_e c^2 = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ м} -$$

класичний радіус електрона.

Формула Комптона для зсуву довжини хвилі $\Delta\lambda$ розсіюваного фотона

$$\Delta\lambda(\theta) = \Lambda_c (1 - \cos\theta) = 2\Lambda_c \sin^2 \theta/2,$$

де

$$\Lambda_c = h / m_e c = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ м} -$$

Комптонівська довжина хвилі електрона, θ – кут розсіювання фотона.

12. Принцип доповнення: експериментальна перевірка.

Принцип доповнюваності - один із принципів квантової механіки, запропонований Нільсом Бором у рамках копенгагенської інтерпретації. Цей принцип тісно пов'язаний із принципом невизначеності Гайзенберга. За Нільсом Бором кожна фізична величина разом зі своєю канонічно спряженою утворює пару комплементарних величин, при цьому в будь-якому стані квантової системи певне значення може мати лише одна з них, або ж вони обидві не мають певного значення. У зв'язку з цим за Бором опис квантового стану розпадається на два взаємно виключні класи, які доповнюють один одного в тому сенсі, що їхня сукупність могла б дати повний класичний опис фізичної системи. Копенгагенська інтерпретація була спробою сформулювати фізико-філософські принципи квантової механіки, математичний апарат якої на ту пору вже в основному склався і чудово описував експериментальні результати, однак якісне розуміння того, що стоїть за математичними формулами, ще не склалося. Принцип доповнюваності намагається пояснити, яким чином одна й та ж частинка може мати хвильові та корпускулярні властивості, як це слідує з корпускулярно-хвильового дуалізму Луї де Бройля.

Принцип дополнительности — один из важнейших методологических и эвристических принципов науки, а также один из важнейших принципов квантовой механики, сформулированный в 1927 году Нильсом Бором. Согласно этому принципу, для полного описания квантовомеханических явлений необходимо применять два взаимоисключающих («дополнительных») набора классических понятий, совокупность которых даёт исчерпывающую информацию об этих явлениях как о целостных. Например, дополнительными в квантовой механике являются пространственно-временная и энергетически-импульсная картины. Принцип дополнительности лёг в основу так называемой копенгагенской интерпретации квантовой механики и анализа процесса измерения характеристик микрообъектов. Согласно этой интерпретации, заимствованные из классической физики динамические характеристики микрочастицы (её координата, импульс, энергия и др.) вовсе не присущи частице самой по себе. Смысл и определённое значение той или иной характеристики электрона, например, его импульса, раскрываются во взаимосвязи с классическими объектами, для которых эти величины имеют определённый смысл и все одновременно могут иметь определённое значение (такой классический объект условно называется измерительным прибором). Роль принципа дополнительности оказалась столь существенной, что Паули даже предлагал назвать квантовую механику «теорией дополнительности» по аналогии с теорией относительности. Применение принципа дополнительности со временем привело к созданию концепции дополнительности, охватывающей не только физику, но и биологию, психологию, культурологию, гуманитарное знание в целом. Впервые понятие «дополнительности» было использовано американским психологом Уильямом Джеймсом, который обозначал им отношение взаимоисключения. Именно психологические труды Уильяма Джеймса наряду с интерпретацией философии Сёрена Кьеркегора датским философом Харальдом Гёффдингом вдохновили Бора на создание концепции дополнительности. В то же время абсолютизация принципа дополнительности с его некорректным расширенным применением является, по мнению Бора, метафизической догмой, от которой он предостерегал исследователей.

13. Співвідношення невизначеності:

Принцип невизначеності:

Наявність хвильових властивостей у мікрочастинок вносить обмеження на застосовність понять класичної фізики. Звернімося знову до оптико-механічної аналогії. При переході від геометричної оптики до хвильової втрачає сенс поняття променя. У класичній механіці поняття променя відповідає поняття траєкторії, яке втрачає сенс при переході до

хвильової механіки . Твердження про відсутність траєкторій у мікрочастинок є змістом принципу невизначеності, що лежить в основі хвильової (квантової) механіки.

Співвідношення невизначеності:

Математичним вираженням принципу невизначеності є співвідношення невизначеності , отримані вперше Гейзенбергом в 1927 г :

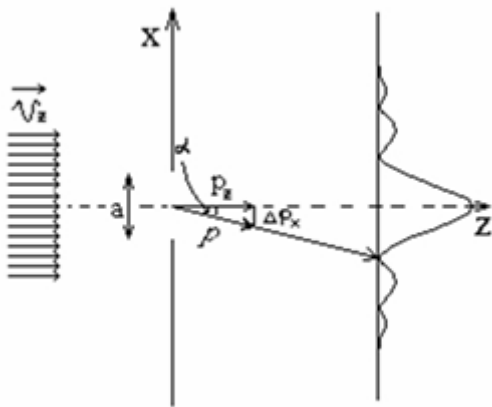
$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \Delta y \Delta p_y \geq \hbar, \Delta z \Delta p_z \geq \hbar,$$

де $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ і $\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$ –

невизначеності значень координати і імпульсу мікрочастинки.

Дійсно, якби частка мала одночасно певне значення координати і імпульсу , то в наступний момент часу вона перемістилася б в певну точку і т.д., тобто рухалася б по певній траєкторії. Таким чином, відсутність траєкторії узгоджується з твердженням, що частинка не має одночасно певних значень координати і імпульсу .

Виведення співвідношень невизначеності з експерименту:



Нехай на екран зі щілиною шириною, a падає потік електронів зі швидкістю V_z . Тобто зліва від екрану $p = p_z = mV_z, p_x = p_y = 0$, а координати частинки невизначені . У момент проходження щілини частинка знаходиться між її краями , тобто її координата визначена в межах

$$-a/2 < \Delta x < a/2, \text{ тобто } \Delta x = a.$$

При цьому досвід показує, що потік за щілиною не паралельний осі Z : на екрані з'являється дифракційна картина , причому кутова ширина α головного дифракційного максимуму дорівнює

$$\sin(\alpha) = \lambda / a.$$

Це означає, що після проходженні щілини компонента імпульсу p_x перестала бути визначеною (рівною нулю), і ця невизначеність Δp_x рівна

$$\Delta p_x = p \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{a}$$

звідки
$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h.$$

Якщо врахувати максимуми більш високих порядків, то можна записати:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = nh, (n = 2, 3 \text{ и т.д.}), \text{ або } \Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

Аналогічно можна отримати співвідношення и для координат у і z:

$$\Delta p_x = p \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{a}$$

Співвідношення невизначеності для енергії:

Враховуючи, що $\Delta p = F \Delta t$ и $\Delta E = F \Delta x$, знаходимо

$$\Delta p \Delta x = F \Delta t \cdot \Delta x = \Delta E \cdot \Delta t \geq h \quad \text{тобто} \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq h.$$

Тут ΔE – невизначеність різниці енергій двох станів: $\Delta E = \Delta (E_2 - E_1),$

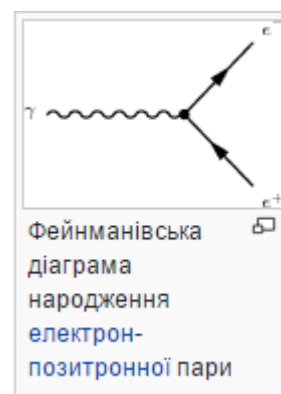
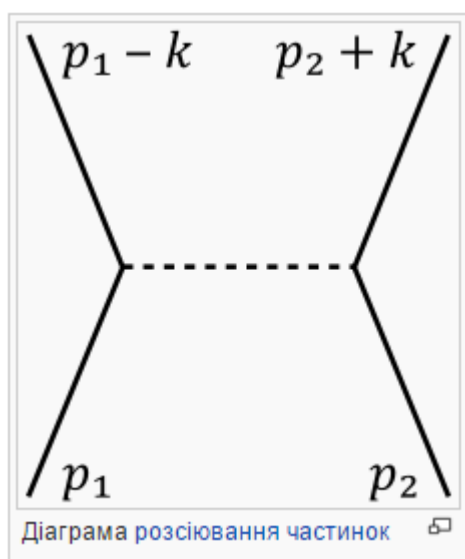
Δt – час, протягом якого реалізується перехід із одного стану в інший (не тривалість самого переходу, а відрізок часу, протягом якого перехід мав місце).

14. Електромагнітна взаємодія: фейнманівські діаграми.

Електромагнітна взаємодія — найбільш досліджена з чотирьох фундаментальних фізичних взаємодій. Основними рівняннями електромагнетизму є рівняння Максвелла. Поширюється у формі електромагнітного поля, що складається з векторних безмасових квантів — фотонів. Завдяки нульовій масі фотонів взаємодія є далекодією; прикладом електромагнітної взаємодії на великій відстані є прийом випромінювання галактик і квазарів на відстанях у мільярди світлових років. В електромагнітній взаємодії беруть участь кварки і лептони, що мають електричний заряд. Електромагнітною взаємодією зумовлено більшість явищ у світі, який оточує людину. Електромагнітна взаємодія відповідає за притягання електронів до ядер атомів, а тому відповідає за формування атомів та молекул і за їхні властивості. Проявом електромагнітної взаємодії є також світло - потік фотонів. Електромагнітна взаємодія друга за інтенсивністю з фундаментальних взаємодій і слабша лише від сильної взаємодії, яка, однак має короткий радіус дії. Вона набагато сильніша за слабку взаємодію та гравітацію. Особливістю електромагнітної взаємодії є те, що електричні заряди бувають двох знаків, а тому можуть як притягатися, у випадку різнойменних зарядів, так і відштовхуватися, у випадку однойменних зарядів.

Цим електромагнітна взаємодія суттєво відрізняється від гравітаційної, яка завжди має характер притягання. Завдяки існуванню двох типів зарядів більшість тіл у навколишньому світі електрично нейтральні, в той час як великі маси створюють великі сили тяжіння, попри слабкість гравітаційної взаємодії.

Діаграми Фейнмана — зображення певних інтегралів, які зустрічаються в квантовій електродинаміці за допомогою малюнків, запропоноване Річардом Фейнманом. Інтеграли легко відтворити за малюнками, а крім того малюнки ще й дають виразне уявлення про фізичний процес, якому відповідає той чи інший матричний елемент. Діаграми складаються з променів і вершин. Кожен із променів відповідає частинці. Кожна вершина — взаємодії. Якщо промінь сполучає дві вершини, то це віртуальна частинка, яка народжується й одразу ж зникає. Хоча Фейнманівські діаграми були придумані для квантової електродинаміки, ідея сподобалася й широко застосовується в інших розділах теоретичної фізики.



15. Хвильові властивості речовини: рухомий осцилятор.

У 1923 році французький фізик-теоретик Луї де Бройль виказав гіпотезу про те, що частинки речовини разом із корпускулярними володіють також і хвильовими властивостями. Проводячи аналогію між квантом, що володіє енергією $E = h \cdot \nu$ та імпульсом $p = h/\lambda$, де Бройль припустив, що рух електрона або будь-якої іншої частинки речовини пов'язаний із деяким хвильовим процесом. Цьому процесу відповідає хвиля, довжина якої визначається співвідношенням, аналогічним фотону (довжина хвилі де

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v},$$

Бройля): де p — імпульс частинки. Якщо відома кінетична енергія частинки, враховуючи зв'язок між імпульсом і енергією $E = p^2/2m$, формулу де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot E}},$$

можна переписати так: Якщо ж відоме значення прискорюючого потенціалу U , яким зарядженій частинці надали руху, формулу де Бройля можна

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot U}}.$$

переписати у вигляді: Якщо частинки володіють хвильовими

властивостями, то можна спостерігати їхню інтерференцію і дифракцію— чисті хвильові явища. У 1927 році американські фізики Девіссон і Джермер вивчали розсіяння пучка електронів на природній дифракційній ґратці — монокристалі нікелю, і спостерігали яскраву дифракційну картину. Тим самим ними було встановлено, що електрони дифрагували як хвилі, довжина хвилі яких визначалась формулою де Бройля. Пізніше Фабрикант із колегами спостерігали явище дифракції на одиночних електронах: при опромінюванні металевої фольги одиночними електронами спостерігалась така ж дифракційна картина, як і на інтенсивному електронному пучку. Отже, хвильові властивості частинок не є властивістю їхнього колективу, а властиві кожній частинці окремо. Дифракційні властивості були знайдені також для нейтронів, протонів, атомних і молекулярних пучків. Це остаточно послужило доказом наявності хвильових властивостей мікрочастинок і дозволило описувати їх рух у вигляді хвильового процесу, що характеризується довжиною хвилі де Бройля. Ідеї де Бройля і виявлені на досліді хвильові властивості частинок речовини послужили поштовхом до створення принципово нової теорії, яка описує поведінку мікрочастинок із урахуванням їхніх хвильових властивостей. Цією теорією стала квантова (хвильова) механіка, основи якої були закладені В.Гейзенбергом і Е.Шредінгером у 1925-1926 роках. Квантова механіка позбавлена наочності, характерної для класичної (ньютонівської) механіки. Об'єкти звичного нам макросвіту стають непридатними для опису явищ, які відбуваються у мікросвіті. Критерієм застосовності законів класичної механіки при описі поведінки мікрочастинок речовини, які володіють корпускулярно-хвильовим дуалізмом, є стала Планка. У квантовій механіці одночасне точне визначення координати x і імпульсу p_x рухомої мікрочастинки неможливе, оскільки вона володіє корпускулярно-хвильовим дуалізмом. Німецький фізик-теоретик В.Гейзенберг, провівши ретельний аналіз поведінки мікрочастинок, висунув ідею про принципову неможливість одночасного точного вимірювання певних пар зв'язаних між собою характеристик. Це твердження одержало назву співвідношення невизначеностей Гейзенберга, яке для координат і імпульсів

$$\begin{cases} \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar, \\ \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar, \\ \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar, \end{cases}$$

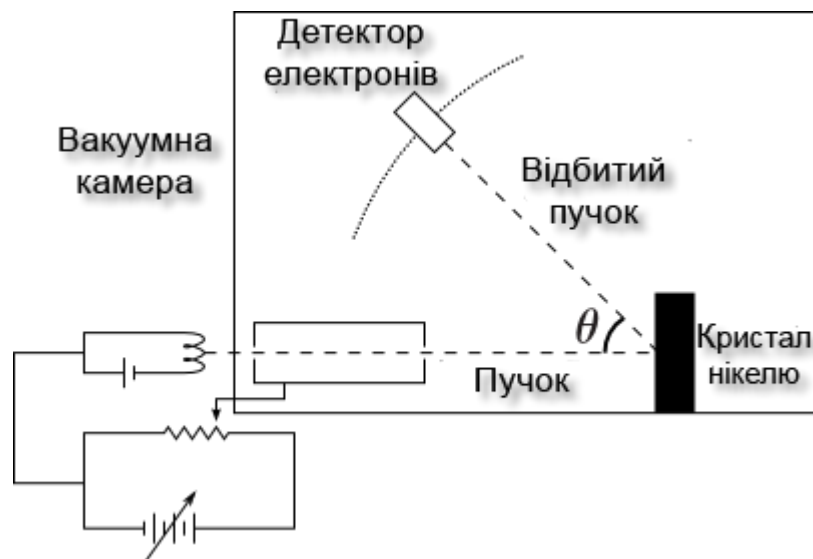
частинок формулюється і записується так: мікрочастинка не може одночасно мати точних значень координат (x, y, z) та відповідних проекцій імпульсу (p_x, p_y, p_z), причому добуток невизначеностей (неточностей) координати і відповідної їй проекції імпульсу не може бути меншою за сталу Планка: де $\hbar = h/2\pi = 1,05 \times 10^{-34}$ Дж \times с - стала Планка. Із цих співвідношень виходить, що якщо у будь-який момент часу вдалося точно виміряти координату мікрочастинки ($\Delta x = 0$), то у цей момент відповідна проекція її імпульсу виявляється абсолютно невизначеною ($\Delta p_x \rightarrow \infty$), і навпаки. Іншими словами, для мікрочастинки не існує станів, у яких її координати і імпульс мали б одночасно точні значення. У квантовій механіці розглядається також ще одна форма співвідношення невизначеностей для енергії і часу. Воно записується у вигляді: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$, де ΔE – невизначеність енергії деякого стану системи, Δt – проміжок часу, протягом якого цей стан існує. Якщо вважати Δt часом життя збудженого стану атома, а ΔE – середньою шириною його енергетичного рівня E , то через кінцеве значення часу життя атома у збуджених станах, значення енергії цих станів не можуть бути точно визначеними. У основному стані, який відповідає мінімальному значенню енергії, час життя $\Delta t \rightarrow \infty$, тому невизначеність енергії основного стану $\Delta E \rightarrow 0$. Таким чином, якщо в класичній механіці

наявність координат і імпульсів (швидкостей) системи точно задає її поведінку у часі і просторі, то прогноз поведінки квантової системи повинен носити характер вірогідності.

16. Хвильові властивості частинок: фазова і групова швидкості хвиль де Бройля, час розпливання хвильових пакетів.

У 1923 році відбулася ще одна визначна подія, яка в значній мірі прискорила розвиток квантової фізики. Французький фізик Л. де Бройль висунув гіпотезу про корпускулярний-хвильовий дуалізм. Де Бройль стверджував, що не тільки фотони, але і електрони і будь-які інші частинки матерії разом з корпускулярними володіють також і хвильовими властивостями. Згідно з його гіпотезою, з кожним мікрооб'єктом пов'язані, з одного боку, корпускулярні характеристики – енергія E і імпульс p , а з іншого боку, хвильові характеристики – частота ν і довжина хвилі λ . Гіпотеза де Бройля постулювала ці співвідношення для всіх мікрочастинок, у тому числі і для таких, які володіють масою m . Будь-якій частинці, що володіє імпульсом, зіставлявся хвильовий процес з довжиною хвилі $\lambda = h / p$. Гіпотеза де Бройля ґрунтувалася на міркуваннях симетрії властивостей матерії і не мала у той час дослідженого підтвердження. Але вона з'явилася могутнім революційним поштовхом до розвитку нових уявлень про природу матеріальних об'єктів. Протягом декількох років цілий ряд видатних фізиків ХХ століття – В. Гейзенберг, Е. Шредінгер, П. Дірак, Н. Бор та інші – розробили теоретичні основи нової науки, яка була названа квантовою механікою. Перше експериментальне підтвердження гіпотези де Бройля було отримане в 1927 році американськими фізиками К. Девіссоном і Л. Джермером. Вони виявили, що пучок електронів, що розсіюється на кристалі нікелю, дає виразну дифракційну картину, подібну до тієї, яка виникає при розсіянні на кристалі короткохвильового рентгенівського випромінювання. У цих експериментах кристал грав роль природних дифракційних ґрат. По положенню дифракційних максимумів була визначена довжина хвилі електронного пучка, значення якої відповідало обрахованій за формулою де Бройля.

Схема експерименту



$$v_{\phi} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar \omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v}.$$

Фазова швидкість:

$$u = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp} = \frac{pc^2}{\sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}} = \frac{pc^2}{E} = \frac{m v c^2}{m c^2} = v,$$

Групова швидкість:

$$\Delta t \propto \frac{2\pi}{(\Delta k)^2 \cdot \omega_0^2} = \frac{\Delta x^2}{2\pi \omega_0^2}$$

Час розпливання хвильового пакета:

17. Методи рентгеноскопії та рентгенографії.

Існує два основних методи рентгенологічних досліджень: рентгеноскопія – просвічування за допомогою рентгенівського проміння та рентгенографія – отримання знімків за допомогою рентгенівського проміння. Кожний із методів має свої переваги й недоліки, інколи для отримання більш повної інформації використовують комбінацію рентгеноскопії та рентгенографії.

Рентгеноскопія – це найбільш розповсюджений спосіб рентгенологічного дослідження, що здійснюється з допомогою флюороскопічного екрана. Екран – це картон розміром 30х40 см, що покритий особливим хімічним складом (сірністим кадмієм із домішками окремих речовин). При попаданні рентгенівського випромінювання на екран суміш починає світитися. Чим більший потік випромінювання падає на екран, тим яскравіше він світиться. Екран завжди покритий спеціальним свинцевим склом, що захищає лікаря від прямого і розсіяного рентгенівського випромінювання, проте дає змогу спостерігати отримане зображення. У більшості сучасних рентгенологічних приладів застосовується рентгенівський електронно-оптичний перетворювач, призначений для підсилення яскравості рентгенівського зображення. Після підсилення зображення передається на один або декілька телевізійних екранів, що дозволяє проводити навіть колективний огляд ділянки дослідження.

Тіло тварини складається з різних тканин та органів, що мають різну поглинаючу здатність щодо рентгенівського випромінювання. Внаслідок цього при просвічуванні його рентгенівськими променями отримується неоднорідне тіньове зображення, що передає картину форми і розміщення тканин та внутрішніх органів. У багатьох випадках при цьому стає можливим зробити висновок про їх нормальний чи патологічний стан. При рентгеноскопії отримують позитивне тіньове зображення на флюороскопічному екрані чи на екрані рентгенотелевізійної установки. Це обумовлено тим, що щільні тканини, наприклад, кістка, сильно поглинають рентгенівські промені, в порівнянні з м'якими. В результаті при попаданні рентгенівських променів, які пройшли через тіло, в різній кількості та якості на екран, матимемо різну інтенсивність або ступінь світіння окремих ділянок екрана. Ділянки екрану, куди падає проекція кісткової тканини, або зовсім не світитимуться, або світитимуться досить слабо. Таке явище означає, що на це місце промені не потрапляють внаслідок поглинання їх кістковою тканиною. Так отримується позитивне зображення. М'які тканини затримують незначну кількість променів, які проходять через них, внаслідок чого дають напівтінь, а органи, що мають у своєму складі повітря (легені чи кишечник), на екрані більш прозорі. Ділянки екрану, що знаходяться за межею досліджуваного об'єкту, що світяться досить яскраво, тому що рентгенівські промені пройшли повз об'єкт дослідження і не були поглинуті.

Рентгенографія – це отримання рентгенівських знімків з допомогою рентгенівської плівки. Емульсія, що наноситься на плівку, чутлива як до рентгенівського випромінювання, так і до видимого світла, внаслідок чого її зберігають у темних закритих коробках, а для виконання знімка вміщують у спеціальну металеву касету, що за

величиною відповідає стандартному розміру рентгенівської плівки. Одна із стінок касети, що повернена під час знімку до об'єкта дослідження, виготовляється з алюмінію, який вільно пропускає рентгенівське проміння. З метою скорочення часу експозиції при виконанні знімків застосовують підсилюючі екрани – тонкі листи картону, покриті шаром вольфрамвокислого кальцію (чи іншим світлочутливим складом). При проходженні рентгенівських променів екрани починають світитися, внаслідок чого на плівку діє не лише саме рентгенівське випромінювання, але в ще більшій мірі, – світіння екранів. Рентгенівську плівку в касетах розміщують між підсилюючими екранами; при цьому кожний екран діє на фотоемульсію своїм світінням, що викликається рентгенівським випромінюванням, однак тільки на той бік рентгенівської плівки, біля якої він розміщений.

Для отримання остаточного рентгенівського зображення на плівці необхідна наступна її спеціальна хімічна обробка. Увесь процес проявлення та фіксування проводиться при неактивному (червоному) світлі. Зображення, отримане на плівці, є негативним; це значить, що найбільш щільні елементи досліджуваного об'єкта, мають відображення на рентгенограмі у вигляді найсвітліших ділянок у результаті інтенсивного поглинання рентгенівських променів.

Рентгенографія дозволяє виявити на рентгенограмі ряд морфологічних елементів і тонкі деталі анатомічної будови, що не досягаються (чи слабо диференціюються) при рентгеноскопії. Внаслідок цього рентгенографія є методом вибору для дослідження кістково-суглобової системи, а також для діагностики багатьох захворювань інших органів і систем. Перевагою рентгенографії є й те, що отримані знімки є документом, який може зберігатися надзвичайно довго і використовуватися в майбутньому при оцінюванні динаміки патологічного процесу.

На сучасному етапі розвитку рентгенології на перше місце виходять цифрові технології. Термін “цифрова рентгенографія” застосовується до методів, при яких рентгенівське зображення перетворюється в цифровий сигнал. Цифрова технологія має ряд переваг, серед яких, передусім слід зазначити оптимізацію щільності зображення (аналіз більшої кількості відтінків сірої шкали), можливість його математичної обробки за допомогою різноманітних програм, передача зображення на відстань і зручне архівування. В останні роки отримала практичне застосування напівпровідникова та газова цифрова рентгенографія, що працює за принципом скануючої лінійки. Не зважаючи на не зовсім високе лінійне розрізнення, ці технології мають ряд суттєвих переваг, які, перш за все, обумовлені великою площею зображення, низькою собівартістю приладів і надзвичайно малою дозою опромінення, що необхідна для отримання зображення.

Ці позитивні якості є вирішальними для широкого застосування вказаної технології, в першу чергу, в приладах для скринінгової рентгенографії грудної клітки з профілактичною метою, а також діагностичною, включаючи ветеринарну медицину.

18. Дослід Девіссона — Джермера

Дослід Девіссона — Джермера — фізичний експеримент з дифракції електронів, проведений Девіссоном та Джермером у 1927 році, що підтвердив гіпотезу де Бройля, за якою матеріальні частинки окрім корпускулярних мають також і хвильові властивості.

На початку експериментів Девіссон і Джермер були зосереджені на вивченні властивостей поверхні кристалу нікеля, бомбардуючи її пучком електронів та визначали, яка частка електронів відбивається від поверхні кристалу в залежності від кута падіння. Вони очікували, що навіть найгладкіша поверхня кристалу все одно буде надто нерівною для електронів, тож пучок розсіюватиметься при відбитті.

Експериментальна установка складалася з кристалу нікеля, що ошліфований під кутом та встановлений на тримач, та електронної пушки, направленої на кристал нікеля таким чином, щоб пучок електронів падав перпендикулярно до ошліфованої поверхні кристалу. Електронна пушка містила розжарену нитку, що випускала електрони, які потім розганялися за рахунок різниці потенціалів

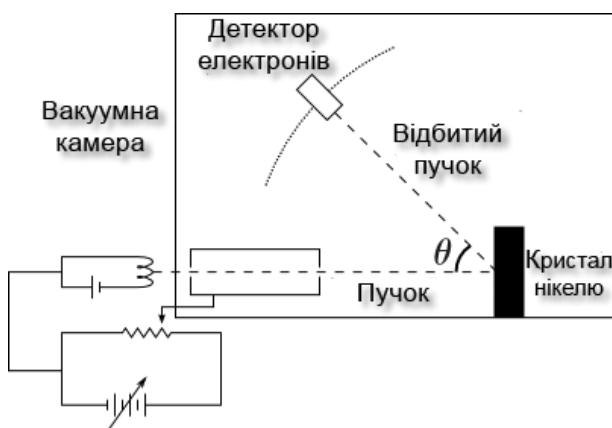
Експериментальна установка знаходилася у вакуумі, щоб уникнути зіткнень електронів із сторонніми частинками на їх шляху до поверхні кристалу. Для вимірювання кількості електронів, які були розсіяні, під кутом θ до падаючого пучка встановлювався детектор — циліндр Фарадея, під'єднаний до гальванометра.

Під час експерименту сталася поломка вакуумної камери, і до неї потрапило повітря, спричинивши появу оксидної плівки на поверхні кристалу. Щоб очистити поверхню кристала від оксиду, Девіссон і Джермер нагріли кристал, не знаючи про те, що внаслідок процес нагрівання зникне полікристалічна структура нікеля, і сформується великі монокристалічні ділянки з поверхнями, неперервними на довжинах, порівняними з шириною електронного пучка.

Коли Девіссон і Джермер знову запустили експериментальну установку, електрони, досягаючи поверхні кристалу, розсіювалися на атомах кристалічної площини всередині кристалу нікеля. Як показав Макс фон Лауе в 1912 році, кристалічна структура може виступати в ролі тривимірної дифракційної ґратки. В такому випадку має спостерігатися селективність розсіювання електронів, тобто при зміні кута θ спостерігаються мінімуми та максимуми інтенсивності: кути максимального відбиття визначаються умовою Вульфа — Брегга.

Випадкове відкриття Девіссоном і Джермером дифракції електронів було першим прямим доказом гіпотези де Бройля про хвильові властивості матеріальної частинки.

Схема:



19. Рівняння Шредінгера

Рівняння Шредінгера — основне рівняння руху нерелятивістської квантової механіки, яке визначає закон еволюції квантової системи з часом.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle.$$

Уперше це рівняння було опубліковане Ервіном Шредінгером у 1926 році.

Для вільної частинки у координатному зображенні рівняння Шредінгера має вигляд.

$$i\hbar \frac{d\psi(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t),$$

Отже, рівняння Шредінгера описує хвилі де Бройля, але водночас для частинки в зовнішньому потенціалі рівняння має розв'язки, локалізовані в просторі. Спектр таких розв'язків дискретний. Зокрема, рівняння Шредінгера розв'язується точно для частинки в кулонівському потенціалі, тобто відтворює енергетичний спектр атома водню.

Завдяки цій можливості опису різноманітних систем рівняння Шредінгера широко використовується для дослідження широкого спектру задач квантової фізики та квантової хімії.

Рівняння Шредінгера не інваріантне щодо перетворень Лоренца, тобто справедливе лише для частинок, швидкість яких набагато менша за швидкість світла. Загальніше рівняння Дірака переходить у рівняння Шредінгера при малих швидкостях. Тому при взаємодії з магнітним полем (яке є чисто релятивістським явищем) у загальному випадку не можна використовувати звичайне рівняння Шредінгера, а потрібно враховувати релятивістські поправки, зокрема спін (дивіться рівняння Паулі).

Рівняння Шредінгера розв'язується аналітично для невеликого числа задач, більшість з яких модельні. Важливими фізичними системами, для яких існують точні розв'язки є задача про вільну частинку і задача двох тіл з кулонівським потенціалом взаємодії, окремими випадками якої є задача про енергетичний спектр атома водню та про задачу про резерфордівське розсіяння. Модельні задачі допомагають зрозуміти важливі квантові ефекти, такі, наприклад, як тунелювання. Для складніших фізичних систем розроблено різноманітні методи наближеного розв'язування

20. Фізичний вакуум

Фізичним вакуумом називають ідеалізоване поняття простору, в якому немає частинок. Експериментально такого стану досягнути неможливо, окремі атоми і йони є навіть у надзвичайно розрідженому міжгалактичному просторі. Абстрактне поняття фізичного вакууму використовується, наприклад, для означення швидкості світла, як швидкості розповсюдження електромагнітної взаємодії у порожнечі без жодних частинок.

Навіть якщо б вдалося вилучити з якось лабораторної посудини всі частинки, простір між стінками залишився б заповненим електромагнітними хвилями, хоча б внаслідок теплового випромінювання стінок посудини. Аналогічно, у космічному просторі існує рівномірне реліктове випромінювання. Аналогічно, не існує способу ізолювати лабораторну установку від гравітаційного поля та його гіпотетичних носіїв гравітонів.

Однак, у теоретичних побудовах можна абстрагуватися від перелічених факторів, і розглядати властивості порожнього простору. Хоча може скластися враження, що порожній простір є найпростішою фізичною системою, насправді це не так. Розвиток квантової механіки показав, що вакуум є складним фізичним об'єктом, властивості якого ще не зовсім зрозумілі.

21. Густина імовірності

Густина імовірності — один із способів завдання ймовірнісної міри на евклідовому просторі $\{R\}$. У випадку, коли ймовірнісна міра є розподілом випадкової величини, говорять про щільність випадкової величини.

Функція густини імовірності існує лише для абсолютно неперервних випадкових величин.

У квантовій механіці — відношення ймовірності знаходження системи в даному елементі об'єму до величини цього елемента об'єму; розраховується як квадрат модуля хвильової функції системи (добуток хвильової функції та її комплексно спряженої функції).

22. Постулати квантової механіки

Постулат 1: кожному стану фізичної системи відповідає функція стану (хвильова функція), яка з максимально можливою повнотою описує цей стан. Нічого іншого окрім того, що містить хвильова функція, ми не можемо знати про цю систему.

Постулат 2: кожній фізичній величині у квантовій механіці ставиться у відповідність лінійний самоспряжений (ермітовий) оператор

Постулат 3: Співвідношення між конкретною фізичною величиною та її оператором визначається з умови рівності експериментально вимірюваного середнього значення цієї величини

в даній системі та розрахованого середнього значення (розрахованого математичного очікування).

23. Тунельний ефект

Тунельний ефект — фізичне явище, яке полягає в тому, що фізичний об'єкт долає потенційний бар'єр, величина якого більша від його кінетичної енергії. Найвідомішим прикладом явища є альфа-розпад. Це явище існує завдяки хвильовій природі квантових процесів, але проявляється не лише у квантових системах. Приклади тунелювання можна спостерігати і в оптиці, де процеси також описуються хвильовими рівняннями.

Прикладом прояву Т. е. у атомній фізиці можуть служити процеси автоіонізації атома в сильному електричному полі. Останнім часом особливо велику увагу привертає процес іонізації атома в полі сильної електромагнітної хвилі. У ядерній фізиці Т. е. лежить в основі розуміння закономірностей альфа-розпаду радіоактивних ядер: в результаті спільної дії короткодійних ядерних сил тяжіння і електростатичних (кулонівських) сил відштовхування, α -частці при її виході з ядра доводиться долати тривимірний потенційний бар'єр описаного вище типу. Без Т. е. було б неможливе протікання термоядерних реакцій: кулонівський потенційний бар'єр, що перешкоджає необхідному для синтезу зближенню ядер-реактивів, долається частково завдяки високій швидкості (високій температурі) таких ядер, а частково — завдяки Т. е. Особливо багаточисельні приклади прояву Т. е. у фізиці твердого тіла: автоелектронна емісія електронів з металів і напівпровідників (див. Тунельна емісія); явища в напівпровідниках, поміщених в сильне електричне поле (див. Тунельний діод); міграція валентних електронів в кристалічній решітці (див. Тверде тіло); ефекти, що виникають на контакті між двома надпровідниками, розділеними тонкою плівкою нормального металу або діелектрика (див. Джозефсона ефект) і так далі

24. Частинка в тривимірній потенціальній ямі(проблемна)

Потенціальна яма — скінченна область простору, в якій потенціальна енергія частинки менша, ніж зовні.

Потенціальна яма зазвичай характеризується шириною й глибиною (або висотою). Точка з найнижчим значенням потенціальної енергії називається дном ями.

Якщо повна енергія частинки менша за висоту потенціальної ями, то частинка здійснює в ямі коливання, частота яких визначається формою та розмірами ями.

Потенціальна яма утворюється внаслідок існування сил притягання.

Для виходу з ями частинка повинна отримати енергію.

25. Формула Резерфорда

Резерфордівське розсіювання - розсіювання заряджених частинок на кулонівському центрі.

Диференціальний переріз резерфордівського розсіювання задається формулою

Резерфорда:

$$\sigma(\theta) = \frac{\alpha^2}{16E^2 \sin^4 \theta/2}$$

Формула Резерфорда однакова у класичній і квантовій механіці.

Резерфордівське розсіювання мало велике значення для встановлення будови атома. В 1911 році Ернест Резерфорд провів знаменитий експеримент із розсіювання альфа-частинок і експериментально перевірів справедливість своєї формули. Це дозволило йому побудувати планетарну модель атома й встановити розміри ядра.

Формула Резерфорда перестає бути справедливою лише при дуже малих і дуже великих кутах розсіювання. На малі кути розсіюються частинки, які пролітають далеко від кулонівського центру (ядра), на віддаль, коли починає грати роль розсіювання на електронах. При дуже великих кутах розсіювання (малі прицільні віддалі) починають діяти ядерні сили.

В физике рассеянием Резерфорда называется феномен, описанный Эрнестом Резерфордом в 1909 году[1], и приведший к развитию планетарной модели Бора-Резерфорда. Рассеяние Резерфорда также называют кулоновским рассеянием, потому что оно базируется исключительно на силах электростатического взаимодействия, и минимальное расстояние между частицами зависит только от потенциала поля. Классическое рассеяние Резерфорда представляет собой рассеяние α -частиц на ядрах атомов золота (бомбардировка золотой пластинки α -частицами), что является примером так называемого «упругого рассеяния», так как энергия и скорость рассеянной частицы такая же, как и у налетающей.

Также Резерфорд анализировал неупругое рассеяние α -частиц на протонах (ядрах атома водорода), этот процесс не является классическим рассеянием Резерфорда, хотя наблюдался им ранее, чем классический. При приближении α -частицы к протону возникают некулоновские силы, которые вместе с энергией налетающей частицы на лёгкую мишень меняют результаты эксперимента. Эти эффекты позволяют строить

предположения о внутренней структуре мишени. Похожий процесс был применён в 1960-х для исследования внутренней структуры ядра под названием глубоко неупругое рассеяние.

Первоначальное открытие было сделано Гансом Гейгером и Эрнестом Марсденом в 1909 году — эксперимент Гейгера — Марсдена — под руководством Резерфорда, в котором они бомбардировали α -частицами мишень, состоящую из нескольких сверхтонких (толщиной менее одного микрона) слоёв золотой фольги. Во время эксперимента предполагалось, что атом является аналогией пудинга с изюмом (согласно томпсоновской модели атома), где отрицательные заряды (изюм) распределены по положительно заряженному шару (пудинг). Если томпсоновская модель атома верна, то положительно заряженный пудинг будет более протяжённым, чем ядро атома в модели Бора — Резерфорда, и не сможет создавать большие силы кулоновского отталкивания, вследствие чего α -частицы будут отклоняться на малые углы от своего первоначального вектора скорости.

Однако эксперимент показал, что 1 из 8000 частиц отражается на углы более 90° , когда основная масса частиц проходит через фольгу с небольшим отклонением или вообще без него. Исходя из этого Резерфорд заключил, что основная масса и заряд вещества заключена в крошечном положительно заряженном пространстве (ядре) окруженном электронами. Когда положительная α -частица пролетает очень близко от ядра, то испытывает на себе силы кулоновского отталкивания и отражается на большие углы

Установленная Резерфордом в 1911 году формула дифференциального сечения:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\alpha \hbar c}{2mv_0^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}.$$

26. Значення експериментів Резерфорда для побудов моделей атома

Планетарна модель атома або модель Резерфорда — історична модель будови атома, яку запропонував Ернест Резерфорд внаслідок експерименту з розсіюння альфа-частинок. За цією моделлю атом складається із невеликого додатньо зарядженого ядра, в якому зосереджена майже вся маса атома, навколо якого рухаються електрони, подібно до того, як планети рухаються навколо Сонця. Планетарна модель атома відповідає сучасним уявленням про будову атома з врахуванням того, що рух електронів має квантовий характер і не описується законами класичної механіки.

Історично планетарна модель Резерфорда прийшла на заміну «моделі сливового пудинга» Джозефа Джона Томсона, яка постулювала, що від'ємно заряджені електрони поміщені у середину додатньо зарядженого атома.

Нову модель будови атома Резерфорд запропонував 1911 року, як висновок із експерименту з розсіюння альфа-частинок на золотій фользі, проведеного під його керівництвом. При цьому розсіянні несподівано велика кількість альфа-частинок розсіювалася на великі кути, що свідчило про те, що центр розсіюння має невеликі розміри й в ньому зосереджений значний електричний заряд. Розрахунки Резерфорда показали, що розсіювальний центр, заряджений додатньо або від'ємно, повинен бути принаймні у 3000 разів менший від розміру атома, який на той час уже був відомий і оцінювався як,

приблизно, 10-10 м. Оскільки на той час електрони вже були відомі, а їхня маса й заряд визначені, то розсіювальний центр, який пізніше назвали ядром, повинен був мати протилежний до електронів заряд. Резерфорд не пов'язав величину заряду з атомним номером. Цей висновок був зроблений пізніше. А сам Резерфорд припустив, що заряд пропорційний атомній масі.

Недоліком планетарної моделі була її несумісність із законами класичної фізики. Якщо електрони рухаються навколо ядра як планети навколо Сонця, то їхній рух прискорений, і, отже, за законами класичної електродинаміки вони повинні були б випромінювати електромагнітні хвилі, втрачати енергію й падати на ядро. Наступним кроком у розвитку планетарної моделі стала модель Бора, що постулювала інші, відмінні від класичних, закони руху електронів. Повністю протиріччя з електродинамікою змогла розв'язати квантова механіка.

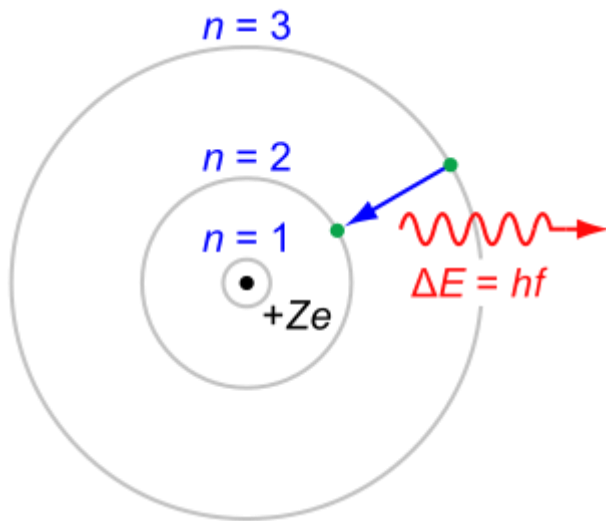
27. Борівська модель атома водню

Постулати Бора — сформульовані датським фізиком Нільсом Бором основні положення будови атома, що враховують квантований характер енергії, випромінюваної електронами.

Планетарна модель атома Резерфорда, багато пояснила в будові атома, але одразу після її створення виникли труднощі: ядро заряджено позитивно, а електрони — негативно. Між ними існує кулонівська сила притягання. Для того, щоб електрони не впали на ядро, вони мусять рухатись навколо нього з доцентровим прискоренням. З теорії Максвелла випливає, що якщо заряд рухається з прискоренням, то при цьому має випромінюватись електромагнітна хвиля, а розрахунки показують, що за час s електрон, рухаючись по спіралі, мусить припинити свій рух.

Дослідні ж дані показували, що за нормальних умов атом не випромінює енергію і існує як завгодно довго.

Щоб подолати цю суперечність, Нільс Бор запропонував у 1913 році свою модель, яка нині має назву «Атомна модель Бора». Він стверджував, що можливими є лише певно не дуже велика кількість станів, у яких можуть перебувати електрони. Відповідно, енергія, що вивільнюється чи поглинається, є лише результатом переходу електрона з одного стану в інший.



28. Експеримент Франка і Герца

Дослід Франка — Герца — експеримент, поставлений у 1913–1914 роках Джеймсом Франком та Густавом Людвігом Герцем, з непружного розсіювання електронів на атомах.

У заповнену розрідженим газом трубку були впаяні три електроди: катод, сітка й анод. Напруга на аноді підтримувалася дещо нижчою, ніж на сітці, щоб його досягали тільки електрони з достатньою кінетичною енергією. Напруга на сітці поступово збільшувалася й вимірювалася сила струму.

Трубка була заповнена парою ртуті. При малій напрузі на сітці, до 4,9 В сила струму зростала зі збільшенням напруги. При напрузі 4,9 В сила струму починала спадати й досягала майже нуля. Потім вона знову зростала, досягаючи нового піку при напрузі 9,8 В. Ще один пік спостерігався при напрузі 14,7 В.

ВАХ:

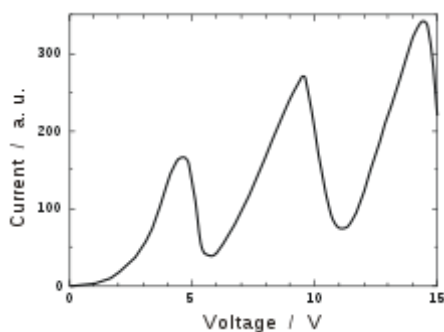


Схема дослідів

Із рівняння Шредінгера виходить, що кожен стаціонарний стан електрона в атомі характеризується трьома квантовими числами: n – головним, l – орбітальним, m – магнітним. Ці квантові числа визначаються властивостями хвильових функцій – їх неперервністю, однозначністю і скінченністю у всьому об'ємі. Орбітальне квантове число l визначає модуль орбітального моменту імпульсу електрона, який може набувати лише дискретних значень, тобто квантується згідно із формулою: При певному значенні n орбітальне квантове число l може набувати значень $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ (тобто, всього n -значень). Магнітне квантове число m визначає проекції орбітального моменту імпульсу на деякий довільно вибраний напрямок зовнішнього магнітного поля, які також можуть набувати лише дискретних значень, тобто квантуються згідно формулі: $L_z = \hbar \times m$. При певному значенні l , магнітне квантове число може набувати значення $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, (всього $(2l+1)$ - значення).

Для атома водню і водородоподобних атомів ці До. ч., створюючи повний набір, наступні.

Головне До. ч. $n = 1, 2, 3, \dots$ визначає рівні енергії електрона.

Азимутне (або орбітальне) До. ч. $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ задає спектр можливих значень квадрата орбітального моменту кількості руху електрона: .

Магнітне До. ч. m характеризує можливі значення проекції M_l з орбітального моменту M_l на деяке, довільно вибране, напрям (що приймається за вісь z); може набувати цілих значень в інтервалі від $-l$ до $+l$ (всього $2l+1$ значень).

30. Атом водню: задача на власні функції і власні числа

Власні функції та власні числа визначаються трьома квантовими числами: $n = 1, 2, 3, \dots$ – головне квантове число; $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ – орбітальне квантове число; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ – магнітне квантове число.

Стан електрона позначається в залежності від орбітального квантового числа l

Квантове число l	0	1	2	3	4	5	6	7
Символ стану	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>

Позначення стану відповідає головному квантовому числу n та символом стану. Наприклад: $1s$ ($n=1, l=0$), або $3p$ ($n=3, l=1$)

Власні функції записують так

Власні функції записують так

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \psi_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi),$$

де $\Phi_m(\varphi)$ функція

$$\Phi_m(\varphi) = \exp(im\varphi);$$

значення функції $\Theta_{lm}(\theta)$ для s та p станів електрона

$$\Theta_{00}(\theta) = 1, \quad \Theta_{10}(\theta) = \cos\theta, \quad \Theta_{11}(\theta) = \sin\theta.$$

Нормовані Ψ -функції, що відповідають $1s$ та $2s$ станам ($n=1,2$, $l=0$, $m=0$)

$$\Psi_{100} = \psi_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp(-r/a),$$

$$\Psi_{200} = \psi_{20}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) \exp(-r/2a),$$

де a – борівський радіус.

Власні числа:

1) Власні значення енергії електрона

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}.$$

2) Орбітальний механічний (момент імпульсу) та магнітний моменти

$$L_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad \mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)},$$

де $\mu_B = e\hbar / 2m_e = 0,927 \cdot 10^{-23}$ Дж/Тл – магнетон Бора.

3) Проекція орбітального моменту імпульсу та магнітного моменту на напрямок зовнішнього магнітного поля

$$L_z = \hbar m, \quad \mu_z = \mu_B m.$$

31. Атомні переходи. Правила відбору.

Як випливає із постулатів Бора та висновків квантової механіки, у стаціонарних станах енергія системи не змінюється. За аналогією з класичними системами, для того, щоб система заряджених частинок випромінювала, необхідно, щоб її середній дипольний момент змінювався у часі. Усе це зумовлює перехід до суперпозиційних станів. Розглянемо сформульоване в назві питання на прикладі атома водню. Запишемо розв'язок нестационарного рівняння Шредінгера:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,l,m} C_n(0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \Psi_{nlm}(\vec{r}), \quad (10.1)$$

де $\Psi_{nlm}(\vec{r})$ – базисні стани (хвильові функції), E_n – енергія n -го рівня.

Нехай актуальними є два базисних стани. Тоді

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \left(e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \Psi_{nlm}(\vec{r}) + e^{-i \frac{E_{n'}}{\hbar} t} \Psi_{n'l'm'}(\vec{r}) \right), \quad (10.2)$$

Відповідно густина ймовірності

$$\rho(\vec{r}, t) = A^2 \left(|\Psi_{nlm}|^2 + |\Psi_{n'l'm'}|^2 + 2 \cos(\omega_{nn'} t) \Psi_{n'l'm'}^* \Psi_{nlm} \right), \quad (10.3)$$

де $\hbar \omega_{nn'} = E_n - E_{n'}$. Тільки останній доданок у (10.3) відповідає за зміну дипольного моменту в часі. Розглянемо дипольний момент $\langle d_z \rangle = e \langle z \rangle$. Тоді

$$\langle d_z \rangle = 2eA^2 \cos(\omega_{nn'} t) \int dV \Psi_{n'l'm'}^* z \Psi_{nlm}, \quad (10.4)$$

де $dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ у сферичній системі координат,

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Частота "биття" дипольного моменту

$$\omega_{nec} = \frac{e^2}{2\alpha_0 \hbar} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ де } \alpha_0 - \text{радіус Бора.} \quad (10.5)$$

Розглянемо інтеграл у (10.4). Для цього запишемо $z = r \cos \theta$ і розвинемо інтеграл за трьома добутками: радіальним – $R(r)$, за кутом $\theta = \theta_{lm}(\theta)$, азимутальним $e^{im\varphi}$. Отже,

$$\langle d_x \rangle = 2e\hbar^2 \cos(\omega_{nec} t) \int_0^\infty r^2 dr R_{n'l'}(r) r R_{n'l}(r) \cdot \int_0^\pi \sin \theta d\theta \theta_{l'm'}(\theta) \cos \theta \theta_{lm}(\theta) \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im'\varphi} e^{im\varphi}. \quad (10.6)$$

Останній інтеграл не дорівнює нулю за умови

$$m' - m = 0. \quad (10.7)$$

Функція $\theta_{lm}(\theta)$ є поліномом Лежандра, який розкладається за степенями l функцій $\cos \theta$ і $\sin \theta$. Наявність $\cos \theta$ в інтегралі за $d\theta$ збільшує порядок полінома на одиницю: θ_{l+1} замість θ_l . Тому, замість умови, аналогічної (10.7), одержимо

$$l' - l = \pm 1. \quad (10.8)$$

Нарешті, вигляд першого інтеграла (10.6) свідчить, що він не дорівнює нулю за будь-якими значеннями $n' = n$. Проте він досягає максимуму за умови $n' - n = \pm 1$. Це пояснюється максимальним перетинком власних радіальних функцій за умови $n' - n = \pm 1$ (див. інтеграл за dr у (10.6)).

Аналогічно можна розглянути середні значення проекції дингольного моменту $\langle d_x \rangle$ і $\langle d_y \rangle$. Для цього до інтегралу (10.4) маємо підставити $\langle d_x \rangle = e(x) = e(r \sin \theta \cos \varphi)$ і $\langle d_y \rangle = e(r \sin \theta \sin \varphi)$. Інтеграл за dr не змінюється (порівняно із (10.6)), $\cos \theta$ замінюється на $\sin \theta$, що також не змінює інтегрування $\theta_{l'}(\theta)$ за $d\theta$. Отже, умова (10.8) зберігається. Нарешті, якщо подіти $\cos \varphi$, $\sin \varphi$ в експоненціальній формі, то виявиться, що інтеграл за $d\varphi$ не дорівнює нулю за умови

$$m' - m = \pm 1, \quad (10.9)$$

що є відмінною від (10.7).

Таким чином, резонансне випромінювання (поглинання) електромагнітного поля можливе лише за виконанням умов (10.7)–(10.9), які мають назву правил відбору для електродипольних переходів. Існують й інші типи переходів: магнітодипольні, квадрупольні тощо. Для них будуть іншими й правила відбору. Проте їх ймовірності (інтенсивності) значно менші.

Фізичний зміст правил відбору – це закон збереження. Дійсно, крім свертги $\hbar \omega_{nec}$, фотон переносить момент імпульсу \hbar , що й визначає правило відбору (10.8). Правило (10.9) означає те, що фотон передає або відбирає від атома проекцію моменту імпульсу \hbar . Умова (10.7) свідчить про існування випадку, коли фотон не об-

мінюється з атомом моментом імпульсу. Отже, фотон у цьому випадку перебуває у стані з лінійною поляризацією (уздовж осі z).

32. Спін електрону. Досліди Штерна-Герлаха.

Ст.148-149

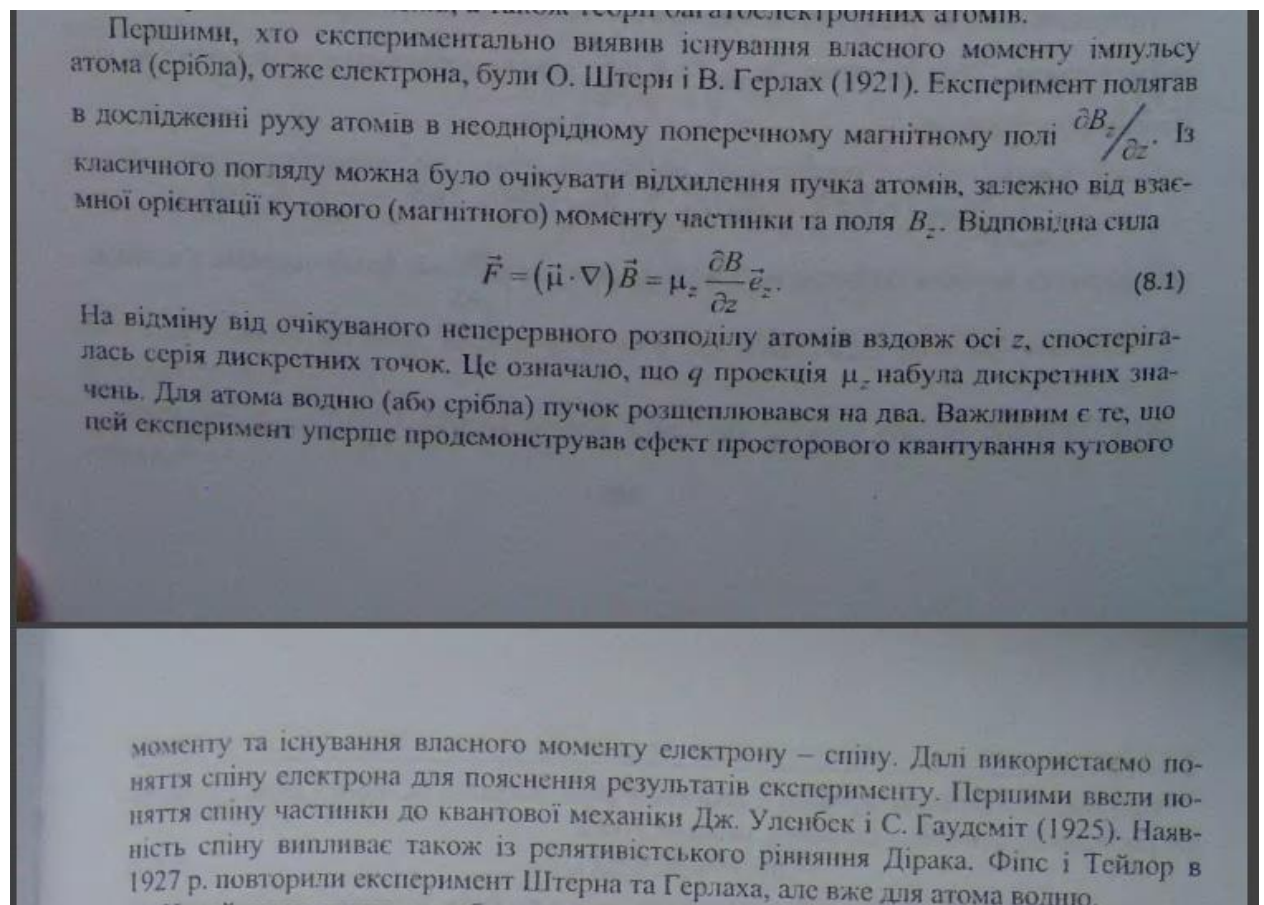
Розглянемо квантовий параметр, який не впливає із чотирьох постулатів нерелятивістської квантової механіки. Таким є спін квантової частинки, який визначає її власний момент імпульсу та не має класичної інтерпретації. Хоча будь-яка квантова частинка (особливе місце посідає релятивістська частинка – фотон, яка не має маси спокою) характеризується спіном і, як може бути показано, останній визначає, якій статистиці підкоряється певний клас квантових частинок: статистиці Бозе-Ейнштейна, якщо частинки мають ціле значення проекції спінового моменту (в одиницях сталої Планка \hbar) або Фермі-Дірака, якщо частинки мають напівціле значення. Докладніше зупинимось на властивостях електронів (як ферміонів),

яким притаманний спін (спінове число) $S = 1/2$. Саме для ферміонів є дійсним принцип Паулі, який стверджує: "у певному квантовому стані квантової системи може перебувати тільки одна частинка".

Таким чином, спін обумовлений "внутрішньою структурою, внутрішнім рухом" квантової частинки. Детально розроблено квантову теорію із врахуванням спінових характеристик частинок. Зокрема, вони виявились вирішальними у побудові квантової теорії хімічних зв'язків, а також теорії багатослестронних атомів.

Першими, хто експериментально виявив існування власного моменту імпульсу атома(срібла), отже електрона, були О. Штерн і В. Герлах (1921). Експеримент полягав

в дослідженні руху атомів в неоднорідному поперечному магнітному полі класичного погляду можна було очікувати відхилення пучка атомів, залежно від взаємної орієнтації кутового (магнітного) моменту частинки та поля B_z .



Отже,

$$\Psi_{ax} = \Psi_y \cdot \Psi_{100} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (8.2)$$

де Ψ_y – описує неперервний рух вздовж осі y , Ψ_{100} – основний стан атома водню ($n=1, l=0, m_l=0$). Третій множник описує спіновий стан атома (електрона).

Магнітний момент протона значно менший за магнітний момент електрона, тому ми нехтуємо його впливом.

Під впливом магнітної сили атом відхиляється, наприклад у додатному напрямку осі oz

$$\Psi_{aix} = \Psi_{y,+z} \cdot \Psi_{100} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (8.3)$$

У той самий час, якщо спін перебуває у стані $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$, то атом буде в стані $\Psi_{y,-z}$. У загальному випадку, якщо

$$\Psi_{ax} = \Psi_y \cdot \Psi_{100} \cdot \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \Psi_y \cdot \Psi_{100} \cdot \begin{bmatrix} \alpha \\ 0 \end{bmatrix} + \Psi_y \cdot \Psi_{100} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \beta \end{bmatrix}, \quad (8.4)$$

то завдяки лінійності рівняння Шредінгера

$$\Psi_{aix} = \Psi_{y,+z} \cdot \Psi_{100} \cdot \begin{bmatrix} \alpha \\ 0 \end{bmatrix} + \Psi_{y,-z} \cdot \Psi_{100} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \beta \end{bmatrix}. \quad (8.5)$$

Якщо вважати, що хвильові пакети $\Psi_{y,\pm z}$ не перетинаються, на екрані спостерігатимуться дві смужки для атомів зі спінами, спрямованими у протилежні боки.

Треба підкреслити, що ми спостерігаємо майже класичні траєкторії руху частинок – атомів із протилежними спінами завдяки великій масі протона, отже, малій довжині хвилі де Бройля атома у цілому. Якщо б ми досліджували суто електрони, то квантові флуктуації повністю нівелювали б ефект.

33. Принцип Паулі.

Прінцип Па́улі (принцип заборони Паулі, принцип виключення Паулі)— квантово-механічний принцип, згідно з яким у багаточастинковій системі невзаємодіючих ферміонів, ніякі дві частки не можуть описуватися хвильовими функціями з однаковим набором усіх квантових чисел.

Принцип сформульовано Вольфгангом Паулі 1925 року. Він є наслідком принципу нерозрізнюваності часток (або принципу тотожності частинок).

Ферміони характеризуються тим, що їхні хвильові функції антисиметричні щодо перестановки ідентичних частинок. Щоб забезпечити антисиметричність, хвильову функцію системи багатьох ферміонів зазвичай будують за допомогою детермінанта Слейтера, використовуючи певний набір одночастинкових хвильових функцій. Із цих одночастинкових функцій не може бути двох однакових, бо згідно з властивостями визначника при двох однакових рядках чи стовпчиках визначник дорівнює нулю.

34. Атом гелію, обмінна взаємодія

Гелій— хімічний елемент з атомним номером 2, який належить до 18-ої групи (за старою класифікацією — головної підгрупи 8-ї групи), 1-го періоду періодичної системи елементів, та є першим представником благородних газів.

При нормальних умовах гелій поводить себе практично як ідеальний газ. За всіх умов гелій є моноатомною речовиною. При нормальних умовах густина складає $0,17847 \text{ кг/м}^3$, має теплопровідність $0,1513 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ — більшу, ніж у всіх інших газів, за винятком водню, а його питома теплоємність надзвичайно висока ($c_p = 5,23 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$), для порівняння — $14,23 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ для H_2).

При проходженні струму через заповнену гелієм трубку спостерігаються розряди різних кольорів, що залежать головним чином від тиску газу в трубці. Зазвичай видиме світло спектру гелію має жовте забарвлення. У міру зменшення тиску відбувається зміна кольорів на рожевий, помаранчевий, жовтий, яскраво-жовтий, жовто-зелений і зелений. Це пов'язано з присутністю в спектрі гелію декількох серій ліній, розташованих в діапазоні між інфрачервоною і ультрафіолетовою частинами спектру. Найважливіші лінії гелію у видимій частині спектру лежать між $706,52 \text{ нм}$ і $447,14 \text{ нм}$. Зменшення тиску призводить до збільшення довжини вільного пробігу електрона, тобто до зростання його енергії при зіткненні з атомами гелію. Це призводить до переходу атомів в збуджений стан з більшою енергією, в результаті чого і відбувається зміщення спектральних ліній від червоного до фіолетового краю видимого спектру.

Добре вивчений спектр гелію має два різко різних набори серій ліній — одиничних ($1S_0$) і триплітних ($3S_1$), тому в кінці 19 століття Лок'єр, Рунге і Пашен припустили, що гелій складається з суміші двох газів; один з них мав в спектрі жовту лінію $587,56 \text{ нм}$, інший — зелену $501,6 \text{ нм}$. Цей другий газ вони запропонували назвати Астер (Asterium) від грец. Зоряний. Однак Рамзай і Треверс показали, що спектр гелію залежить від умов: при тиску газу 7-8 [мм рт.ст.](#) найбільш яскрава жовта лінія; при зменшенні тиску збільшується інтенсивність зеленої лінії. Спектри атома гелію були пояснені Гейзенбергом в 1926 р. (див. обмінна взаємодія). Спектр залежить від взаємного напрямку спінів електронів в атомі — атом з протилежно спрямованими спінами (що дає зелену лінію в оптичних спектрах) отримав назву «парагелій», з співнаправленими спінами (з жовтою лінією в спектрі) названий «ортогелієм». Лінії парагелію — одиночі, лінії ортогелію — вельми вузькі трипліти. Атом гелію в нормальних умовах знаходиться в одиночному (синглетному) стані. Щоб атом гелію перевести в триплітний стан, потрібно затратити роботу в $19,77 \text{ еВ}$. Перехід атома гелію з триплітного стану в синглетний сам по собі здійснюється надзвичайно рідко. Такий стан, з якого перехід в більш глибоке сам по собі мало ймовірний, носить назву метастабільного. Вивести атом з метастабільного стану в стабільний можливо, піддаючи атом зовнішньому впливу, наприклад, електронним ударом або при зіткненні з іншим атомом з передачею останньому безпосередньо енергії збудження. В атомі парагелію (синглетного стану гелію) спіни електронів спрямовані протилежно, і сумарний спіновий момент дорівнює нулю. У триплітному стані (ортогелія) спіни електронів співнаправлені, сумарний спіновий момент дорівнює одиниці. Принцип Паулі забороняє двом електронам перебувати в стані з однаковими квантовими числами, тому електрони в нижчому енергетичному стані ортогелію, маючи однакові спіни, змушені мати різні головні квантові числа: один електрон знаходиться на $1S$ — орбіталі, а другий — на більш віддаленій від ядра $2S$ — орбіталі (стан оболонки $1S 2S$). У парагелію обидва електрони перебувають в $1S$ — стані (стан оболонки $1S_2$).

Обмінна взаємодія — особливий, властивий лише квантовій механіці, внесок в енергію багаточасткової системи, зв'язаний із ідентичністю часток.

За своєю природою обмінна взаємодія не є окремим типом взаємодії, на зразок гравітаційної, сильної чи слабкої взаємодії. Обмінна взаємодія виникає як наслідок нерозрізнюваності часток у квантовій механіці і реалізується через кулонівську взаємодію. Обмінна взаємодія є винятково квантовим явищем і не має аналогу в класичній фізиці.

Дві ідентичні квантовомеханічні частинки неможливо жодним чином розрізнити, чи навіть пронумерувати, оскільки жодна з частинок не має чітко визначеної траєкторії. Квантовомеханічну

частинку, наприклад, електрон, можна уявити собі у вигляді хмарки. Дві такі хмарки настільки схожі між собою, що абсолютно неможливо сказати, де перший електрон, а де другий, особливо у випадку, коли хмарки перекриваються.

При розрахунку взаємодії ідентичних часток їх все ж нумерують, але в такому випадку математичний вираз для енергії містить додаткові члени, які враховують можливість того, що частинки зовсім несподівано «перестрибують» від атома до атома, міняючись місцями з іншими електронами. Ці додаткові внески до енергії багаточасткової системи називають обмінною взаємодією.

35. Систематика термів: l-s та j-j' зв'язки, правило хундта.

156-157

У попередньому розділі ми розглянули стани окремих електронів в атомі – електронну конфігурацію атомів. Перейдемо до визначення енергетичних станів (рівнів) багатоелектронного атома в цілому.

У першому наближенні спектр енергій багатоелектронного атома визначається як сума енергій електронів, із яких складаються підоболонки,

$$E_{\Sigma} = \sum_{n,l} E_{nl} N_{nl}. \quad (9.4)$$

Проте детальніший розгляд цього питання потребує врахування міжелектронної взаємодії – так званої залишкової кулонівської $V_{\text{зал}}(r_i)$ і спин-орбітальної $V_{\text{сп-орб}}(r_i)$. Першу можна подати у вигляді

$$V_{\text{зал}}(\vec{r}_i) = \sum_k \frac{e^2}{r_{ik}} \vec{r}_{ik} - V(\vec{r}_i), \quad (9.5)$$

де перший доданок визначає кулонівську взаємодію i -го електрона з усіма іншими, а другий – його потенціальну енергію в усередненому центральносиметричному самоузгодженому полі. Виділяють дві – векторні – моделі атомів, залежно від співвідношення між $V_{\text{зал}}(r_i)$ та $V_{\text{сп-орб}}(r_i)$. Останнє є впливом магнітодипольної взаємодії диполів: індукованого орбітальним рухом електрона $\vec{\mu}_e$ і власним спіновим моментом $\vec{\mu}_s$. Ці диполі пов'язані із відповідними механічними моментами гіромагнітними відношенням. Отже,

$$\hat{V}_{\text{сп-орб}} = \frac{A}{\hbar^2} (\hat{L} \cdot \hat{S}), \quad (9.6)$$

де \hat{L}, \hat{S} – оператори орбітального та спінового моментів. Можна порівняти власні значення $U_{\text{сп-орб}}$ та $V_{\text{зал}}(r_i)$.

Якщо $V_{\text{зал}} > V_{\text{сп-орб}}$, то енергія електронної підсистеми атома залежатиме від сумарних орбітальних і спінових моментів електронів. Отже,

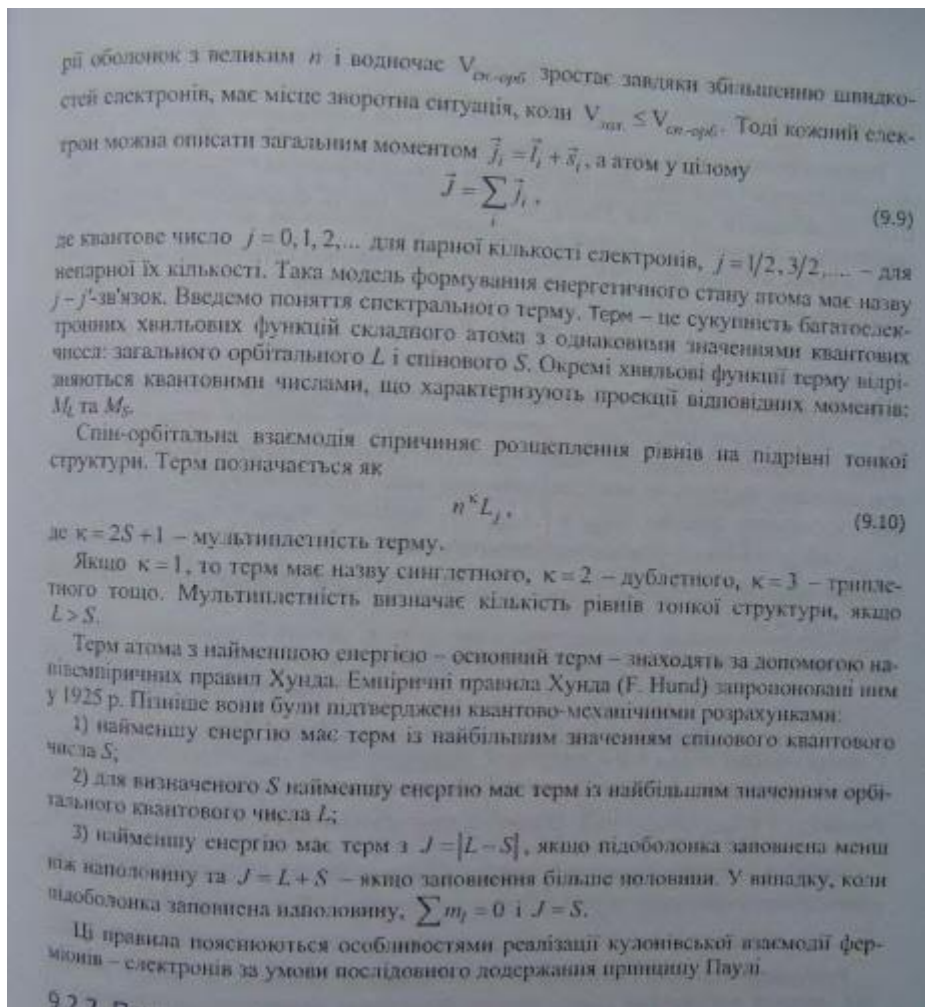
$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i, \quad (9.7)$$

І стан атома у цілому можна характеризувати загальним моментом

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (9.8)$$

де квантове число J , завдяки просторовому квантуванню, змінюється у межах $|L-S|, |L-S+1|, \dots, (L+S)$. Це наближення має назву L - S -зв'язок або зв'язок Рассел-Саундерса. Він типовий для легких і середніх атомів.

Проте для важких атомів, де внесок $V_{\text{зал}}(r_i)$ незначний завдяки сферичній симет-



36. Тонке розщеплення(спін-орбітальна взаємодія)

Спін-орбітальна взаємодія — вплив спіна на рух квантової частинки.

Спін-орбітальна взаємодія — релятивістський ефект. Вона тим сильніша, чим більша швидкість частинки. Тому, якщо для атомів легких хімічних елементів, електрони яких рухаються доволі далеко від ядра і мають не дуже високі швидкості, спін-орбітальна взаємодія призводить лише до невеликих поправок у енергії станів, для атомів важких хімічних елементів, внутрішні електрони яких перебувають близько до ядра і мають значні швидкості обертання, спін-орбітальна взаємодія є суттєвим ефектом.

Спін-орбітальна взаємодія зв'язує спінову підсистему квантової системи з її координатною підсистемою. Фактично це означає, що завдяки спін-орбітальній взаємодії вектор спіну має орієнтацію в звичайному координатному просторі. Наприклад, у феромагнетику без врахування спін-орбітальної взаємодії спіни електронів могли б бути довільно-орієнтованими. Однак, спін-орбітальна взаємодія призводить до того, що у кристалі існують так звані осі легкого намагнічування, жорстко орієнтовані вздовж певних напрямків кристалічної ґратки.

Спін-орбітальна взаємодія зумовлює також велику кількість інших важливих явищ у фізиці мікросвіту. Наприклад, явище фосфоресценції здебільшого зв'язане з переходом збуджених молекул чи збуджень у кристалах із синглетного у триплетний стан. Такий

перехід, який називають міжсистемною конверсією, можливий тільки завдяки взаємодії спінової і координатної складових векторів стану.

Релятивістським рівнянням, що описує рух електронів є рівняння Дірака. Це рівняння описує водночас електрони і позитрони, враховуючи їхні спінові стани. Однак, його складність, особливо у випадку багаточастинкової задачі, унеможливорює знаходження точних розв'язків. Якщо розглядати тільки частинки, для яких швидкість руху v набагато менша за швидкість світла, і обмежитися лише поправками, пропорційними v^2/c^2 , то оператор спін-орбітальної взаємодії запишеться у випадку самоузгодженого поля у вигляді:

$$\hat{V} = \sum_a \alpha_a(\mathbf{r}_a) \hat{\mathbf{l}}_a \cdot \hat{\mathbf{s}}_a,$$

де a позначає індекс електрона, $\hat{\mathbf{l}}_a$ — оператор кутового моменту a -го електрона, $\hat{\mathbf{s}}_a$ — оператор спіну a -го електрона, а $\alpha_a(\mathbf{r}_a)$ — певна функція координат електрона.

Якщо $U(r)$ — потенціальна енергія електрона в полі ядра з урахуванням екранування іншими електронами, то

$$\alpha_a = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_a} \frac{dU(r_a)}{dr_a},$$

де m — маса електрона, \hbar — приведена стала Планка.

Середнє значення величини функції $\alpha_a(\mathbf{r}_a)$ можна оцінити, як

$$\langle \alpha_a \rangle = (Z\alpha)^2_{\text{Гартрі}},$$

де Z — атомний номер атома, а α — стала тонкої структури. Для легких атомів енергія спін-орбітальної взаємодії невелика завдяки малому значенню сталої тонкої структури, але для важких атомів, коли $Z > 50$, вклад спін-орбітальної взаємодії в енергію електрона досягає кількох електронвольт.

37. Надтонке розщеплення та ізотопічний зсув в атомі водню.

Характерною особливістю руху електрона у полі точкового ядра в атомі водню є виродження енергії квантових станів за орбітальним квантовим числом l . Наявність внутрішніх електронних оболонок у воднеподібних атомах, прикладом яких є лужні метали (Li, Na, K, Rb, Cs, ...), ускладнює потенціал, в якому рухається валентний електрон. Зокрема, утворюється складена, що відповідає полю електричного диполя. Це приводить до зняття виродження електричних станів за квантовим числом l . Інший фактор, що ускладнює енергетичну структуру атома з одним валентним електроном, є наявність власного магнітного моменту в електрона. Його взаємодія з магнітним моментом, що утворюється за рахунок орбітального руху, викликає появу додаткового так званого "тонкого розщеплення". На відміну від попереднього ефекту, останній має місце й в атомі водню. Взаємодія рухомого електрона із власним магнітним моментом ядра атома, складене також із ферміонів-протонів і нейтронів, визначає ще один ефект – "надтонке розщеплення". Термін "надтонке" свідчить про його ще слабкіший вплив на енергетичну структуру термів, порівняно із "тонким розщепленням". Це пояснюється тим, що гравітаційне відношення для ядра буде у відношення його маси до маси електрона меншим, отже меншим буде його ефектний дипольний момент. Розглянемо ефекти, що впливають на структуру термів атомів з одним валентним електроном ("одноелектронні атоми"), докладніше.

В електростатичному наближенні потенціальну енергію валентного електрона лужного металу можна записати у вигляді

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} - C \frac{e^2}{r^2}, \quad (9.11)$$

де C – стала, що визначає електростатичний потенціал. Він зберігає центральну симетрію як й в атомі водню. Отже, можна скористатись відомим рішенням Шредінгера для радіальної складової

$$\hat{T}_r R(r) + \left[\frac{l(l+1) \cdot \hbar^2}{2m_e r^2} - C \frac{e^2}{r^2} \right] R(r) - \frac{e^2}{r} R(r) = ER(r). \quad (9.12)$$

162

Вираз у фігурних дужках можна спростити, якщо покласти

$$l_1(l_1+1) = l(l+1) - C \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} = l(l+1) - \frac{2C}{r_0}, \quad (9.13)$$

де $r_0 = \hbar^2 / m_e e^2$ – борівський радіус. Тоді маємо відоме рівняння

$$\hat{T}_r R(r) + \frac{l_1(l_1+1) \cdot \hbar^2}{2m_e r^2} R(r) - \frac{e^2}{r} R(r) = ER(r). \quad (9.14)$$

Його розв'язок ідентичний розв'язку (7.1.8), якщо покласти замість $n \rightarrow n_1 = n_r + l_1 + 1$, де l_1 визначається із (9.13)

$$l_1 = -1/2 + \sqrt{1/4 + l(l+1) - 2C/r_0}.$$

$$= -1/2 + (l + 1/2) \left[1 - \frac{2C}{r_0(l + 1/2)^2} \right]^{1/2} \approx l - \frac{C}{r_0(l + 1/2)}, \quad (9.15)$$

і врахувати поправку $\frac{C}{r_0(l + 1/2)} \ll 1$.

Відповідний вираз для власних значень енергії електрона

$$E_{n_l} = E_{nl} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n_l^2} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{\left[\frac{n_r + 1 + l}{n} - \frac{C}{r_0(l + 1/2)} \right]^2} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{2C}{r_0 n^2 (l + 1/2)} \right] \quad (9.16)$$

Таким чином, з'являється залежність енергії валентного електрона від його орбітального квантового числа l . Електрон із більшим значенням l перебуває далі від внутрішніх оболонок, а поле діполя швидше, порівняно з кулонівським полем точкового заряду, спадає з відстанню. Отже, і зсув енергії в (9.16) зменшується зі збільшенням l .

Далі розглянемо тонке розщеплення, що є наслідком спин-орбітальної взаємодії, на прикладі атома водню. Відповідний потенціал запишемо як

$$V = -\frac{e}{mc} \vec{H} \cdot \vec{S}, \quad (9.17)$$

де \vec{S} – спиновий момент електрона, e/mc – гіромагнітне відношення.

Напруженість магнітного поля у системі координат, де електрон перебуває в стані спокою,

$$\vec{H} = \frac{1}{c} [\vec{E} \times \vec{v}] = \frac{1}{c} \left[\frac{e\vec{r}}{r^3} \times \frac{\vec{p}}{m} \right] = \frac{eh}{mc} \frac{\vec{L}}{r^3}, \quad (9.18)$$

де $\vec{E} = e\vec{r}/r^3$ – напруженість електричного поля ядра на відстані r , \vec{v} , \vec{p} , \vec{L} – швидкість, імпульс та орбітальний момент електрона, відповідно.

Відповідний до (9.17) оператор спин-орбітальної взаємодії запишемо як

163

$$\hat{V} = -\frac{1}{2} \left(\frac{eh}{mc} \right)^2 \cdot \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (9.19)$$

Тут множник $1/2$ ураховує релятивістські ефекти, що виникають з рівняння Дірака.

Формула (9.19) описує взаємодію двох магнітних диполів: $\vec{\mu}_l = \frac{eh\vec{L}}{2mc}$ – орбітального,

$\vec{\mu}_s = \frac{eh\vec{S}}{mc}$ – спінного.

Взаємодія (9.19) зумовлює необхідність введення нового квантового числа j , що визначає загальний момент електрона,

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}. \quad (9.20)$$

Середнє значення оператора (\hat{j}^2) можна знайти з рівняння

$$\langle \hat{j}^2 \rangle = \langle \hat{l}^2 \rangle + 2\langle \hat{l} \hat{s} \rangle + \langle \hat{s}^2 \rangle. \quad (9.21)$$

Звідси $2\langle \hat{l} \hat{s} \rangle = j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)$.

Для окремого електрона $j = l \pm 1/2$, і спин-орбітальне розщеплення

$$\Delta V_{\text{сп-орбі}} = \frac{2l+1}{n} \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (9.22)$$

Результат усереднення виразу в (9.22) можна знайти в підручнику з квантової механіки, наприклад авторів Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшица.

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \left[\frac{1}{a_0^3 n^3 (l+1)} \left(l + \frac{1}{2} \right) l \right]^{-1}. \quad (9.23)$$

І остаточно

$$\Delta V_{\text{сп-орбі}} = \frac{1}{2} \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \left[\frac{1}{a_0^3 n^3 (l+1)} \left(l + \frac{1}{2} \right) l \right]^{-1} = R_H \cdot \alpha^2 \left[\frac{1}{n^3 (l+1) l} \right]^{-1}, \quad (9.24)$$

де R_H – стала Рідберга, α – стала електромагнітної взаємодії.

Для $n = 2$, $l = 1$:

$$\Delta V_{\text{сп-орбі}} = R_H \cdot \frac{\alpha^2}{16} \sim 10^{-6} \cdot R_H. \quad (9.25)$$

Таким чином, в атомі водню "тонке розщеплення" мале. Перехід до воднеподібних атомів – лужних металів, збільшує цей ефект, що зумовлено більшими швидкостями електронів. Наприклад, відомий жовтий дублет натрію утворюється за рахунок переходів $2^2P_{3/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ (589 нм) і $2^2P_{1/2} \rightarrow 1^2S_{1/2}$ (589,6 нм). Отже, зсув становить $\sim 10^{-5}$ від частоти переходу.

У 1928 р. Дірак запропонував релятивістський аналог рівняння Шредингера, з якого випливає існування власного моменту електрона – спину. Останнє веде до появи спин-орбітальної взаємодії. Якщо врахувати всі релятивістські поправки порядку $(v/c)^2$ в

38. Спектри атомів з одним електроном.

Для одноелектронного атома (з одним електроном на зовнішній оболонці, наприклад, атома водню) значення енергій атома в стійких станах можуть бути визначені за допомогою формули

$$E_n = -\frac{RZ^2}{n^2},$$

де $R = 2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж – постійна Рідберга, Z – заряд атомного ядра, n – так зване головне квантове число, яке і характеризує повну енергію електрона в полі ядра з зарядом, e – заряд електрона.

З цієї формули можна визначити частоти випромінювання атома (частоти відповідних спектральних ліній). Так для атома водню.

$$\nu_{nn'} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

Якщо варіювати значення квантових чисел n і n' , то можна отримати спектральні серії водню:

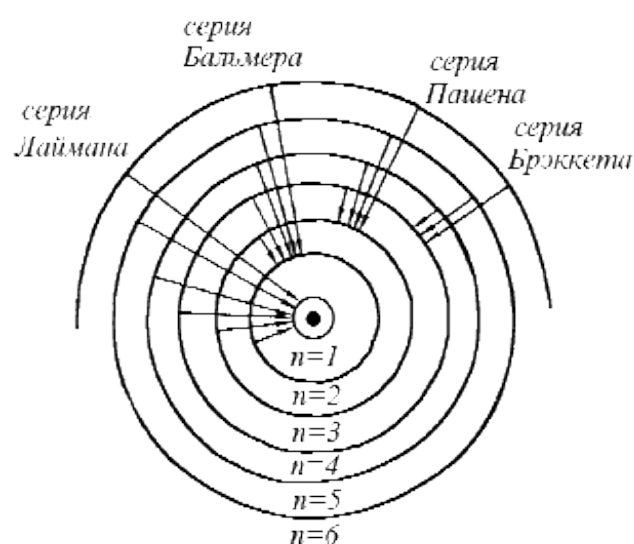
$n' = 1, n = 2, 3, 4, \dots, \infty$ -серия Лаймана,

$n' = 2, n = 3, 4, 5, \dots, \infty$ -серия Бальмера.

$n' = 3, n = 4, 5, 6, \dots, \infty$ -серия Ритца-Пашена,

$n' = 4, n = 5, 6, 7, \dots, \infty$ -серия Брэкетта и т.д.

Назва цих серій відповідає іменами учених, експериментально встановили ці закономірності в спектрі атома водню.



39. Правила відбору для атомів з l-s зв'язком

Правила отбора



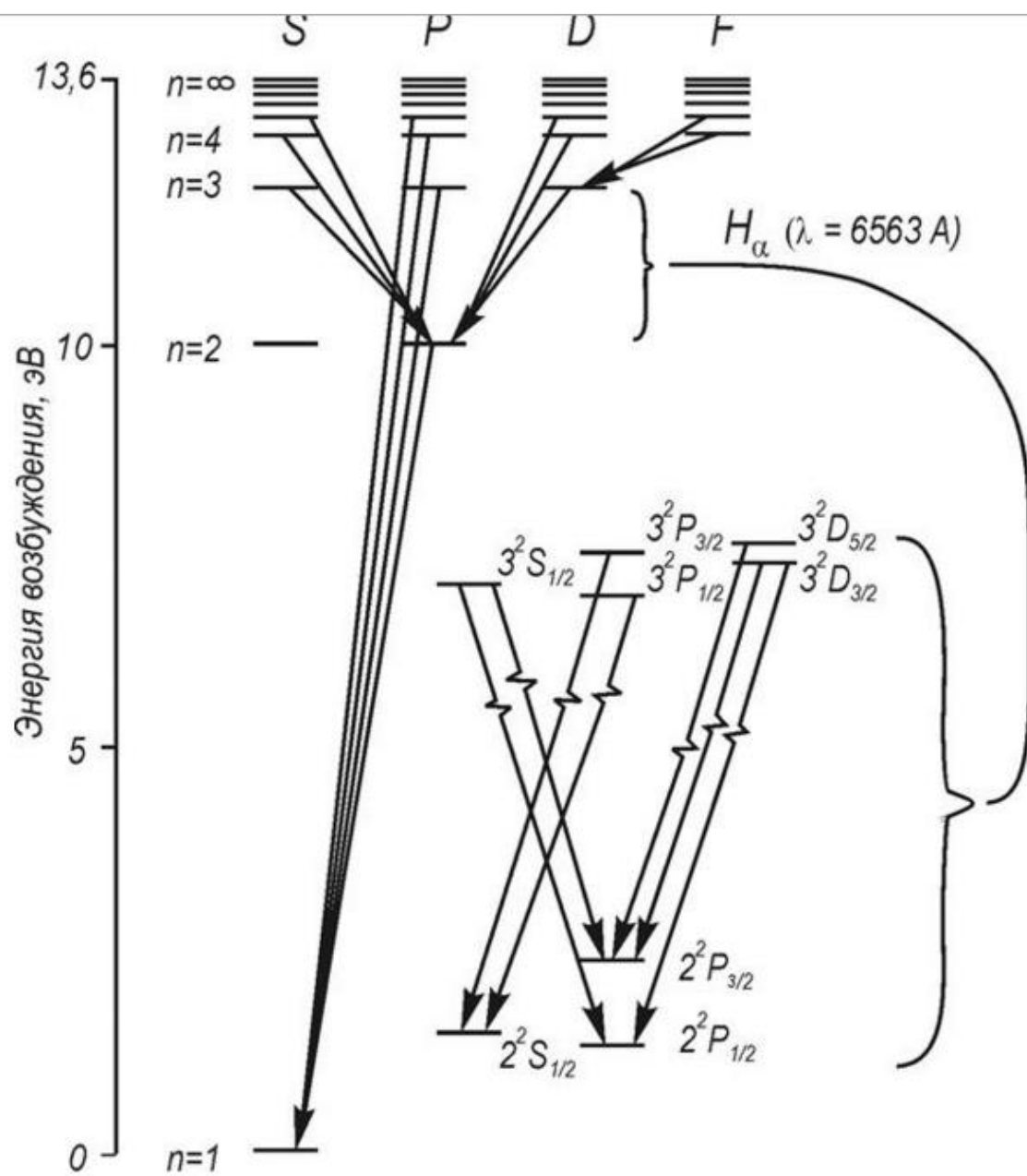
Для атомів з LS зв'язкою умови отличия от нуля дипольного момента перехода сводятся к следующим:

$$DL = \pm 1, DS = 0, DJ = 0, \pm 1,$$

криме случая $J_1 = 0$ и $J_2 = 0$.

Спектр атома водорода

На рис. 3 показаны энергетические уровни и разрешенные переходы в атоме водорода.



Частота перехода (без учета тонкой структуры):

$$\omega = \frac{R_p}{h} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

Правила отбора: $\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме $J_1=0$ и $J_2=0$).

1. Ультрафиолетовая серия Лаймана:

$$\omega = \frac{R_p}{h} \left(1 - \frac{1}{n_j^2} \right), \text{ где } n_j = 2, 3, \dots$$

2. Серия Бальмера (видимая область спектра):

$$\omega = \frac{R_p}{h} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_j^2} \right), \text{ где } n_j = 3, 4, 5, \dots$$

$$H_{\alpha} = 6563 \text{ \AA} \quad (n_j = 3), \quad H_{\beta} = 4861 \text{ \AA} \quad (n_j = 4), \quad H_{\gamma} = 4340 \text{ \AA} \quad (n_j = 5).$$

3. Инфракрасная серия Пашена:

$$\omega = \frac{R_p}{h} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_j^3} \right), \text{ где } n_j = 4, 5, 6, \dots,$$

$$\lambda_{10} = 18751 \text{ \AA}, (n_j = 4)$$



Более подробно (на рис. 3) представлены уровни энергии с $n = 3$. Учет тонкой структуры и лэмбовского сдвига приводит к формированию семи линий

$$\begin{array}{c} 3^2D_{5/2} \rightarrow 2^2P_{3/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} 3^2P_{3/2} \\ 3^2D_{3/2} \end{array} \right\} \rightarrow 2^2P_{3/2} \\ \left\{ \begin{array}{l} 3^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2} \\ 3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{1/2} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} 3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{1/2} \\ 3^2P_{1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2} \end{array} \right\} \end{array}$$

Фигурной скобкой объединены термы, энергия которых отличается только на малую величину лэмбовского сдвига.

40. Лембівський зсув.

189-190

Лембів зсув проявляється найбільш виразно у вигляді зняття виродження рівнів $2S_{1/2}$ і $2P_{1/2}$ атома водню. Ці рівні вироджені навіть при врахуванні тонкої структури, яка описується рівнянням Дірака. Врахування взаємодії з нульовими коливаннями електромагнітного поля призводить до дуже малого розщеплення. Величина розщеплення дорівнює $1057,77(1)$ МГц. Таким чином, збуджений у стани з головним квантовим числом $n = 2$ атом водню поглинає радіочастотне випромінювання завдяки переходам між $2S_{1/2}$ і $2P_{1/2}$ рівнями.

За експериментальне відкриття зсуву, який отримав його ім'я, Вілліс Лемб був нагороджений Нобелівською премією з фізики за 1955. Після експериментального відкриття явища в 1947, теоретичне пояснення йому дав Ганс Бете.

Радіаційні поправки приводять до зсуву рівнів енергій зв'язаних станів електрона у зовнішніх електромагнітних полях (т. зв. зміщення Лемба). Найцікавіший випадок – це зміщення рівнів атома водню (або воднеподібних іонів). Першим зсув водневих рівнів розрахував Бете (H. Bethe, 1947) із логарифмічною точністю на базі нерелятивістського наближення. Розрахунок розташування рівнів $2S_{1/2}$ і $2P_{1/2}$ та його порівняння з експериментом були виконані Кролем та Лембом (N. Kroll, W. Lamb, 1949).

Основним механізмом, що пояснює лембівський зсув, є взаємодія електрона, який перебуває в кулонівському полі ядра, з електромагнітним полем фізичного вакууму. Теорія та експеримент Лемба–Різерфорда (R. Retherford, 1947) були чи не першими, що підтвердили реальність фізичного вакууму, зокрема електромагнітного. Його можна уявити як набір нульових коливань електромагнітного поля, середнє значення якого дорівнює нулю. Тоді зсув енергетичних рівнів електрона можна пояснити "тремтінням" електрона за рахунок його взаємодії із нульовими коливаннями вакууму, що змінює ефективну енергію кулонівської взаємодії. Причому, оскільки саме для $2S_{1/2}(L = 0)$ -стану густина ймовірності знаходження електрона біля ядра не дорівнює нулю, то й вплив такої взаємодії буде більшим, порівняно із $2S_{1/2}(L = 0)$ -станом. Приклад конкретних розрахунків подано нижче в задачі.

Експеримент Лемба–Різерфорда полягав у застосуванні резонансного радіочастотного поля для іонізації вимушених переходів $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ у попередньо збуджених електронним потоком атомах водню. Тоді в подальшому відбувалась їх дезактивація за рахунок спонтанних дозволених переходів $2P_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$. Дезактивовані атоми вже не викликали "фото ефекту" в детекторі, струм зникав. За відсутності ж резонансного електромагнітного поля або коли його частота була нерезонансною, переходів не було, й атоми не встигали релаксувати до їх потрапляння до апертури детектора – фотострум спостерігався. Резонансна частота становила ~ 1050 МГц. Сучасні значення теорії $1057,9100(100)$ МГц (G. Erickson, 1947) та експерименту $1057,8514(19)$ МГц (Ю. Соколов, В. Яковлев, 1982) мають розходження в $\sim 0,059$ МГц, що свідчить про недосконалість теоретичних розрахунків.

Лембівський зсув спостерігається у високозбуджених станах атома водню ($n = 3, 4$), а також у дейтерію, у He^+ , Li^{2+} , C^{5+} , значна частина відповідності теорії та експерименту. Лембівський зсув характеризує властивості електрона, зв'язаного

ного з ядром, отже враховує не тільки квантові властивості електронної взаємодії, а й структуру ядра атома, зокрема, його розмір. Точність вимірювань перевищує ту, що досягнута в експериментах із пружного e - p -розсіювання. Ретельні вимірювання лембівського зсуву свідчать про розходження теорії та експерименту за межі точності вимірювань, що спонукає до подальшого вдосконалення квантової електродинаміки.

41. Спектр поглинання рентгенівського випромінювання.

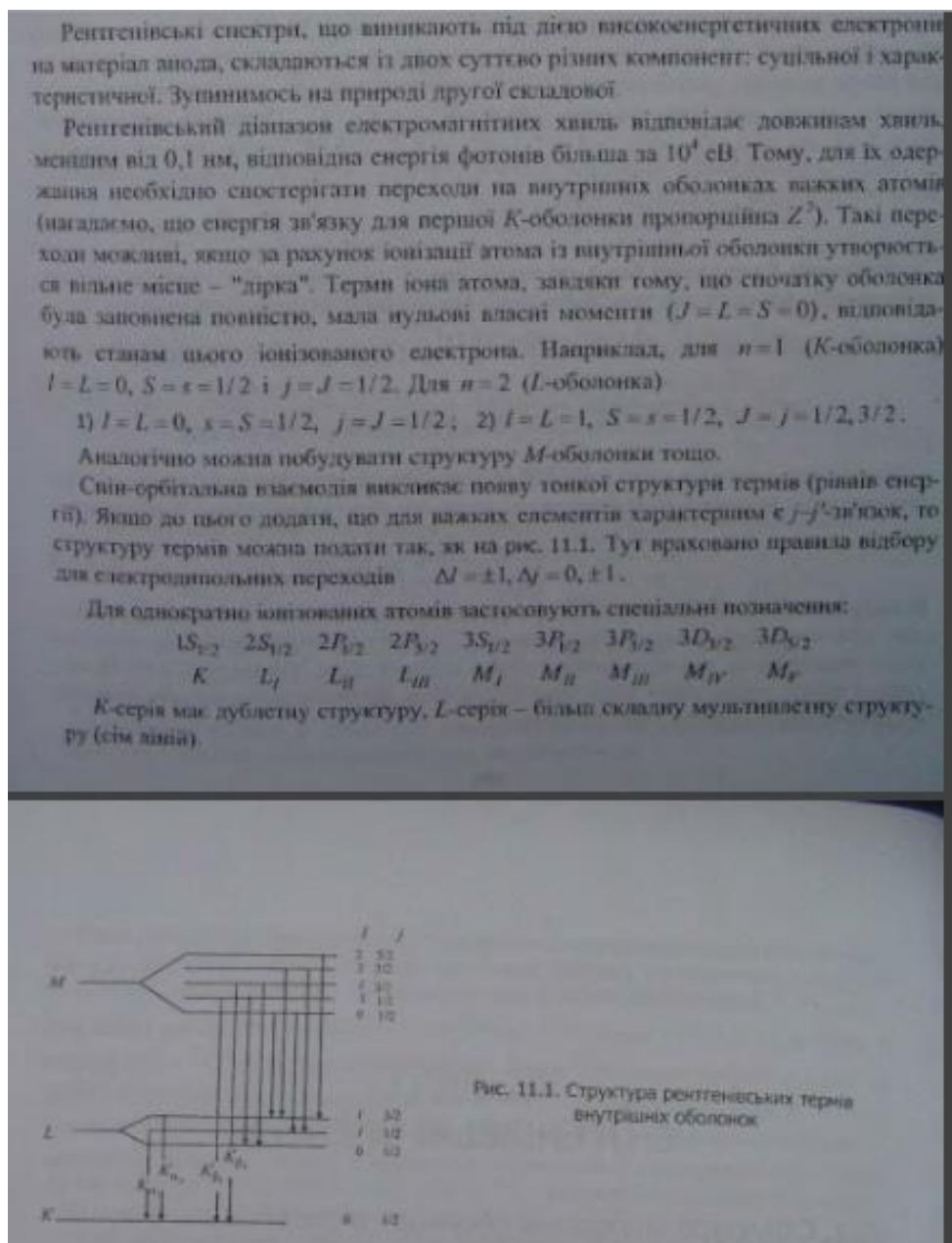
Рентгенівські промені слабо взаємодіють із речовиною, завдяки чому мають велику проникність. Проте вони поглинаються в тому випадку, коли їхня енергія вища за енергію внутрішніх електронів атомів. На відміну від лінійчатих спектрів випромінювання спектр характеристичного поглинання складається зі смуг, оскільки електрон, вибитий із внутрішньої оболонки, покидає атом і може мати будь-яку енергію. Характерні частоти смуг також вказують на наявність хімічних елементів у сполуці.

Загалом із зростанням частоти рентгенівських променів поглинання падає, дещо зростаючи кожного разу, коли енергія кванта випромінювання перевищує енергію електрона на певній орбіталі.

Крім поглинання рентгенівські промені також розсіюються в речовині, змінюючи напрям розповсюдження.

42. Спектри рентгенівського випромінювання.

203-207



Частоти K -серії можна визначити із моделі водисподібного атома, якщо врахувати заряд ядра, екранований електроном, що залишився на K -оболонці після іонізації атома. Отже,

$$h\nu_K = R(Z-1)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 2, 3, \dots, R - \text{стала Рідберга} \quad (11.1)$$

Аналогічно для L -серії, замість сталої екранування $\sigma_K \approx 1$ треба застосувати $\sigma_L > \sigma_K$. Отже

$$h\nu_L = R(Z - \sigma_L)^2 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right], n = 3, 4, \dots \quad (11.2)$$

Формула (11.1), якщо її записати у вигляді $Z-1 \sim \sqrt{\nu_K}$, є законом Мозлі (1913). На той час він відіграв вирішальну роль в уточненні порядку розташування хімічних елементів у таблиці Д.І. Менделєєва.

Можна виділити такі особливості характеристичних рентгенівських спектрів:

1) зростання номера хімічного елемента веде до змиснення спектрів до короткохвильової ділянки діапазону довжини хвилі;

2) на характеристичні спектри атомів не впливає його входження до складу хімічної сполуки, оскільки внутрішні оболонки не беруть участь в утворенні хімічного зв'язку;

3) K -серія складається із дублетних ліній, відповідно до тонкої структури збуджених термів (див. (11.1)).

Типовий спектр рентгенівського випромінювання, що виникає у процес бомбардування металевого (Mo) анода високоенергетичними електронами, подано на рис. 11.3. Видно, що, поряд із характеристичними лініями $\lambda_{\alpha} \approx 0,07$ нм, $\lambda_{\beta} \approx 0,06$ нм, спостерігається неперервний спектр гальманового випромінювання (рис. 11.4).

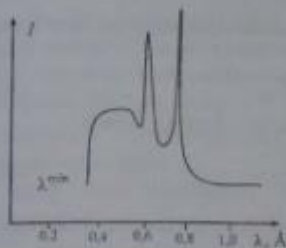


Рис. 11.3. Спектр рентгенівського випромінювання Mo: $U_{ст} = 35$ кВ

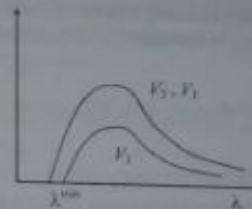


Рис. 11.4. Залежність інтенсивності I гальманового рентгенівського випромінювання від довжини хвилі λ .

Згідно із класичною електродинамікою, інтенсивність випромінювання диполя пропорційна квадрату прискорення зарядженої частинки. Останнє пропорційне заряду Z ядра атомів матеріалу анода. Гранична довжина хвилі фотона визначається енергією електрона

$$\lambda^{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1,24}{U[\text{кВ}]} [\text{нм}], \quad (11.3)$$

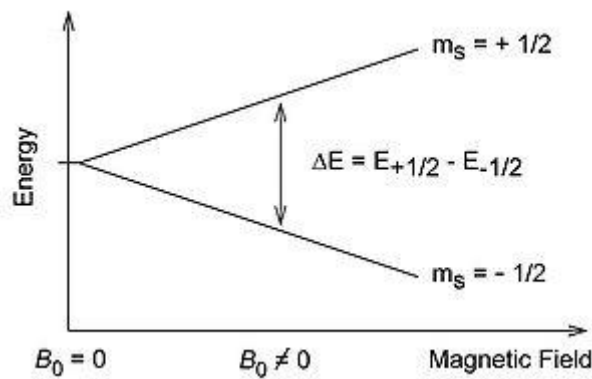
де U — прискорююча напруга електрона.

Послідовну теорію гальманового випромінювання можна побудувати тільки методами квантової електродинаміки.

43. Електронні і ядерні магнітні резонанси.

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) — це явище резонансного поглинання радіочастотних хвиль деякими ядрами атомів, що розміщені у зовнішньому магнітному полі. Найчастіше ЯМР досліди проводять на ядрах атомів водню, тобто на протонах, або на ядрах ізотопу вуглецю ^{13}C . На базі ЯМР була розвинута ЯМР-спектроскопія, що дозволяє з великою точністю розрізняти ядра елемента за їхніми властивостями в різному оточенні в молекулі.

Ядерний магнітний резонанс виникає за рахунок магнітних властивостей ядер. Ядра, які мають відмінний від нуля [спін \$I\$](#) , мають також пропорційний до нього [магнітний момент](#).



Розщеплення ядерних спінових рівнів в зовнішньому магнітному полі

$$\mu = \gamma \mathbf{I},$$

де γ — це гіромагнітне співвідношення ядра. При накладанні зовнішнього статичного магнітного поля \mathbf{B}_0 енергія взаємодії ядерних магнітних моментів з полем

$$E = -\mu \mathbf{B}_0$$

матиме лише дискретні значення. Це пов'язано з тим, що проекція спіну на вибраний напрямок у просторі (в даному випадку напрямок поля \mathbf{B}_0) може приймати лише дискретні значення. В термодинамічній рівновазі заселеність енергетичних рівнів буде різною і визначатиметься згідно з розподілом Больцмана. В результаті система ядер, поміщена в статичне магнітне поле, отримує здатність до резонансного поглинання електромагнітних хвиль радіочастотного діапазону при переходах між енергетичними рівнями. Циклічна частота хвиль ω , що поглинаються, пов'язана з різницею енергій між рівнями ΔE відомим співвідношенням із квантової механіки

$$\Delta E = \hbar \omega.$$

Пояснення ЯМР дуже подібне до пояснення ефекту Зеемана. У простому випадку системи ізольованих ядер зі спіном $1/2$ ЯМР можна пояснити, не вдаючись до квантової механіки.

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) — фізичне явище, яке полягає у вибіркового поглинанні електромагнітних хвиль парамагнітною речовиною, яку помістили у зовнішнє магнітне поле. Явище ЕПР було відкрито Євгенієм Завойським у Казанському університеті в Радянському Союзі в 1944 році. На основі цього явища було розроблено потужний спектроскопічний метод дослідження магнітних властивостей матеріалів.

Поглинання відбувається за рахунок переходів електронів між енергетичними рівнями, що виникають за рахунок взаємодії електронних спінів із зовнішнім магнітним полем (Ефект Зеемана). Явище ЕПР виникає якщо в речовині наявні неспарені електрони, носіями яких можуть бути іони перехідних елементів або радикали хімічних сполук. ЕПР можна також спостерігати і коли атоми чи молекули речовини мають лише спарені електрони. У цьому випадку, однак, вони повинні знаходитись у стані з високим спіном, наприклад, у триплетному стані. Такі експерименти є складнішими з огляду на те, що триплетні стани досить швидко загасають.

Типові ЕПР частоти лежать у мікрохвильовому діапазоні тобто від 1 до 1000 GHz. З теоретичної точки зору явище ЕПР дуже подібне до явища ядерного магнітного резонансу.

- На практиці записують та аналізують першу похідну спектру.
- ЕПР надзвичайно чутливий метод (до 10^{-16}), оскільки природний фон вільних радикалів мізерний.
- Для ЕПР сила магнітного поля потрібна в 660 раз нижча, ніж для ЯМР тієї ж робочої частоти, оскільки маса електрона менша, ніж протона
- Сигнал ЕПР органічних радикалів зазвичай розщеплений за рахунок взаємодії спіну неспареного електрона та сусідніх ядер (протонів, ^{14}N , та інших)
- На відміну від ЯМР в молекулі зазвичай спостерігають тільки один ЕПР-сигнал (монорадикал)

44. Порівняльний аналіз ефектів зеймана та пашена бака.

Ефектом Зеємана називають розщеплення спектральних ліній і рівнів енергії в зовнішньому магнітному полі.

При спостереженні випромінювання, яке поширюється перпендикулярно до напрямку напруженості \vec{H} магнітного поля, лінія ν_0 симетрично розщеплюється на три компоненти з частотами ν_{+1} , ν_0 і ν_{-1} . При цьому всі три компоненти лінійно поляризовані. Для середньої компоненти ν_0 , яку називають π -компонентою, коливання електричного вектора \vec{E} напрямлені вздовж напруженості \vec{H} зовнішнього магнітного поля. Для крайніх компонент ν_{+1} і ν_{-1} (так звана σ -компонента) коливання електричного вектора \vec{E} перпендикулярні до напрямку \vec{H} .

При спостереженні випромінювання, яке поширюється вздовж напрямку магнітного поля, лінія ν_0 зникає, а крайні лінії ν_{+1} і ν_{-1} виявляються поляризованими по колу з протилежними напрямками обертання. Такий тип розщеплення спектральних ліній називають нормальним, або простим, ефектом Зеємана. Для нього відстань між середньою і крайніми лініями нормального триплету $\Delta\nu_0 = \nu_{+1} - \nu_0 = \nu_0 - \nu_{-1}$ виявляється такою, що

$$\Delta\nu_0 = \frac{\mu_0 e H}{4\pi m_e} = \frac{\mu_0 \mu_B H}{h}, \quad (15.35)$$

де $\mu_B = \frac{he}{2m_e}$ магнетон Бора; μ_0 — магнітна стала. Нормальний ефект Зеємана відносно легко спостерігається в спектрах лужноземельних елементів, а також у спектрах Zn, Cd, Hg.

Нормальний ефект Зеємана пояснив ще Х. Лоренц (1897 р.) на основі класичної електронної теорії. Квантово-механічна теорія ефекту Зеємана ґрунтується на аналізі розщеплення енергетичного рівня випромінювального електрона в атомі (розглядається атом з одним

випромінювальним електроном), який вміщено в постійне магнітне поле з напруженістю \vec{H} . у випадку нормального ефекту Зеемана прийнято вважати, що електрон має тільки орбітальний магнітний момент $\vec{\mu}_m$. У магнітному полі з індукцією \vec{B} електрон набуває додаткової енергії

$$\Delta W_{\text{магн}} = -(\vec{\mu}_m, \vec{B}) = -\mu_m \mu_0 H \cos(\vec{\mu}_m, \vec{B}) = -\mu_0 \mu_{mz} H, \quad (15.28)$$

де μ_{mz} — проекція магнітного моменту на напрям z магнітного поля. Виходячи з формул (15.27) і (15.29), дістанемо

$$\mu_{mz} = -\frac{e}{2m_e} L_{lz} = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l, \quad (15.37)$$

де m_l — магнітне квантове число.

Отже, додаткова енергія, якої набуває електрон атома в магнітному полі,

$$\Delta W_{\text{магн}} = \mu_0 \frac{e\hbar}{2m_e} m_l H = \mu_0 \mu_B m_l H. \quad (15.38)$$

Магнетон Бора μ_B є одиницею виміру електронних магнітних моментів. Аналогічно цьому величина $\mu_0 \mu_B H$ є одиницею виміру розщеплення енергетичних рівнів електронів у атомах, що перебувають у магнітному полі. Цю величину, що дорівнює розщепленню рівня $m_l = 1$ за рахунок орбітального магнітного моменту електрона, називають нормальним розщепленням. Якщо позначити енергію електрона в атомі в деякому стані 1 у відсутності магнітного поля W_1 , а m_1 — магнітне квантове число в цьому стані і відповідно W_2 і m_2 —

енергія електрона і магнітне квантове число в більш високому енергетичному стані, то повну енергію електрона в стані 1 і 2 за наявності зовнішнього магнітного поля можна записати так:

$$W'_1 = W_1 + m_1 \mu_0 \mu_B H, \quad (15.39)$$

$$W'_2 = W_2 + m_2 \mu_0 \mu_B H. \quad (15.40)$$

Частота оптичного переходу між станами 2 і 1 буде

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{W'_2 - W'_1}{h} = \frac{W_2 - W_1}{h} + (m_2 - m_1) \frac{\mu_0 \mu_B H}{h} = \\ &= \nu_0 + \Delta m_l \frac{\mu_0 \mu_B H}{h}, \end{aligned} \quad (15.4)$$

де ν_0 — частота спектральної лінії у відсутності зовнішнього магнітного поля. За правилом добору для магнітного квантового числа, при переходах між дозволеними рівнями $\Delta m_l = m_2 - m_1 = +1, 0, -1$. Тому частоти нормального триплету Зеємана мають такі значення:

$$\nu_{+1} = \nu_0 + \frac{\mu_0 \mu_B H}{h}, \quad \nu_0, \quad \nu_{-1} = \nu_0 - \frac{\mu_0 \mu_B H}{h}. \quad (15.4)$$

Ці значення збігаються з дослідом у разі сильних магнітних полів. Критерій сильного і слабого магнітного поля в ефекті Зеємана пов'язаний з нормальним розщепленням $\mu_0 \mu_B H$. Якщо ця величина набагато перевищує різницю між енергіями двох енергетичних рівнів i -го і j -го у відсутності магнітного поля

$$(\mu_0 \mu_B H) \gg |W_i - W_j|,$$

то магнітне поле вважають сильним (W_i і W_j — енергії двох рівнів у атомі). Магнітне поле, що

задовольняє протилежну умову $(\mu_0 \mu_B H) \ll |W_i - W_j|$, називають слабким.

У слабкому магнітному полі спостерігається аномальний або складний ефект Зеємана. У цьому разі спектральні лінії розщеплюються на кілька компонент, які належать за своєю поляризацією або до π -, або до σ -компонент. Аномальний ефект Зеємана дістав своє тлумачення після виявлення спіну електрона. При поясненні нормального ефекту Зеємана береться до уваги лише орбітальний магнітний момент електрона. Наявність у електрона спіну і власного магнітного моменту ускладнює картину розщеплення енергетичних рівнів і спектральних ліній у магнітному полі.

При збільшенні напруженості магнітного поля взаємодія між орбітальним та спіновим моментами стає все менш істотною порівняно із взаємодією кожного з них окремо із зовнішнім полем. Розщеплення спектральних ліній при цьому зростає і поступово починають зливатися компоненти мультиплетів сусідніх спектральних ліній. У сильному магнітному полі з усіх компонент мультиплетів залишаються три лінії для нормального (поздовжнього) ефекту Зеємана. Перехід від аномального до нормального ефекту Зеємана при збільшенні напруженості зовнішнього магнітного поля називають ефектом Пашена — Бака.

Ефект Пашена - Бака полягає в тому, що в сильних магнітних полях складне зеємановського розщеплювання переходить у просте. Відкрито Фрідріхом Ріллей і Ернстом Баком в 1912 році.

Ефект Пашена - Бака настає, коли напруженість магнітного поля H перевищує величину, при якій розщеплення рівнів енергії H стає більше, ніж розщеплення тонкої структури. При цьому магнітне поле руйнує зв'язок між орбітальним і спінові моментами. Коли $s = 0$, ефекти Пашена - Бака і Зеемана еквівалентні.

45. Атом в зовнішньому магнітному полі : ефект зеемана.

Ефект Зеемана — явище розщеплення вироджених квантово-механічних станів та ліній оптичних спектрів у зовнішньому магнітному полі.

Зееман виявив, що лінії в лінійчатих оптичних спектрах розщеплюються на компоненти в магнітному полі. Чим більша напруженість магнітного поля, тим сильніше розщеплення. Квантова механіка пояснила це явище розщепленням вироджених електронних термів, тож таке виродження стали теж називати ефектом Зеемана.

Фізична природа.

Завдяки ізотропності простору енергетичні рівні квантовомеханічної системи зазвичай не залежать від магнітного квантового числа (на мові фізиків незалежність енергії від квантового числа називають **виродженням**). У магнітному полі ізотропність зникає. Навіть у площині перпендикулярній до напрямку поля рух проти годинникової стрілки відрізняється від руху за годинниковою стрілкою, а отже, якщо фізична система, наприклад, атом чи молекула мають орбітальний момент, то в прикладеному магнітному полі їхня енергія змінюється в залежності від напрямку обертання в системі.

З точки зору класичної механіки швидкість обертання, а отже момент кількості руху змінюються неперервно. В квантовій механіці проекція моменту кількості руху на напрямок поля приймає лише певні дискретні значення, які задаються певним квантовим числом, що отримало назву магнітного квантового числа. Як наслідок, енергія атома чи молекули у стані із ненульовим орбітальним моментом розщеплюється на кілька дискретних рівнів. Про це розщеплення говорять як про **зняття виродження**.

Оскільки лінії оптичних спектрів пояснюються переходами між енергетичними рівнями, то розщеплення цих рівнів призводить до відповідного розщеплення ліній оптичних спектрів. Якщо, наприклад, основний стан атома є невиродженим (s -станом), а переходи відбуваються в трикратно вироджений p -стан, то оптична лінія розщепиться на три близькі складові, які розходяться при зростанні магнітного поля.

Нормальний ефект зеймана.

При спостереженні в перпендикулярному до поля напрямку оптична лінія розщеплюється на 3, відповідно до правила відбору

$$\Delta m_j = 0, \pm 1.$$

Лінії при цьому поляризовані лінійно, крайні перпендикулярно до магнітного поля, середня — паралельно до нього.

При спостереженні у напрямку магнітного поля середня лінія зникає, а дві крайні лінії поляризовані циркулярно, одна за годинниковою стрілкою, інша проти неї.

Така картина виникає в багатьох випадках і називається **нормальним ефектом Зеемана**.

Аномальний

У випадку, коли розщеплення електронних термів, між якими відбувається оптичний перехід, неоднакове за величиною, а залежить від множника Ланде, виникає **аномальний ефект Зеемана**, й число ліній в оптичному спектрі більше, ніж 3. На відміну від нормального ефекту Зеемана, аномальний ефект Зеемана неможливо пояснити за класичними уявленнями.

46. Атом в зовнішньому електричному полі: ефект Штарка.

Явление Штарка состоит в том, что при наложении электрического поля энергетические уровни атомов, молекул и кристаллов расщепляются на подуровни и смещаются. Экспериментально это наблюдается в расщеплении и смещении спектральных линий в спектрах испускания и поглощения. Штарк подробно исследовал это явление на линиях серии Бальмера атома водорода. Позднее оно было обнаружено на молекулах и кристаллах.

Классическая теория не в состоянии объяснить эффект Штарка. Теория явления Штарка, основанная на полуклассической теории Бора, была построена Шварцшильдом и Эпштейном в 1916 г. Их основные результаты были подтверждены в квантово-механической теории Шредингера в 1926 г. В обеих теориях использовались методы теории возмущений, суть которой состоит в том, что при взаимодействии двух частиц учитывается основная энергия, то есть та энергия, которая максимальна. Далее решается уравнение Гамильтона. Потом учитываются малые поправки – малые энергии – возмущения.

Рассмотрим эффект Штарка в атоме. Внешнее электрическое поле будем считать однородным. Явление Штарка проявляется по-разному в зависимости от того, имеется ли у атома в отсутствии внешнего электрического поля собственный дипольный момент, или нет. Если дипольный момент имеется, то при наложении электрического поля атом получает дополнительную энергию: $\Delta E = -\vec{p} \cdot \vec{E}$, где \vec{p} – дипольный момент. Тогда смещение энергетических уровней и расщепление будут пропорциональны первой степени напряжённости поля. Этот эффект и был обнаружен Штарком. Если же у атома нет собственного дипольного момента, то при помещении атома во внешнее электрическое поле, возбуждается индуцированный дипольный момент. Этот дипольный момент есть $\vec{p} = \alpha \vec{E}$, где α – полярность атома. При увеличении электрического поля от 0 до E , дипольный момент атома будет увеличиваться от 0 до αE , при этом над атомом будет совершаться работа: $A = \int_0^E \alpha E' dE' = \frac{1}{2} \alpha E^2$. Эта работа идёт на приращение энергии атома в электрическом поле, а значит на расщепление и смещение спектральных линий (энергетических уровней). То есть эффект Штарка в этом случае пропорционален E^2 и называется квадратичным эффектом Штарка. При прочих равных условиях квадратичный эффект Штарка гораздо меньше линейного эффекта Штарка.

Если у атома был дипольный момент, то возникает добавочный. Его можно считать пропорциональным полю. Тогда происходит наложение квадратичного и линейного эффектов Штарка. Картина расщепления становится несимметричной, всё больше смещаясь в сторону низких энергий, и тем сильнее, чем выше они расположены.

Спектральные линии смещаются в сторону меньших частот. Это смещение не велико. Для серии Бальмера . Расстояние между крайними: .

Если напряжённость поля меньше , квадратичный эффект Штарка практически не сказывается. Его необходимо учитывать при напряжённостях порядка .

47. Періодична система елементів

Періодична система елементів — класифікація хімічних елементів, розроблена на основі періодичного закону.

Сучасне формулювання періодичного закону звучить так: властивості елементів перебувають у періодичній залежності від заряду їхніх атомних ядер. Заряд ядра Z дорівнює атомному (порядковому) номеру елемента в системі. Елементи, розташовані за зростанням Z (H, He, Li...) утворюють 7 періодів. Період — сукупність елементів, що починається лужним металом та закінчується благородним газом (особливий випадок — перший період, що складається з двох неметалічних елементів — H та He). У 2-у і 3-у періодах — по 8 елементів, у 4-у і 5-у — по 18, у 6-у 32. Вертикальні стовпці — групи елементів з подібними хімічними властивостями. Всередині груп властивості елементів також змінюються закономірно (наприклад, у лужних металів від Li до Fr зростає хімічна активність). Елементи $Z = 58-71$ та $Z = 90-103$, особливо схожі за властивостями, утворюють два сімейства — лантаноїдів та актиноїдів. Періодичність властивостей елементів зумовлена періодичним повторенням конфігурації зовнішніх електронних оболонок атомів.

48. Молекула водню

Атом водню (Гідроген) — найпростіший із атомів хімічних елементів. Він складається з позитивно зарядженого ядра, яке для основного ізотопу є просто протоном, і одного електрона. Квантовомеханічна задача про дозволіні енергетичні стани атома водню розв'язується точно. Зважаючи на цю обставину, хвильові функції, отримані як власні функції цієї задачі, є базовими для розгляду решти елементів періодичної таблиці. Саме тому атом водню має велике значення для фізики й хімії.

До складу атома водню входить ядро з масою M і зарядом $+e$ та електрон із зарядом $-e$. Взаємодія між ними — кулонівське притягання.

Гамільтоніан атома водню має вигляд [1]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|},$$

де \mathbf{R} — радіус-вектор ядра, а \mathbf{r} — радіус-вектор електрона.

При переході до системи координат, зв'язаної з центром мас, гамільтоніан розбивається на два незалежні доданки.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_C}\nabla_{R_C}^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\rho}^2 - \frac{e^2}{\rho},$$

де $M_c = M + m$ — сумарна маса електрона й ядра, $\mu = \frac{Mm}{M + m}$ — приведена маса електрона, \mathbf{R}_C — радіус-вектор центра мас, $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ — вектор, який сполучає ядро з електроном.

Перший член у гамільтоніані описує поступальний рух атома водню, як цілого. Надалі його не розглядатимемо.

У сферичній системі координат гамільтоніан відносного руху електрона навколо ядра записується у вигляді:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\hat{L}^2}{2\mu\rho^2} - \frac{e^2}{\rho},$$

де \hat{L}^2 — оператор квадрата кутового моменту.

Гамільтоніан комутує із оператором квадрата кутового моменту, а тому має спільні з ним власні функції.

Власні функції і дозволені значення енергії

Тривимірна візуалізація атомних орбіталей

Власні функції гамільтоніана мають вигляд:

$$\psi_{nlm} = \tilde{\rho}^l e^{-\tilde{\rho}/2} L_{n+l}^{2l+1}(\tilde{\rho}) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

де $\tilde{\rho} = \frac{2\rho}{na_0}$, a_0 — радіус Бора, L_i^j — поліноми Лагера, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — сферичні гармоніки.

Функції характеризуються трьома цілими квантовими числами

$n = 1, 2, 3, \dots$ — основне квантове число.

$l = 0, \dots, n-1$ — орбітальне квантове число.

$m = -l, \dots, l$ — магнітне квантове число.

Крім того, електронні хвильові функції характеризуються ще одним квантовим числом — спіном, який з'являється при врахуванні релятивістських ефектів. Спінове квантове число приймає значення $s_z = \pm 1/2$.

Власні значення гамільтоніана дорівнюють

$$E_n = -R \frac{1}{n^2},$$

де $R = \frac{\mu\alpha^2}{2\hbar^2} \approx 13.6$ еВ — константа (α — стала тонкої структури).

Власні значення гамільтоніана відповідають можливим значенням енергії атома водню. Вони залежать тільки від основного квантового числа n . Кожен із енергетичних рівнів атома водню, крім першого, вироджений. Одному значенню енергії відповідає n^2 можливих функцій, з врахуванням спіну $2n^2$.

Хвильова функція основного стану

В основному стані хвильова функція атома водню має вигляд:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z\rho/a_0},$$

де $Z = 1$ — зарядове число для ядра атома водню.

49. Молекулярний іон водню. Обмінна взаємодія

Молекулярний іон водорода — простейший двухатомний іон H_2^+ , утворюється при іонізації молекули водорода. В молекулярному іоні H_2^+ утворюється одноелектронна хімічна зв'язь (Одноелектронна хімічна зв'язь — це простейша хімічна зв'язь, обумовлююча існування молекулярних сполучень за допомогою кулонівського утримання двох атомних ядер одним електроном. Головні відмінні риси одноелектронної хімічної зв'язі - це зниження повної енергії молекулярної системи порівняно з енергією ізольованих атомів і атомних фрагментів, з яких вона утворена) з відстанню $d_{HH} = 1,07 \text{ \AA}$. Одноелектронна зв'язь менш міцна (енергія розриву 61 ккал/моль), ніж звичайна двоелектронна зв'язь в нейтральній молекулі водорода ($d_{HH} = 0,74 \text{ \AA}$, енергія розриву 104 ккал/моль). Розрахунки залежностей повної енергії і її складових від між'ядерної відстані для найпростішої структури з хімічною зв'яззю — молекулярного іона водорода H_2^+ з одноелектронною зв'яззю — показують, що мінімум повної енергії, який досягається при рівноважному між'ядерному відстані, рівному $1,06 \text{ \AA}$, пов'язаний з різким зниженням потенціальної енергії електрона внаслідок концентрації і стиснення електронної густоти в між'ядерній області.

Обмінна взаємодія — особливий, властивий лише квантовій механіці, внесок в енергію багаточасткової системи, зв'язаний із ідентичністю часток. За своєю природою обмінна взаємодія не є окремим типом взаємодії, на зразок гравітаційної, сильної чи слабкої взаємодії. Обмінна взаємодія виникає як наслідок нерозрізнюваності часток у квантовій механіці і реалізується через кулонівську взаємодію. Обмінна взаємодія є винятково квантовим явищем і не має аналогу в класичній фізиці. Дві ідентичні квантовомеханічні частинки неможливо жодним чином розрізнити, чи навіть пронумерувати, оскільки жодна з частинок не має чітко визначеної траєкторії. Квантовомеханічну частинку, наприклад, електрон, можна уявити собі у вигляді хмарки. Дві такі хмарки настільки схожі між собою, що абсолютно неможливо сказати, де перший електрон, а де другий, особливо у випадку, коли хмарки перекриваються. При розрахунку взаємодії ідентичних часток їх все ж нумерують, але в такому випадку математичний вираз для енергії містить додаткові члени, які враховують можливість того, що частинки зовсім несподівано «перестрибують» від атома до атома, міняючись місцями з іншими електронами. Ці додаткові внески до енергії багаточасткової системи називають обмінною взаємодією.

50. Гібридні орбіталі в ковалентному зв'язку

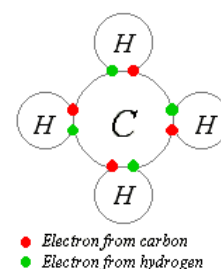
Гібридизація орбіталей — суперпозиція різних, але близьких за енергією орбіталей даного атома, з виникненням того ж числа нових гібридних орбіталей схожої форми та виразної просторової спрямованості. Ці гібридні орбіталі переводяться одна в одну перетвореннями певної точкової групи симетрії. Гібридизація атомних орбіталей відбувається при виникненні ковалентних зв'язків між атомами.

Гібридна орбіталь — атомна орбіталь, отримана змішуванням двох чи більше атомних орбіталей атома з різними значеннями орбітального квантового числа, має виражене спрямування. Найвідоміші цих орбіталей пояснюється геометрія переважної більшості органічних та неорганічних молекул. Відомі такі їх типи:

sp-гібридні орбіталі — вони утворені змішуванням однієї s та однієї p атомних орбіталей, кут між такими орбіталями складає 180° , утворюють лінійну структуру;
sp² гібридні орбіталі — вони утворені змішуванням однієї s та двох p атомних орбіталей, кут між ними складає 120° , утворюють тригональну плоску структуру;
sp³ гібридні орбіталі — вони утворені змішуванням однієї s та трьох p атомних орбіталей, кут між ними складає 109° , утворюють тетрагональну структуру;

51. Ковалентний зв'язок, молекулярні орбіталі

Ковалентний зв'язок — хімічний зв'язок, характерною особливістю якого є те, що задіяні атоми ділять між собою одну чи більше спільних пар електронів, які і спричиняють їх взаємне притягування, що утримує їх у молекулі. Електрони при цьому, як правило, заповнюють зовнішні електронні оболонки задіяних атомів.



Молекулярная орбиталь — множество состояний электрона в молекуле.

В теории молекулярной орбитали молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохранивших индивидуальность атомов. Соответственно электроны воспринимаются как общие для всей молекулы, и рассматриваются их состояния применительно к молекуле, а не применительно к атому. Однако молекулярные орбитали образуются из атомных орбиталей входящих в молекулу атомов.

52. Коливальні і орбітальні стани молекул

Енергии колебания и вращения

При заданном электронном состоянии движение ядер есть движение точечных частиц, взаимодействующих между собой с потенциалом $E_n(R)$. Положение двух ядер задается шестью координатами, определяющими движение молекулы как целого, вращение молекулы и радиальное движение ядер (колебания). Поступательное движение соответствует свободному движению центра масс молекулы и не представляет интереса. Уравнение Шредингера для ядерной волновой функции в системе центра масс допускает разделение радиальной и угловых переменных: $\Phi_{\text{яд}}(R) = \phi(R) \cdot Y(\Omega)$. (Здесь Ω — координаты, характеризующие направление оси молекулы. Не путать с квантовым числом Ω выше!) Из уравнения для $\phi(R)$ следует, что в системе центра масс движение ядер происходит в потенциале

$$U(R) = E_n(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)$$

где μ – приведенная масса; $J = 0, 1, 2 \dots$ – вращательное квантовое число, определяющее квадрат вращательного момента ядер

$$M^2 = \hbar^2 J(J+1)$$

Таким образом, в заданном электронном терме $E_n(R)$ для каждого конкретного значения J возникает свой потенциал $U(R)$, в котором надо рассматривать радиальное движение ядер. Однако второе слагаемое в $U(R)$, обусловленное вращательным движением ядер, при не слишком больших значениях вращательного квантового числа мало. Поэтому в нем можно приближенно заменить R на R_e – равно-весное значение межъядерного расстояния. При этом допущении энергия движения ядер складывается из двух независимых частей

$$E_{яд} = E_{кол} + E_{вр},$$

где $E_{вр} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1)$ – энергия вращательного движения ядер.

Величину $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$ называют вращательной постоянной. Вводя момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через центр масс молекулы, $I = \mu R_e^2$, получаем,

что $B = \frac{\hbar^2}{2I}$. Вращательная постоянная определяет характерную величину энергии вращения ядер в молекуле, хотя расстояние между соседними вращательными уровнями энергии $\Delta E_{J,J-1} = E_J - E_{J-1} = 2\hbar B J$, то есть линейно увеличивается с J (рис. 3).

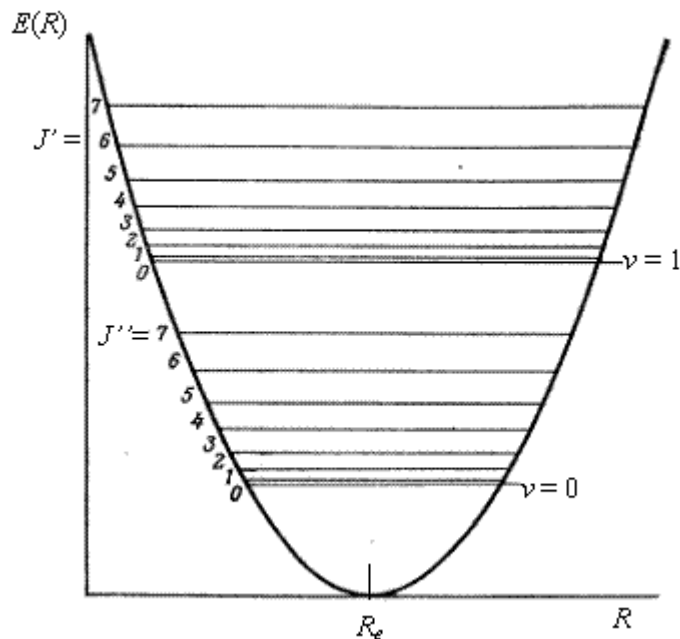


Рис. 3. Вращательные уровни энергии для двух колебательных состояний двухатомной молекулы

Энергетический спектр колебаний $E_{\text{кол}}$ формируется при относительном движении ядер в потенциале $E_n(R)$. Если вблизи минимума разложить функцию $E_n(R)$ в ряд Тейлора и ограничиться только квадратичным слагаемым (приближение гармонического осциллятора), то уровни колебательной энергии будут эквидистантны:

$$E_{\text{кол}}^{(2\text{ая}, \text{кл})} = \hbar \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Здесь $\omega = \sqrt{k/\mu}$ – частота колебаний молекулы; k – константа квазиупругой связи атомов; $\nu = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число. Приближение гармонического осциллятора для колебаний ядер справедливо лишь для небольших значений колебательного квантового числа (колебаний не-большой амплитуды). С увеличением отклонения от точки равновесия становится существенным ангармонизм молекулярных колебаний (рис. 4). Реальная потенциальная кривая постепенно расширяется, что приводит к сгущению колебательных уровней энергии, описываемому бесконечным разложением вида

$$E_{\text{кол}} = \hbar \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega x \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \hbar \omega y \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

Второе слагаемое называется поправкой на ангармоничность, его отрицательный знак – спектроскопическая традиция, так, чтобы коэффициент ангармоничности x был положителен.

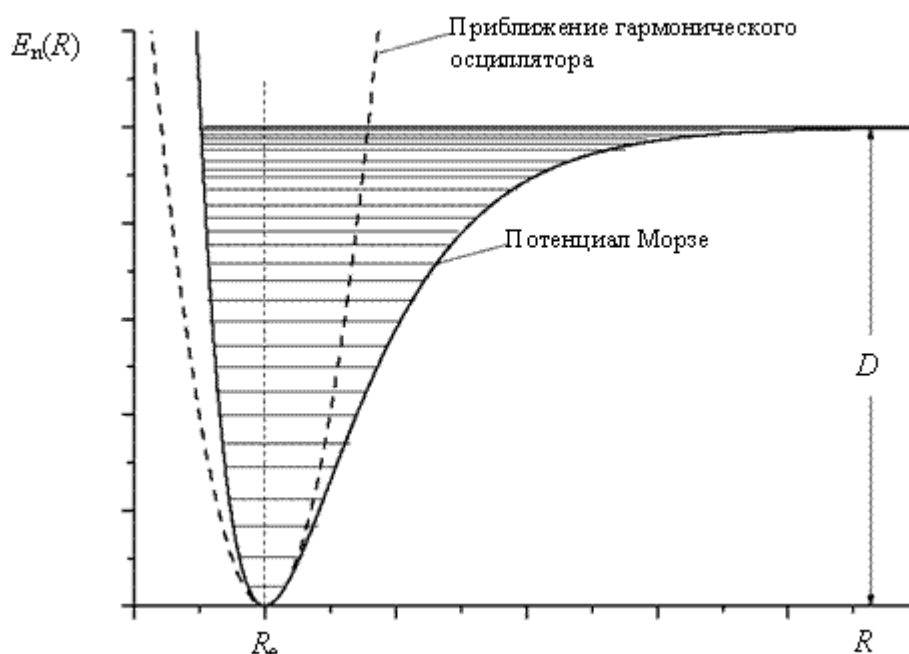


Рис. 4. Сравнение потенциала Морзе и потенциала гармонического осциллятора

Удобной аппроксимацией реальных электронных термов двухатомных молекул является *потенциал Морзе*:

$$U_{\text{Morse}}(R) = D \{1 - \exp[-\alpha (R - R_e)]\}^2$$

Точка $R = R_e$ соответствует положению минимума потенциальной кривой (равновесному межъядерному расстоянию), а величина D – глубине потенциальной ямы, которая (за вычетом энергии нулевых колебаний) равна энергии диссоциации молекулы. Разлагая потенциал Морзе в ряд Тейлора вблизи положения равновесия, легко получить, что частота бесконечно малых колебаний вблизи точки равновесия (так называемая *равновесная частота* колебаний ангармонической системы) оказывается равной

$$\omega = \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{\mu}}.$$

При движении частицы в потенциале Морзе существует точное решение уравнения Шредингера, а энергетический спектр частицы описывается выражением [3]

$$E_{\text{vib}}^{(\text{Morse})} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2,$$

т. е. бесконечный ряд (1) строго обрывается на квадратичном по $\left(v + \frac{1}{2} \right)$ слагаемом.

Зависимость $E_{\text{vib}}^{(\text{Morse})}$ от v имеет максимум при $v_{\text{max}} = \frac{1}{2x} - \frac{1}{2}$, который соответствует достижению уровня диссоциации $D = E(v_{\text{max}})$; спадающая ветвь $E(v)$, очевидно, нефизична. Отсюда получаем, что D и x связаны соотношением $4xD = \hbar\omega$. В потенциале Морзе расстояние между соседними уровнями (так называемая первая разность) с ростом v уменьшается линейно:

$$\Delta E_{v,v-1} \equiv E(v) - E(v-1) = \hbar\omega (1 - 2xv)$$

На практике линейная зависимость первых разностей $\Delta E_{v,v-1}$ от v наблюдается с хорошей степенью точности для большого числа молекул.

Часто состояние молекулы условно обозначают набором квантовых чисел (n, v, J) , где n – совокупность квантовых чисел, характеризующих волновую функцию электронов. При обсужденных выше допущениях энергия состояния есть сумма энергии свободного движения центра масс (поступательной энергии), а также электронной, колебательной и вращательной энергий молекулы

53. Ионный зв'язок: цикл Борна-Габера.

Ионная связь — очень прочная химическая связь, образующаяся между атомами с большой разностью ($>1,5$ по шкале Полинга) электроотрицательностей, при которой общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью. Это притяжение ионов как разноимённо заряженных тел. Примером может служить соединение CsF, в котором «степень ионности» составляет 97 %. Ионная связь — крайний случай поляризации ковалентной полярной связи. Образуется между типичными металлом и неметаллом. При этом электроны у металла полностью переходят к неметаллу, образуются ионы.

Цикл Борна – Габера. Цикл полягає в зіставленні енергій процесів отримання іонного кристала двома різними способами з відповідних простих речовин, взятих за стандартних умов.

54. Основні типи зв'язку в твердому тілі, координаційна сфера.

Ковалентний (10eВ), Іонний (5-8eВ), Металевий (1-2eВ), Водневий(0,5eВ) Ван дер Вальсівський (0,1-0,01 eВ)

Металічний зв'язок — тип хімічного зв'язку, при якому валентні електрони атомів делокалізуються і починають взаємодіяти з атомними основами усього тіла. При встановленні металічного типу зв'язку з атомів утворюється метал, в якому позитивно заряджені іони занурені в електронний газ. Незважаючи на заряджений стан іонів, взаємодія між ними екранується рухливими електронами, й не поширюється на далекі відстані. Наявність вільних електронів визначає всю сукупність властивостей речовин у металічному стані: високу електро- і тепло-провідність; позитивний температурний коефіцієнт електроопору, здатність добре відбивати світлові хвилі (що зумовлює їхній характерний блиск і непрозорість), високу пластичність (ковкість), термоелектронну емісію, явище фотоефекту, магнітні властивості та ін.

Водневий зв'язок — різновид хімічного зв'язку, що реалізується за донорно-акцепторним механізмом між двома ковалентно зв'язаними атомами з великим значенням електронегативності (O, N, F, а також P[1]) за посередництвом атома Гідрогену H. Водневий зв'язок є важливим для органічної хімії. Завдяки водневому зв'язку вода (головний розчинник у неорганічній хімії та біохімії) має високу температуру плавлення і кипіння. Водневий зв'язок з'єднує подвійну спіраль ДНК (носія генетичної інформації), а також відповідає за формування вторинної і третинної структури білків.

Сили Ван дер Ваальса — сили міжмолекулярної взаємодії з енергією 0,8 — 8,16 кДж/моль, загальний термін для позначення сил взаємодії між нейтральними атомами на далекій, у порівнянні з розмірами атомів, відстані. Сили Ван дер Ваальса задаються сферично симетричним потенціалом, обернено пропорційним відстані у шостому степені:

$$U = -\frac{a}{r^6}$$

Комплексні сполуки або координаційні сполуки — складні хімічні сполуки, в яких можна виділити центральний атом (комплексоутворювач) і безпосередньо зв'язані з ним молекули або йони — так звані ліганди або аденти. Центральний атом та ліганди утворюють внутрішню сферу (комплекс); молекули або йони, які оточують комплекс — зовнішню координаційну сферу. Центральним атомом можуть бути як метали змінної валентності з позитивним зарядом ядра, так і неметали. Утворення комплексних сполук широко використовується в різноманітних галузях хімічної технології (виділення, очищення, розділення платинових, рідкісноземельних та деяких інших металів).

Загальні відомості про комплексні сполуки

Хімія комплексних сполук (координаційна хімія) є однією з галузей сучасної хімії, що інтенсивно розвиваються. У зв'язку з цим, поняття «комплексні сполуки» постійно уточнюється і доповнюється.

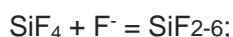
Відповідно до класичного визначення, комплексні сполуки — це сполуки, до складу яких входять комплексні частинки, що вміщують центральний атом (комплексоутворювач) оточений лігандами.

За Ф. Коттоном і Дж. Вілкінсоном дане визначення комплексних сполук потребує деяких уточнень:

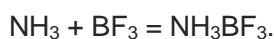
по-перше, комплексоутворювач і ліганди повинні бути стабільними при звичайних умовах;

по-друге, реакції комплексоутворення повинні протікати у звичайних хімічних умовах.

по-третє, до комплексних сполук слід віднести також продукти приєднання лігандів до молекул:



і продукти взаємодії молекул за донорно-акцепторним механізмом:



Отже, класичне визначення комплексних сполук потребує доповнень:

Комплексні сполуки — це сполуки, до складу яких входять комплексні частинки (комплекси), що вміщують центральний атом (комплексоутворювач) оточений лігандами. Утворення комплексів можна представити як результат взаємодії за донорно-акцепторним механізмом стабільних при звичайних умовах частинок: атомів, йонів або молекул.

Приведене вище визначення вказує, що, наприклад, такі частинки як CH_4 , SO_2 , NO та інші недоцільно представляти як комплекси, оскільки частинки C^+ і H , S^{6+} і O^{2-} , N^{5+} і O^{2-} при звичайних умовах не існують.

Найхарактернішим комплексоутворення є саме для d-елементів.

Наявність значної кількості валентних частково заповнених орбіталей і схильність до утворення ковалентного зв'язку визначає значну кількість комплексних сполук, що утворюють d-елементи.

Геометрія комплексних сполук

Розташування атомів навколо металічного центра (зокрема металів d-блоку) в координаційних частинках. Воно залежить від природи атома металу та його координаційного числа. Певним координаційним числом може відповідати більше одного розташування донорних атомів (менш загальні зазначені в дужках). Координаційному числу 2 відповідає лінійне розташування атомів біля металічного центра, 3 — тригональне планарне (тригональне пірамідальне), 4 — тетраедральне, квадратно планарне, 5 — тригональне біпірамідальне, пірамідальне з квадратом в основі, 6 — октаедральне (тригональне призматичне), 7 — пентагонально біпірамідальне (одновершинно тригонально призматичне, одновершинно октаедральне), 8 — додекадральне, квадратно антипризматичне, гексагонально пірамідальне (кубічне, двовершинне тригональне призматичне), 9 — тривершинно тригонально призматичне. Така регулярна геометрія не завжди витримується через наявність, наприклад стеричних ефектів.

Найхарактернішими координаційними числами d-елементів є 4 і 6 (наприклад: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$). Менш характерним є координаційне число 2, яке, як правило, мають [d-елементи](#) у [ступені окиснення](#) +1, наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Координаційні числа вищі за 6 є мало характерними і зустрічаються лише для деяких [d-елементів](#) другого і третього рядів ($\text{Ml}_3[\text{ZrF}_7]$, $\text{Ml}_4[\text{ZrF}_8]$). Величина координаційного числа визначається [електронною будовою](#), а також розмірами [комплексоутворювача](#) і [лігандів](#).

Стабільність комплексів d-елементів

Серед монодентатних [лігандів](#) найбільш стабільні комплекси з d-елементами утворюють [ціанід](#)-йон, [аміак](#), [галогенід](#)-йони і деякі інші. Утворення [ціанідних](#) комплексів є характерним для елементів [підгрупи Купруму](#), [підгрупи Цинку](#) і d-елементів VIII [групи](#). Вказані вище елементи (за винятком [Феруму](#)) утворюють також досить стабільні [аміачні](#) комплекси. Всі [d-елементи](#) утворюють більш-менш стабільні [галогенідні](#) комплекси.

Найменш характерним комплексоутворення є для елементів [підгрупи Скандію](#) і [Титану](#). Для даних елементів характерним є утворення фторидних комплексів складу $\text{Ml}_3[\text{ЭIII}\text{F}_6]$ і $\text{Ml}_4[\text{ЭIV}\text{F}_6]$.

Також для визначення стабільності металорганічних комплексів користуються емпіричним [правилом 18 електронів](#): стабільним буде той комплекс, на зовнішній валентній [орбіталі](#) якого є 18, як його власних електронів, так і електронів [лігандів](#). ВИСНОВОК: Координаційна хімія (хімія комплексних сполук) тривалий час вважалася одним з розділів неорганічної хімії; пояснювалося це тим, що більшість відомих раніше координаційних з'єднань містило в якості лігандов, як правило, типові неорганічні молекули і іони — [аміак](#), [воду](#), [нітро-](#), [роданогрупу](#) тощо. Експериментальні дослідження неорганічних комплексних сполук були розпочаті за кілька десятиліть до того, як стала бурхливо розвиватися органічна хімія. Після створення А. Вернером координаційної теорії хімія комплексних сполук стала поступово, протягом десятиліть, перетворюватися на самостійний розділ хімічної науки. Її успішне розвиток пов'язаний з іменами Трасера, Цейзе, Йергенсена, Грема, Клауса, Бломстранда, школи А. Вернера, а в двадцятому столітті — Л. А. Чугаєва, І. І. Черняєва, А. А. Грінберга, Чатти, Найхольма, Фішера, Бьеррума і багатьох інших вчених різних країн. У наші дні координаційна хімія — інтенсивно розвивається в різних напрямках наука, тісно переплітається з іншими областями хімії.

55. Міжмолекулярна взаємодія і сили Ван дер Вальса

Силы Ван-дер-Ваальса включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Они получили название в честь Я.Д. Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание межмолекулярные взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ. Основу ван-дер-ваальсовых сил

составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, и образуется устойчивая система.

56. Квантові стани електронів в кристалі: Сильний зв'язок

Наближення сильного зв'язку - метод розв'язку рівняння Шредінгера для знаходження енергетичних рівнів електронів у кристалічному твердому тілі в одноелектронному наближенні, в якому хвильова функція електрона будується як лінійна комбінація хвильових функцій атомів.

Гамільтоніан, що описує рух електрона в періодичному потенціалі в твердому тілі можна записати у вигляді

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n),$$

де \hbar - приведена стала Планка, m - маса електрона, $V(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$ - потенціальна енергія електрона, зумовлена взаємодією з n -тим атомом, \mathbf{a}_n - радіус-вектор n -го вузла.

Якщо функція $\phi(\mathbf{r})$ є власною функцією гамільтоніана

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}),$$

із енергією \mathcal{E}_0 , то в рамках методу сильного зв'язку хвильову функцію кристала шукають у вигляді

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n},$$

який задовільняє умові теорему Блоха

Наближення сильного зв'язку застосовують тоді, коли інтегралом перекриття функцій ϕ , локалізованих на різних вузлах кристалічної ґратки можна знехтувати:

$$\int \phi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{a}'_n) dV \approx 0 \quad \text{при } n \neq n'.$$

Тоді закон дисперсії для електронних рівнів запишеться у вигляді

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_0 + \sum_{n \neq n'} w_{nn'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n},$$

де

$$w_{nn'} = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) V(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{n'}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{n'}) dV.$$

Аналогічну процедуру можна провести з будь-якою атомною орбіталлю. Як наслідок атомний енергетичний рівень ϵ_0 розщеплюється при взаємодії електрона з іншими атомами кристала у вузьку зону.

57. Квантові стани електронів в кристалі: слабкий зв'язок

Наближення майже вільних електронів - метод у квантовій теорії твердого тіла, в якому заданий кристалічною ґраткою періодичний потенціал вважається малим збуренням щодо вільного руху валентних [електронів](#).

Наближення майже вільних електронів передбачає виникнення вузьких [заборонених зон](#) внаслідок [Бреггівської дифракції](#) електронів на [кристалічній ґратці](#).

[Гамільтоніан](#), що описує рух [електрона](#) в потенціальному полі [ядер атомів](#) у [наближенні середнього поля](#) задається формулою

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

де \hbar - [приведена стала Планка](#), m - [маса електрона](#), $V(\mathbf{r})$ - періодичний потенціал, що враховує взаємодію електрона з кристалічною ґраткою й іншими електронами.

[Хвильову функцію](#) електрона, що повинна задовільняти [теоремі Блоха](#), можна шукати у вигляді розкладу в [ряд Фур'є](#)

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},$$

де \mathbf{k} - [хвильовий вектор](#), \mathbf{G} - вектор [оберненої ґратки](#).

Якщо потенціал $V(\mathbf{r})$ малий за величиною в порівнянні з кінетичною енергією електрона, то рух електронів можна вважати майже вільним. Енергія електрона задається формулою

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

Ця формула справедлива усюди в [зоні Брілюєна](#), окрім того випадку, коли хвильова функція поступального руху електрона інтерферуватиме із хвилею, розсіяною на періодичному потенціалі. Така ситуація складається тоді, коли $\mathbf{k} \approx \mathbf{G}/2$. В цій області хвильових векторів використовується [двоххвильове наближення](#), згідно з яким амплітуди прямої й розсіяної хвилі визначаються системою рівнянь.

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) a_{\mathbf{k}} + V_{-\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0,$$

$$\left(\frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m} - E \right) a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}} = 0,$$

де $V_{\mathbf{G}}$ - коефіцієнти розкладу періодичного потенціалу в ряд Фур'є.

Ця система рівнянь має нетривіальний розв'язок при виконанні умови

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) \left(\frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m} - E \right) - V_{\mathbf{G}} V_{-\mathbf{G}} = 0,$$

що задає закон дисперсії електронних станів на границі зони Брілюєна. Безпосередньо на границі ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2/2$)

$$E = \frac{\hbar^2 G^2}{8m} \pm |V_{\mathbf{G}}|.$$

У проміжку енергій

між $E = \frac{\hbar^2 G^2}{8m} - |V_{\mathbf{G}}|$ і $E = \frac{\hbar^2 G^2}{8m} + |V_{\mathbf{G}}|$ електронних рівнів немає, чим визначається існування вузької забороненої зони.

58. Закон дисперсії для електрона в кристалічній ґратці

Энергия электрона $E(\mathbf{k})$ в кристалле может быть представлена в виде

$$E(\mathbf{k}) = E_a - C + J, \quad (3.12)$$

где E_a - энергия электрона в изолированном атоме, $(-C) < 0$ - изменение этой энергии за счет того, что электрон находится в суммарном поле $U(r)$ всех атомов решетки. Третий член, так называемый обменный интеграл J , связан с перекрытием волновых функций $\Psi(r)$ электронов, а также с энергией возмущения $W(r)$, равной разности $W(r) = U(r) - U_a(r)$ потенциальной энергии электрона в кристалле $U(r)$ и в изолированном атоме $U_a(r)$. Находясь в элементарном объеме $d\tau$, электрон приобретает дополнительную потенциальную энергию $W(r)$ благодаря перекрытию волновых функций с вероятностью $\Psi^*(r) * \Psi(r) d\tau$, пропорциональной этому перекрытию. Тогда **обменный интеграл**

$$J = \int \Psi^*(r) W(r) \Psi(r) d\tau$$

имеет смысл *среднего значения отклонения (возмущения) потенциальной энергии электрона, возникающего при сближении атомов.*

Для простой кубической решетки, учитывая перекрытие волновой функции $\Psi(r)$ в простейшем случае только с волновыми функциями 6-ти ближайших атомов, находящихся на расстоянии a_j , обменный интеграл J приобретает вид:

$$J = \sum_{j=1}^6 e^{ik a_j} \int \Psi_a^*(r) W(r) \Psi_a(r - a_j) d\tau$$

В записанной сумме интегралы одинаковы для всех ближайших атомов. Обозначая их величину буквой A , получим выражение для энергии электрона в периодическом поле кубической решетки

$$E(k) = E_a - C + A \sum_{j=1}^6 e^{ik a_j}, \quad (3.13)$$

В осях x, y, z , направленных по ребрам куба, выражение для энергии (3.13) принимает вид:

$$\begin{aligned} E(k) &= E_a - C + A (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) = \\ &= E_a - C + 2A (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Возмущение энергии $W(r) = U(r) - U_a(r)$ всегда отрицательно, так как потенциальная энергия электронов в кристалле ниже, чем в изолированном атоме. Но знак A не обязательно отрицательный, поскольку знак обменного интеграла зависит еще и от знаков волновых функций в области перекрытия. Для s -состояний (рис.29а) знаки обеих функций $\Psi_{1s}^{(a)}$ и $\Psi_{1s}^{(b)}$ положительны, а, поскольку $W(r) < 0$, то $A_s < 0$.

Для p -состояний в области перекрытия (рис.29б), волновые функции $\Psi_{2px}^{(a)}(x)$ и $\Psi_{2px}^{(b)}(x)$ имеют, в основном, противоположные знаки и $A_p > 0$.

Законы дисперсии для s - и p -электронов, соответственно, будут иметь следующий вид:

(3.15)

$$E_s(k) = E_{as} - 2|A_s|(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),$$

$$E_p(k) = E_{ap} + 2|A_p|(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (3.16)$$

Анализ зависимостей (3.15) и (3.16) показывает, что **внутри зон энергия электрона периодически зависит от волнового вектора \mathbf{k}** (а значит и от импульса $p = \hbar k$).

Ширина i -ой зоны $(E_{\max} - E_{\min})_i$ для кубической решетки, как следует из (3.3) и (3.4), равна (рис.30а)

$$(E_{\max} - E_{\min})_i = 12|A_i|. \quad (3.17)$$

На рисунке 31 представлены зависимости $E_s(k_x)$ и $E_p(k_x)$ в приведенной зоне $\left(-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq +\frac{\pi}{a}\right)$ значений компоненты k_x волнового вектора.

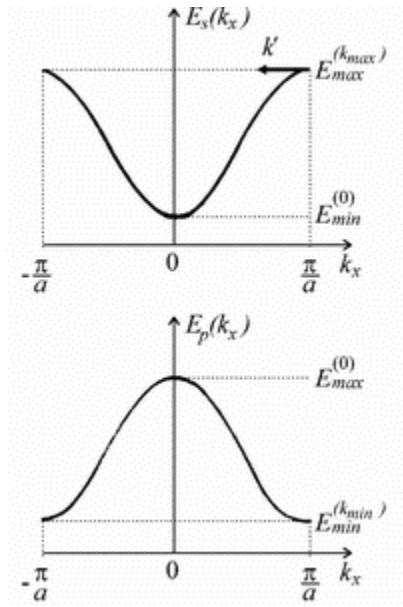


Рис. 31.

Проанализируем зависимость (3.15) $E_s(\mathbf{k})$ вблизи экстремумов, то есть вблизи дна зоны с энергией $E_{bt} = E_{as} - 6|A_s|$ и волновым вектором $\mathbf{k}_{bt} = 0$ и вблизи потолка зоны с энергией $E_{tp} = E_{as} + 6|A_s|$ и волновым вектором $\mathbf{k}_{tp} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$. Разложим функцию (3.15) $E_s(\mathbf{k})$ в ряд по компонентам волнового вектора \mathbf{k} вблизи дна зоны и по компонентам волнового вектора $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{k}_{tp}$ вблизи потолка зоны. Ограничиваясь только первыми членами разложения, получим, соответственно:

$$E_s(\mathbf{k}) = E_s(bt) + \frac{\hbar^2}{2m_{s(bt)}^*} k^2 \quad E_s(\mathbf{k}') = E_s(tp) + \frac{\hbar^2}{2m_{s(tp)}^*} (k')^2. \quad (3.18)$$

По аналогии с параболическим законом дисперсии для свободных электронов величины

$$m_{s(bt)}^* = \frac{\hbar^2}{2|A_s|a^2} \quad \text{и} \quad m_{s(tp)}^* = -\frac{\hbar^2}{2|A_s|a^2} \quad (3.19)$$

получили название **эффективных масс электрона**, соответственно, у дна и потолка зоны.

Таким образом для кубической решетки эффективные массы электронов у дна и потолка зоны одинаковы по величине, противоположны по знаку и обратно пропорциональны значению обменного интеграла. **Чем выше** расположены **энергетические зоны** (соответствующие более высоким атомным уровням), тем сильнее перекрываются волновые функции, больше величина обменного интеграла, а следовательно, **энергетические зоны шире** (3.17), **меньше эффективные массы** (3.19).

59. Зонна структура твердых тел.

Зонная теория твёрдого тела — квантовомеханическая теория движения электронов в твёрдом теле. В соответствии с квантовой механикой свободные электроны могут иметь любую энергию — их энергетический спектр непрерывен. Электроны, принадлежащие изолированным атомам, имеют определённые дискретные значения энергии. В твёрдом

теле энергетический спектр электронов существенно иной, он состоит из отдельных разрешённых энергетических зон, разделённых зонами запрещённых энергий.

Физические основы зонной теории

Согласно [постулатам Бора](#), в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (также говорят, что электрон находится на одной из орбиталей).

В случае нескольких атомов, объединённых химической связью (например, в [молекуле](#)), электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном числу атомов, образуя так называемые молекулярные орбитали. При дальнейшем увеличении системы до макроскопического [кристалла](#) (число атомов более 10^{20}), количество орбиталей становится очень большим, а разница энергий электронов, находящихся на соседних орбиталях, соответственно очень маленькой, энергетические уровни расщепляются до практически непрерывных дискретных наборов — энергетических зон. Наивысшая из разрешённых энергетических зон в [полупроводниках](#) и [диэлектриках](#), в которой при [температуре 0 К](#) все энергетические состояния заняты электронами, называется [валентной зоной](#), следующая за ней — [зоной проводимости](#). В [металлах](#) зоной проводимости называется наивысшая разрешённая зона, в которой находятся электроны при температуре 0 К.

В основе зонной теории лежат следующие главные приближения:

1. Твёрдое тело представляет собой идеально периодический кристалл.
2. Равновесные положения узлов кристаллической решётки фиксированы, то есть ядра атомов считаются неподвижными (адиабатическое приближение). Малые колебания атомов вокруг равновесных положений, которые могут быть описаны как [фононы](#), вводятся впоследствии как возмущение электронного энергетического спектра.
3. Многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной: воздействие на данный электрон всех остальных описывается некоторым усреднённым периодическим полем.

Ряд явлений, по существу многоэлектронных, таких, как [ферромагнетизм](#), [сверхпроводимость](#), и таких, где играют роль [экситоны](#), не может быть последовательно рассмотрен в рамках зонной теории. Вместе с тем, при более общем подходе к построению теории твёрдого тела оказалось, что многие результаты зонной теории шире её исходных предпосылок.

Зонная структура различных материалов

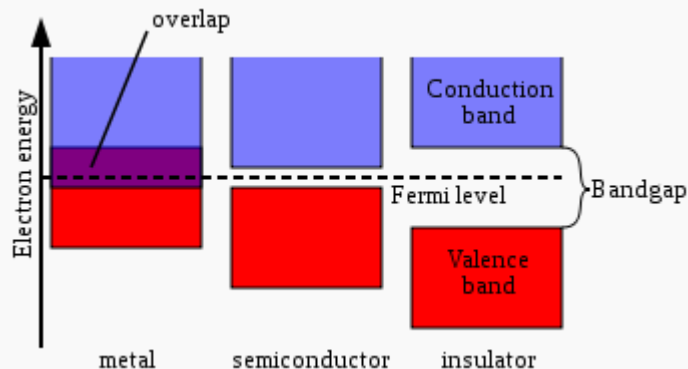


Рисунок 1: Упрощённая зонная диаграмма для проводников, полупроводников и диэлектриков.

В различных веществах, а также в различных формах одного и того же вещества, энергетические зоны располагаются по-разному. По взаимному расположению этих зон вещества делят на три большие группы (см. рис. 1):

- проводники — зона проводимости и валентная зона перекрываются, образуя одну зону, называемую зоной проводимости, таким образом, электрон может свободно перемещаться между ними, получив любую допустимо малую энергию. Таким образом, при приложении к телу [разности потенциалов](#), электроны свободно движутся из точки с меньшим потенциалом в точку с большим, образуя электрический ток. К проводникам относят все металлы;
- [полупроводники](#) — зоны не перекрываются, и расстояние между ними (ширина запрещённой зоны) составляет менее 3,5 эВ ^[источник не указан 1147 дней]. При абсолютном нуле температуры в зоне проводимости нет электронов, а валентная зона полностью заполнена электронами, которые не могут изменить свое квантомеханическое состояние, то есть не могут упорядоченно двигаться при приложении электрического поля. Поэтому при нулевой температуре [собственные полупроводники](#) не проводят электрический ток. При повышении температуры за счет теплового движения часть электронов, нарастающая при повышении температуры, «забрасывается» из валентной зоны в зону проводимости и собственный полупроводник становится электропроводным, причём его проводимость нарастает при увеличении температуры, так как растёт концентрация носителей заряда — электронов в зоне проводимости и [дырок](#) в валентной зоне. У полупроводников ширина запрещённой зоны относительно невелика, поэтому для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости требуется энергия меньшая, чем для диэлектрика, именно поэтому чистые (собственные, нелегированные) полупроводники обладают заметной проводимостью при ненулевой температуре;
- [диэлектрики](#) — зоны как и у полупроводников не перекрываются, и расстояние между ними составляет, условно, более 3,5 эВ. Таким образом, для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия

(температура), поэтому диэлектрики ток при невысоких температурах практически не проводят.

Разделение веществ на полупроводники и диэлектрики весьма условно, потому материалы с шириной запрещённой зоны более 3—4 эВ и менее 4—5 эВ иногда относят к широкозонным полупроводникам — материалам, совмещающим свойства и диэлектриков и полупроводников. К широкозонным полупроводникам относят [алмаз](#) (5—6 эВ), [GaN](#) (3,4 эВ), [ZnS](#) (3,56 эВ), [ZnO](#) (3,4 эВ). В то же время, к диэлектрикам обычно относят [TiO₂](#) (3,0 эВ), [Ta₂O₅](#) (4,4 эВ), [Al₂O₃](#) (~7 эВ), [SiO₂](#) (~9 эВ), [HfO₂](#) (~5,4 эВ) и мн. др. При достаточно высоких температурах все диэлектрики приобретают полупроводниковый механизм электропроводности. Отнесение вещества к тому или иному классу больше зависит от способа использования или предмета изучения вещества тем или иным автором. Иногда, в классе полупроводников выделяют подкласс узкозонных полупроводников — с шириной запрещённой зоны менее 1 эВ.

Зонная теория является основой современной теории твёрдых тел. Она позволила понять природу и объяснить важнейшие свойства проводников, полупроводников и диэлектриков. Величина запрещённой зоны между зонами валентности и проводимости является ключевой величиной в зонной теории, она определяет оптические и электрические свойства материала.

Поскольку одним из основных механизмов передачи электрону энергии является тепловой, то проводимость полупроводников очень сильно зависит от [температуры](#). Также проводимость можно увеличить, создав разрешенный энергетический уровень в запрещённой зоне путём [легирования](#). С помощью легирования создаются все полупроводниковые приборы: солнечные элементы (преобразователи света в электричество), [диоды](#), [транзисторы](#), полупроводниковые [лазеры](#) и другие.

Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости называют процессом генерации носителей заряда (отрицательного — электрона, и положительного — [дырки](#)), обратный переход — процессом [рекомбинации](#).

60. Енергія Фермі електронів у твердому тілі

[Принцип Паулі](#) забороняє електронам мати хвильові функції з однаковими квантовими числами. Для електрона, що описується хвилею Блоха квантовими числами є квазі-імпульс [іспін](#). [Основний стан](#) електронного газу відповідає ситуації, коли заповнені всі одноелектронні стани з найменшою енергією аж до певної енергії E_F , що називається [енергією Фермі](#). Для параболічної зони енергія задана як

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

таке заповнення означає, що всі стани з хвильовим вектором меншим ніж $|\mathbf{k}| < k_F$, який називають хвильовим вектором Фермі, зайняті. Вектор Фермі дорівнює

$$k_F = (3\pi^2 N_e/V)^{1/3},$$

де N_e — повна кількість електронів в системі, а V — повний об'єм. Тоді енергія Фермі

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{2/3}$$

У наближенні майже вільних електронів Z -валентного металу слід замінити N_e на NZ , де N — це повна кількість іонів металу.