

## Білеті СТАРІ

### Білет 3

1. Чому енергія фотоефекту максимально не залежить від інтенсивності пучка
2. Постулат квантової механіки (псі функції)
3. Намалювати для натрію розщеплення до надтонкої структури
4. Релаксація атома якщо енергія більше енергії К рівня
5. Природа хімічного зв'язку

1. Гіпотеза Ейнштейна: світло поглинається квантами, що мають енергію  $h\nu$  та називаються фотонами. За ЗЗЕ енергія фотона рівна сумі енергії, необхідної для виривання електрона з металу (робота виходу)  $A_0$ , і енергії переданої електрону  $T = mv^2/2$ :

$$h\nu = mv^2/2 + A_0, \quad \text{де } m - \text{ маса електрону, } \quad \nu - \text{ його швидкість}$$

Електрон набуває кінетичної енергії не поступово (прискорюючись електричним полем хвилі), а відразу - в результаті одиничного акту взаємодії. У монохроматичному пучку всі фотони мають однакову енергію  $h\nu$ . Збільшення інтенсивності світлового пучка означає збільшення числа фотонів в пучку, але не позначається на їх енергії, якщо частота залишається незмінною.

2. Власне псі-функцій стосується два постулати КМ:

1) *Стан частинки (або системи частинок) задано, якщо відома хвильова (псі) функція  $\Psi(q)$ .*

У квантовій механіці стан всієї системи може бути описано хвильовою функцією координат. Фізичний зміст має лише квадрат хвильової функції, який є густиною ймовірності знайти частинку в даній точці простору. ХФ повинна бути: 1) неперервною, 2) однозначною, 3) скінченою (квадратично-інтегрованою), 4) інтеграл від квадрату ХФ нормований на одиницю.

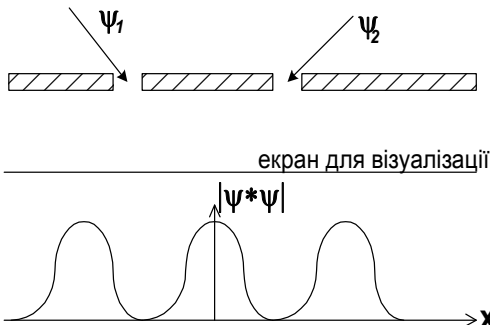
2) *Хвильові функції підкоряються принципу суперпозиції: якщо частинка може знаходитись в стані з хвильовою функцією  $\Psi_1(q)$  або в стані з хвильовою функцією  $\Psi_2(q)$ , то вона може також знаходитись і в стані, котрий описується лінійною комбінацією цих хвильових функцій:*

$$\Psi(q) = c_1\Psi_1(q) + c_2\Psi_2(q), \quad \text{де } c_1, c_2 = \text{const}$$

Узагальнивши, маємо стан системи, що описується такою ХФ:

$$\Psi(q) = \sum_{n=1}^N c_n \Psi_n(q)$$

В такому стані квадрати модулів коефіцієнтів  $c_n$  визначають імовірність того, що при вимірюванні система буде знайдена в стані  $\Psi_n(q)$ . Тому для нормованих ХФ  $\sum_{n=1}^N |c_n|^2 = 1$ .



Розглянемо приклад дифракції електронів на двох щілинах.

ХФ електронів мають вигляд плоских хвиль де Бройля з різними фазами  $\Psi_{1,2} = \exp\{-i(\omega t - kx - \delta_{1,2})\}$ , де  $\delta_1$  і  $\delta_2$  - різниця фаз при проходженні електроном першої або другої щілини. Складний стан системи (другий постулат)  $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 = \exp\{-i(\omega t - kx - \delta_1)\} + \exp\{-i(\omega t - kx - \delta_2)\}$ , а густина ймовірності знайти електрон у цьому стані є квадрат модуля цієї хвильової функції:

$$|\Psi^*\Psi| = |(\Psi_1^* + \Psi_2^*)(\Psi_1 + \Psi_2)| = \Psi_1^*\Psi_1 + \Psi_2^*\Psi_1 + \Psi_1^*\Psi_2 + \Psi_2^*\Psi_2 = 1 + \exp\{i(\omega t - kx - \delta_2)\}\exp\{-i(\omega t - kx - \delta_1)\} + \exp\{i(\omega t - kx - \delta_1)\}\exp\{-i(\omega t - kx - \delta_2)\} + 1 = 2 + \exp\{-i\delta_2\}\cdot\exp\{i\delta_1\} + \exp\{-i\delta_1\}\cdot\exp\{i\delta_2\} = 2 + 2\cos\Delta\delta(x),$$

$$\text{де } \Delta\delta = \delta_2 - \delta_1 = f(x).$$

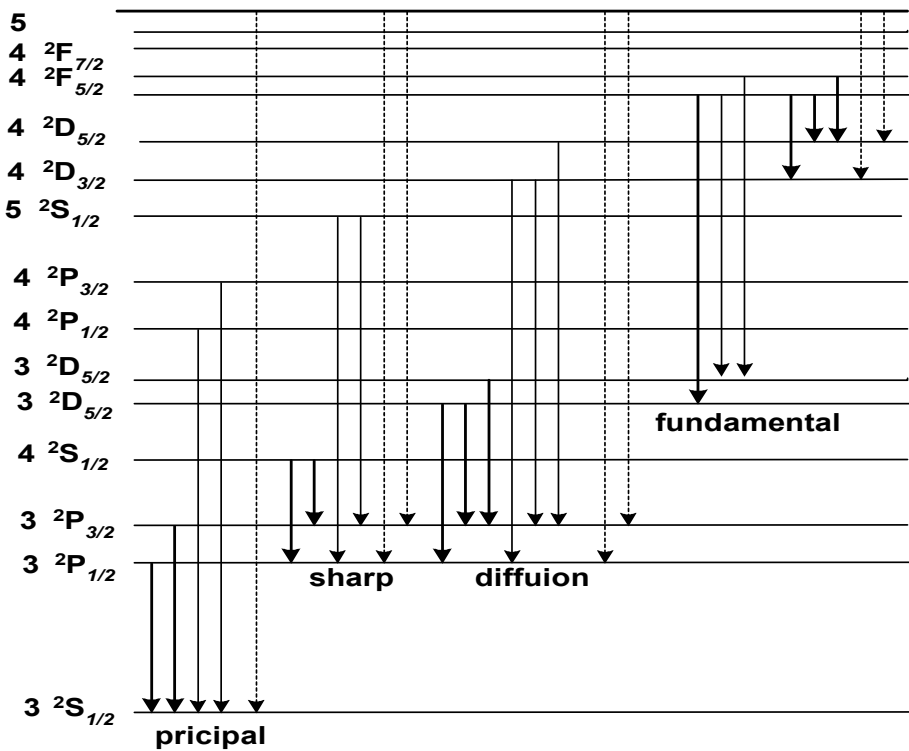
Видно, що густина ймовірності змішаного стану, що виникає після проходження електронів крізь дві щілини, визначається різницею фаз  $\Delta\delta = \delta_2 - \delta_1$ . Вона залежить від точки спостереження, тому  $|\Psi^*\Psi| = 2\{1 + \cos[\Delta\delta(x)]\} = 4\cos^2[\Delta\delta(x)/2]$ . - Утворюється система дифракційних мінімумів і максимумів.

Отже принцип суперпозиції, подібний до класичної фізики. Проте є *дві істотні відмінності*: По-перше, в квантовій механіці в стані  $\Psi$  ми отримаємо не комбінацію фізичних величин  $M_1$  і  $M_2$ , а лише одну з величин  $M_1$  або  $M_2$ . Ймовірність отримати  $M_1$  або  $M_2$  після вимірювання визначається коефіцієнтами  $C_1$  і  $C_2$ . По-друге, якщо в класичній фізиці складання двох станів дає новий стан, наприклад, нове коливання, то в квантовій механіці складання двох однакових станів зводиться до множення хвильової функції на сталий множник, тобто ми отримуємо той же самий стан. Таким чином принцип суперпозиції показує, що із квантових станів, що є в нашому розпорядженні можна багатьма способами створювати нові стани і кожний стан можна розглядати як результат суперпозиції двох або багатьох інших станів, причому це можна здійснювати нескінченною кількістю способів.

3. Розглянемо терми валентного електрона атома натрію з атомний номер  $Z = 11$ . Його валентний електрон знаходиться в незбудженому стані на енергетичному рівні з головним квантовим числом  $n = 3$ . Терми натрію мають бути дублетними, тому що  $s = 1/2$ , а мультиплетність термів рівна  $2s + 1 = 2(1/2) + 1 = 2$ .

Головна серія (principal) $n \geq 2$	Друга побічна серія(sharp) $n \geq 4$	Дифузна серія (diffusion) або перша побічна $n \geq 3$
$\nu^*_1 = 3^2 S_{1/2} - n^2 P_{1/2}$	$\nu^*_1 = 3^2 P_{1/2} - n^2 S_{1/2}$	$\nu^*_1 = 3^2 P_{1/2} - n^2 D_{3/2}$
$\nu^*_2 = 3^2 S_{1/2} - n^2 P_{3/2}$	$\nu^*_2 = 3^2 P_{3/2} - n^2 S_{1/2}$	$\nu^*_2 = 3^2 P_{3/2} - n^2 D_{3/2}$
		$\nu^*_3 = 3^2 P_{3/2} - n^2 D_{5/2}$
Дублети і $\Delta\nu^*_{1,2} \sim n^{-3}$ .	Дублети і $\Delta\nu^*_{1,2}$ не залеж від $n$	Триплети, $\Delta\nu^*_{1,2}$ не залеж від $n$ , а $\Delta\nu^*_{2,3} \sim n^{-3}$

Між енергетичними рівнями можуть мати місце спонтанні переходи, якщо виконуються правила відбору. Застосування правила відбору для дипольних переходів  $\Delta\ell = \pm 1$ ;  $\Delta j = 0$ ;  $\pm 1$  дозволило отримати такі спектральні серії.



Таким чином ми отримали основні серії спектрів атомів лужних металів, змогли встановити їх мультиплетну структуру і вказати на те чи залежить розщеплення лінії від головного квантового числа, чи ні. Все це дає підставу стверджувати, що причиною виникнення тонкої структури термів і спектральних ліній атомних спектрів лужних металів є спин - орбітальна взаємодія.

4. В оже ефекті енергія кванта  $h\nu$  поглинається, наприклад, електроном К-шару. Виникає електронна вакансія в К-шарі. Ця електронна вакансія заповнюється електроном із верхніх оболонок, наприклад, із  $L_{II}$ -оболонки. Енергія, котра при цьому виділяється, рівна  $E_K - E_{LII}$ . Ця енергія може бути через внутрішні ступені свободи без випромінювання передана іншому електрону цієї самої або іншої електронної оболонки. Якщо при цьому передана без випромінювання енергія достатня для фотоелектронної емісії, то з'явиться оже електрон з кінетичною енергією рівною

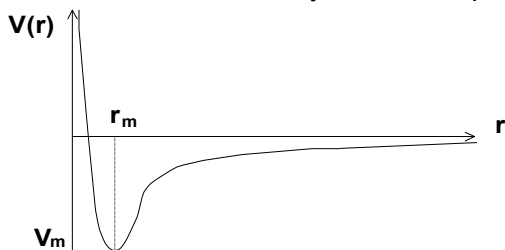
$$\frac{mv_{ож}^2}{2} = E_K - E_{L_{II}} - e\phi - eV_{iL}. \text{ Наприклад, якщо } eV_i = E_{L_{II}}, \text{ то } \frac{mv_{ow}^2}{2} = E_K - 2E_{L_{II}} - e\phi, \text{ де } \phi - \text{робота}$$

виходу електронів із твердого тіла. Таким чином ефект Оже або автоіонізація є процес іонізації (емісія електронів) не за допомогою зовнішньої енергії, а за рахунок енергії збудження самого атома, котра передається електрону не через поглинання кванту, а через внутрішні зв'язки системи без випромінювання.

5. Розрізняють декілька типів хімічного зв'язку, а саме: іонний (гетерополярний) зв'язок; ковалентний (гомеополярний) зв'язок (енергії  $\sim 10^2$  кДж.моль $^{-1}$ ); Ван-дер-Ваальсові сили або дипольний зв'язок ( $\sim 0,1 \div 1$  кДж.моль $^{-1}$ ); радикальний зв'язок; водневий зв'язок ( $\sim 10 \div 50$  кДж.моль $^{-1}$ ). В природі здебільшого зустрічаються змішані форми зв'язку, проте досить часто один може переважати над іншими.

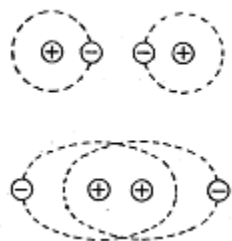
Іонний зв'язок створює кулонівське притягіння між протилежно зарядженими іонами, що входять до складу сполук, наприклад, між  $Na^+$  та  $Cl^-$ . Іони утворюються тоді, коли атоми, що вступають в реакцію, мають незамкнені зовнішні атомні оболонки. Ці атоми або втрачають електрони або захоплюють їх так, щоб створити заповнену оболонку. Енергія, котра необхідна для виходу електрона із атома, називається енергією іонізації. Замкнені оболонки симетричні і мають нульові моменти кількості руху. Атоми з замкненими електронними оболонками, наприклад, атоми інертних газів гелію, неону,

аргону, ксенону інертні по відношенню до вступу у хімічні реакції. Обмін електронами призводить до утворення позитивно або негативно заряджених іонів. Між іонами, що мають заряди різних знаків, виникає кулонівське притягіння. Іонний зв'язок виникає тоді, коли енергія іонізації менша за енергію кулонівської взаємодії іонів. Також необхідно враховувати, що на малих відстанях  $r$  крім кулонівського притягіння між протилежно зарядженими іонами існує відштовхування однаково заряджених ядер. Це призводить до появи рівноважної структури з мінімумом потенціальної енергії і утворення стабільної молекули з іонним зв'язком. При цьому, як видно із малюнку, повна енергія системи двох іонів, що входять до складу молекули, менше ніж повна енергія двох атомів, із яких складається молекула. Енергія зв'язку визначається глибиною екстремуму  $V_m$ .



Ковалентний зв'язок не має класичного аналога. Це квантове явище, яке виникає внаслідок обмінної взаємодії. Вона є проявом специфіки квантових законів руху систем однакових частинок і виникає внаслідок кулонівської взаємодії між електронами і ядрами. Вона зв'язана з кореляцією руху електронів, що виникає через симетризацію хвильових функцій відповідно до принципу Паулі. Ковалентний зв'язок з'являється, тому що стани двох тотожних частинок описуються не хвильовими функціями окремих частинок, а їхніми симетричними й антисиметричними комбінаціями

Базується на припущенні, що найстійкішою будовою зовнішнього електронного шару атома є восьмиелектронне угруповання. На відміну від іонної теорії за теорією атомного зв'язку набуття атомами стійких восьмиелектронних зовнішніх шарів досягається шляхом утворення двома атомами одної або кількох спільних пар електронів, які рухаються навколо атомів і тим зв'язують їх у молекулу. Так, наприклад, при об'єднанні двох атомів водню в молекулу  $H_2$  електрони одного і другого атома стають спільними для обох атомів і починають рухатись навколо них, утворюючи стійкий двоелектронний шар за типом двоелектронного шару інертного елементу гелію.



Коли атоми наближаються один до одного, *атомні* орбіталі взаємодіють між собою, та утворюють **гібридні молекулярні** орбіталі.

## Білет 4

1. Як можна оцінити розміри двохатомної молекули за допомогою дослідження молекулярних спектрів?  
// Спектри молекул коливальні спектри( розділ 19й) додала шматок загальної теорії +
2. З якою найменшою кутовою невизначеністю можна виміряти момент кількості руху електрона, що знаходиться в стані з квантовим числом  $J=3$ ?  
//задача.. без поняття...є підозра що це електронні стани, на всяк випадок додала теорію, може треба буде.  
Умова неправильна!!!!
3. Побудувати векторну діаграму складання спінового і орбітального моментів електрона на p-орбіталі

// 10.3

4. Чи залежить кількість критичних потенціалів рентгенівських спектрів від атомного номера?  
Навести приклади  
*//щось нормальне. Хай буде*
5. Які сили об'єднують атоми в конденсованому стані? Що таке енергія зв'язку?  
*// додала вагомий шмат теорії ( розділ 20.1)*

1. Як можна оцінити розміри двохатомної молекули за допомогою дослідження молекулярних спектрів?

Молекулярні спектри значно складніші атомних. Вони залежать від атомного складу, структури, характеру хімічних зв'язків між атомами молекули та взаємодії з зовнішніми полями. Близькі за частотами лінії молекулярного спектру утворюють характерні групи ліній, які при спостереженні за допомогою спектрографів з середньою роздільною здатністю мають вигляд смуг. Тому виникла назва смугасті молекулярні спектри. Смуги збираються у групи, як це показано на схематичному рис.19.1, а з груп смуг утворюються системи або серії смуг. Складність молекулярних спектрів обумовлена більш складним рухом молекул по відношенню до атомів. У них крім руху електронів, подібного до руху в атомах, необхідно також враховувати коливання та обертання. Енергія електронів у молекулах є сумою трьох складових енергій: *обертальної*  $E_r$ , *коливальної (вібронної)*  $E_v$  і *електронної*  $E_e$

$$E = E_r + E_v + E_e.$$

ієрархією:  $E_r < E_v < E_e$ , ( $10^{-5} < E_r < 10^{-2}$  eB;  $10^{-2} < E_v < 1$  eB;  $E_e > 1$  eB). Тому, наприклад, обертальні спектри можна спостерігати лише при малих енергіях збудження молекул. При більших енергіях збуджуються як обертальні, так коливальні рухи, а при ще більших - усі різновиди рухів: обертальні, коливальні й електронні.

Між енергетичними рівнями можуть мати місце електронні переходи, дозволені правилами відбору. Внаслідок переходів з'являться спектральні лінії: *обертальних, коливально-обертальних та більш складних електронно-коливально-обертальних спектрів*. Частоти переходів між обертальними рівнями знаходяться у мікрохвильовому діапазоні (на шкалі хвильових чисел  $0,03 \div 30$  см<sup>-1</sup>), між коливальними рівнями у ІЧ (інфрачервоному) діапазоні ( $200 \div 10\,000$  см<sup>-1</sup>) а частоти переходів між електронними рівнями – у видимому та УФ (ультрафіолетовому) діапазонах

При енергіях збудження більших за  $10^{-2}$  eB стає суттєвим коливальний рух молекул. Потенціальна енергія молекули залежить від  $r$  - відстані між атомами ( $U(r)$ ), що входять до її складу. Ця залежність повинна мати мінімум, тому що сили притягіння й відштовхування атомів по різному залежать від відстані між ними  $r$  і мають різні знаки. Вона схематично наведена на рис.19.8. Розкладемо функцію  $U(r)$  у ряд Тейлора в точці  $r = r_0$

$$U(r) = U(r_0) + \frac{dU}{dr} \Big|_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dr^2} \Big|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots \quad (19.12)$$

В екстремумі, коли  $r = r_0$ ,  $dU / dr = 0$ , з (19.12) можна записати

$$U(r - r_0) = U(r_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2U}{dr^2} \Big|_{r=r_0} (r - r_0)^2. \quad (19.13)$$

Поблизу мінімуму має місце квадратична залежність потенціальної енергії атомів у молекулі від відстані між її атомами  $r$ . *Отже, при малих рівнях збудження (малих відхиленнях від рівноважного положення) поведінка молекули повинна бути подібною до поведінки гармонічного осцилятора, бо*

потенціальні енергії цих двох систем подібні. Таким чином, власна енергія молекули поблизу точки з координатою  $r = r_0$  повинна мати вигляд, такий як у гармонічного осцилятора

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_v, \quad (19.14)$$

де  $v$  - вібронне квантове число, котре набуває таких значень  $v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ , а  $\omega_v$  - власна частота гармонічного осцилятора, яка дорівнює

$$\omega_v = \sqrt{\frac{\kappa}{m'}}. \quad (19.15)$$

Тут  $m'$  - приведена маса

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (19.16)$$

$m_{1,2}$  - маси атомів, що входять до складу двохатомної молекули, а коефіцієнт квазіпружної сили дорівнює

$$\kappa = \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=r_0}. \quad (19.17)$$

Розв'язок рівняння Шредінґера з потенціальною енергією у вигляді (19.13) дозволяє знайти хвильові функції і не нульові матричні елементи переходів за допомогою умови:

$$v = \pm 1 \quad (19.18)$$

Співвідношення (19.18) є правилом відбору. Коли коливання супроводжується зміною електричного дипольного моменту, то випромінюються фотони з відповідною енергією, тобто з'являються лінії коливального спектру молекул. Такі молекули називаються *оптично активними*, прикладом яких є двоатомні полярні молекули. Застосувавши правило відбору (19.18), можна отримати частоти коливального (вібронного) спектра молекул

$$\omega_v = \frac{E_{v'} - E_v}{\hbar} = \left(v' + \frac{1}{2}\right)\omega_v - \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_v = \Delta v \omega_v \quad (19.19)$$

$$\omega = \begin{cases} -\omega_v & \text{при } \Delta v = v' - v = -1 \\ \omega_v & \text{при } \Delta v = v' - v = +1 \end{cases}$$

Отже, у випадку малих збуджень (в наближенні гармонічного осцилятора) коливальний спектр складається з однієї лінії із частотою  $\omega = \omega_v$ . Ця лінія знаходиться у інфрачервоному (ІЧ) спектральному діапазоні ( $\lambda_v = 1 - 25 \text{ мкм}$ ). При більших рівнях збудження (більших  $r$ ) (рис.19.9) крива (II) потенціальної енергії  $U(r)$  починає все більше і більше відрізнятися від параболи (I), притаманній гармонічному осцилятору. Виникають відмінності в поведінці молекул від поведінки

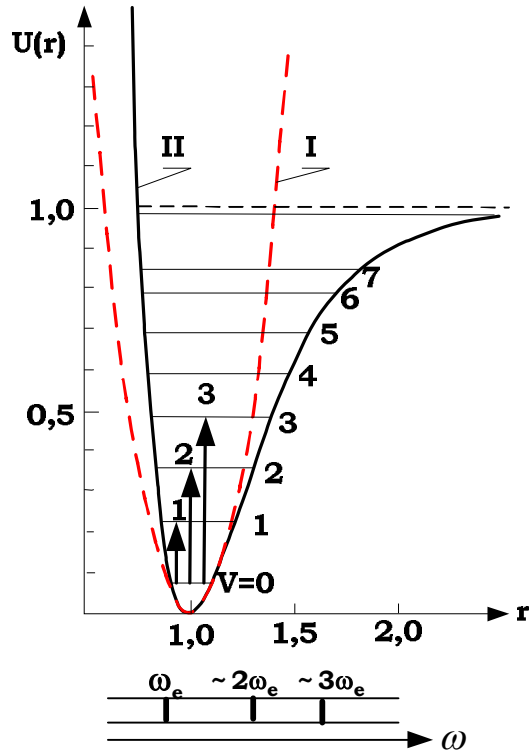


Рис.19.9. Потенціальна енергія коливального руху ідеального осцилятора (I), реального осцилятора (II) й 3 коливальних лінії.

гармонічного осцилятора. Ця особливість отримала назву *ангармонізму*. У першому наближенні ангармонізм ураховується тим, що замість параболи для функції  $U(r)$  використовується функція Морзе

$$U(r) = D \{1 - \exp\{\alpha(r - r_0)\}\}^2,$$

де  $\alpha$  - стала, характерна для даної молекули,  $D$  - енергія її дисоціації. На рис.19.9 схематично зображені коливальні терми і три переходи між ними. Якщо розв'язати рівняння Шредінгера, у якому замість параболічного потенціалу використати для  $U(r)$  функцію Морзе, то з урахування ангармонізму енергія стаціонарних станів рівна

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_v - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega_v \xi. \quad (19.20)$$

Тут  $\xi$  - стала ангармонізму, яка за порядком величини дорівнює  $\xi = 0,01$ .

*Ангармонізм змінює вигляд коливального спектра молекул:*

1. частоту нульових коливань при  $v = 0$

$$\omega'_v(v=0) = \frac{\omega_v}{2} \left( 1 - \frac{\xi}{2} \right), \quad \omega_v = \sqrt{\frac{\kappa}{m'}}, \quad (19.21)$$

2. частоту основного стану ( $v = 0 \rightarrow v' = 1$ )

$$\omega'_v = \omega_v (1 - 2\xi), \quad (19.22^2)$$

3. правила відбору, з'являються нові правила відбору

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (19.23)$$

що призводить до появи обертонів з частотами:

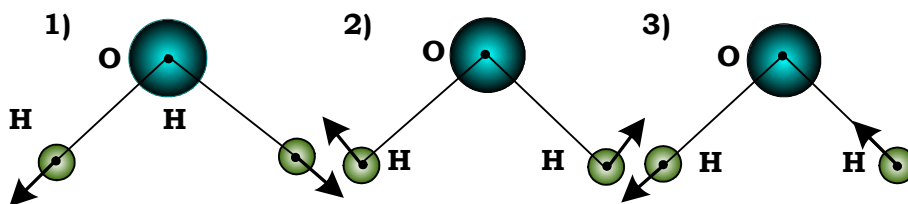
$$\begin{aligned} \omega'_{v(\Delta v=+1)} &= \omega_v (1 - 2\xi) \\ \omega'_{v(\Delta v=+2)} &= 2\omega_v (1 - 3\xi) \\ &\dots \end{aligned} \quad (19.24)$$

*Дослідження коливальних спектрів дає можливість знаходити такі параметри молекул:*

- частоту власних коливань  $\omega_v$ , яка дозволяє визначити або приведену масу, або коефіцієнт квазіпружної сили;
- сталу ангармонізму  $\xi$ ;
- деталі будови складних молекул.

Для розшифровки коливальних спектрів молекул необхідно вміти оцінювати кількість коливальних станів - мод коливань, котрі визначаються її будовою, тому що залежать кількості ступенів її свободи. Оцінимо *кількість коливальних мод (ступенів свободи) молекули*. Повне число ступенів свободи молекул є  $3N$ , де  $N$  - кількість атомів у складі молекули. Якщо від повної кількості ступенів свободи  $3N$  відняти кількість ступенів свободи обертальних та поступальних рухів молекули, то знайдемо кількість можливих коливальних ступенів свободи.

Розглянемо два найпростіших приклади: лінійної та не лінійної молекул. Лінійна молекула  $\text{HCl}$  має 3 степені свободи поступального руху й лише дві степені свободи обертального руху. Тоді кількість ступенів свободи коливального руху лінійної двохатомної молекули рівна одиниці, бо  $3N - 3 - 2 = 3 \times 2 - 3 - 2 = 1$ . Більш складна молекула, наприклад, молекули води  $\text{H}_2\text{O}$ , має 3 обертальних степені свободи й 3 степені свободи поступального руху, тому вона має три коливальних степенів свободи, бо  $3 \times 3 - 3 - 3 = 3$ . Три коливальні степені свободи молекули води називаються: *симетричний розтяг, симетричний вигин, асиметричний вигин* із своїми трьома



**Рис.19.10. Нормальні коливання молекули  $\text{H}_2\text{O}$  : 1) - симетричний розтяг,  $\nu_1^* = 3651,7 \text{ см}^{-1}$ , 2) - симетричний вигин,  $\nu_2^* = 1595,0 \text{ см}^{-1}$  (валетні коливання); 3) - асиметричний вигин,  $\nu_3^* = 3755 \text{ см}^{-1}$  (деформаційне коливання).**



частотами власних коливань  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  відповідно. Вони схематично наведені на рис.19.10.

## 2. З якою найменшою кутовою невизначеністю можна виміряти момент кількості руху електрона, що знаходиться в стані з квантовим числом $J=3$ ?

Енергія збуджень електронних станів молекул більша енергії збудження її коливальних і обертальних станів ( $E_E > E_v > E_r$ ), тому разом з електронними станами збуджуються й коливально-обертальні стани. Спектри молекул стають значно складнішими атомних. У більшості молекул можна виділити напрямок, уздовж якого направлені молекулярні зв'язки. Наприклад, у двоатомній молекулі він збігається з лінією, що з'єднує центри атомних ядер. Цей напрямок використовують, щоб визначити відносно нього проекції моментів кількості руху:

$$|L_z| = \hbar \lambda, \quad (19.31)$$

де  $\lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  - квантове число. Кожному значенню числа  $\lambda$  відповідає стан, який за аналогією до атомної спектроскопії має свою назву (див. Таблицю 19.1)

Таблиця 19.1. Стани з різним квантовими числами $\lambda$				
$\lambda$	0	1	3	4
стан	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\phi$

Повний кутовий момент кількості руху визначається новим квантовим числом  $\Lambda = |\sum \lambda_i|$ .

Його стани позначаються так, як показано в таблиці 19.2.

Таблиця 19.2. Стани з різними $\Lambda$ , яке визначає сумарний орбітальний момент кількості руху молекули				
$\Lambda$	0	1	2	3
Стан	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$

Наприклад, стан 2-х електронів з  $\sigma$ - зв'язком відповідає квантовому числу  $\Lambda = 0 + 0 = 0$ , тобто відповідає  $\Sigma$  стану. Для 2-х електронів із квантовими числами  $\lambda_1 = 1$  і  $\lambda_2 = 1$  число  $\Lambda$  має 2 значення:  $\Lambda = 1 - 1, 1 + 1 = 0, 2$ , тобто існують  $\Sigma$  та  $\Delta$  стани. Всі електронні рівні з відмінним від нуля квантовим числом  $\Lambda$  двічі вироджені, оскільки енергія рівня не залежить від знака проекції орбітального моменту на вісь молекули.

Повний спин молекули визначається, як і в атомі, сумарним спіновим числом  $S = \sum_i S_i, \sum_i S_i - 1, \sum_i S_i - 2, \dots, 1/2$  або 0.  $2S + 1$  - визначає мультиплетність рівня.

Проекції сумарного спін визначаються квантовим числом  $\Sigma$ , а проекції повного електронного моменту відносно осі молекули - квантовим числом  $\Omega$ , де

$$\Omega = \Lambda + \Sigma, \quad \text{або } \Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, |\Lambda - S| \quad (19.32)$$

Наприклад, у  ${}^3\Pi$  - стані  $S = 1$ ,  $\Lambda = 1$ , тобто для триплетного терму існує 3 значення  $\Omega = 2, 1, 0$ :

$${}^3\Pi \rightarrow \begin{cases} \Omega = 1 + 1 = 2 \\ \Omega = 1 \\ \Omega = 1 - 1 = 0 \end{cases} .$$

Цім значенням  $\Omega$  відповідає три терми:  ${}^3\Pi_2$ ,  ${}^3\Pi_1$ ,  ${}^3\Pi_0$ .

Для синглетного терму:

$${}^1\Pi \rightarrow \Omega = 1 + 0 = 1$$

$${}^1\Pi_1.$$

Таким чином, молекулярна спектроскопія, як і атомна, використовує аналогічну символіку для термів  $(2S+1)\Lambda_\Omega$  й такі *правила відбору*:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0 \quad (19.33)$$

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

Через велику різницю в масах між ядерним остовом і електроном, що збуджується, електронні переходи відбуваються в молекулі так швидко, що за час переходу положення ядер не змінюється ( $r = \text{Const}$ ). На енергетичній діаграмі  $U(r)$  ці переходи зображаються вертикальними лініями. Це твердження називається *принципом Франка-Кондона*.

Електронні переходи мають значну енергію збудження ( $E_E > E_v > E_r$ ), що може змінювати електронну конфігурацію, внаслідок чого з'являється дипольний момент навіть у оптично не активної молекули. Криві залежностей молекулярної енергії від відстані між її атомами в основному й збудженому електронних станах можуть бути зміщені, що відповідає сильно стиснутому або розтягнутому станам збудженої молекули (рис.19.17 і 19.18). Молекула після такого електронного переходу негайно починає коливатись. *Тому при електронних переходах навіть оптично неактивні молекули мають складні електронно-коливально-обертальні спектри.* Спектр кожного електронного переходу супроводжується системою коливальних супутників, які у свою чергу супроводжується обертальними супутниками. При цьому в електронному спектрі з'являються  $P$ -,  $R$ - та  $Q$ - гілки коливально-обертального спектра, частоти яких у випадку нехтування ангармонізмом визначатимуться за формулами:

$$\hbar\omega_P(\Delta j = j' - j = -1) = \hbar\omega_E + \hbar\omega_v - (B^* + B)j + (B^* - B)j^2$$

$$j = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\hbar\omega_R(\Delta j = j' - j = 1) = \hbar\omega_E + \hbar\omega_v + (B^* + B)(j+1) + (B^* - B)(j+1)^2$$

$$j = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\hbar\omega_Q(\Delta j = j' - j = 0) = \hbar\omega_E + \hbar\omega_v + (B^* - B)j + (B^* - B)j^2$$

$$j = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (19.34)$$

де  $B^* = \hbar^2 / 2J^*$  і  $B = \hbar^2 / 2J$  сталі молекули в збудженому й не збудженому станах. Із цих формул видно, що в спектрі відсутня лінія із частотою  $\omega = \omega_E + \omega_v$ , але в ньому з'являється багато "червоних" ( $P$ -гілка) і "синіх" ( $R$ - та  $Q$ - гілки) ліній електронно-коливально-обертального молекулярного спектру. Звичайно, що при електронних збудженнях треба буде враховувати й ангармонізм, завдяки якому зміняться частоти коливального спектра (див. формули (19.24)) і з'являться обертони коливальних спектральних ліній, бо при значних збудженнях виникають нові правила відбору:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ . Ці обставини ще більше ускладнюють вигляд електронно-коливально-обертального молекулярного спектра.

### 3. Побудувати векторну діаграму складання спінового і орбітального моментів електрона на $p$ -орбіталі

### 4. Чи залежить кількість критичних потенціалів рентгенівських спектрів від атомного номера? Навести приклади

Збільшення різниці потенціалів, що прискорює електрони, до значень більших, ніж критичне значення ( $V > V_{кр}$ ) призводить до появи на тлі суцільного спектру окремих монохроматичних ліній рентгенівських променів<sup>1</sup>. Ці монохроматичні лінії називаються лініями характеристичного спектру рентгенівських променів. Характеристичний спектр рентгенівських променів зображено на рис. 16.4. при двох потенціалах прискорення:  $V_1 < V_{кр}; V_2 > V_2$ .

Характеристичний спектр рентгенівських променів має такі властивості:

1. для кожної речовини антиматодда існує притаманний їй характеристичний спектр рентгенівських променів;
2. кожна речовина має декілька критичних потенціалів  $V_{кр1}, V_{кр2}, V_{кр3}, \dots$  і чим більше атомний номер речовини антиматодда, тим більше критичних потенціалів має характеристичний спектр;
3. при  $V_{кр2} > V > V_{кр1}$  виникає лише одна серія характеристичних ліній спектра, при  $V > V_{кр2}$  дві серії і т.д.;
4. інтенсивність ліній характеристичного спектра зростає із збільшенням напруги прискорення  $V$  по степеневому закону  $I_v = C(V - V_{кр})^n$  (14.1), де  $1 < n < 2$ ;
5. характеристичний спектр відносно простий та одноманітний.

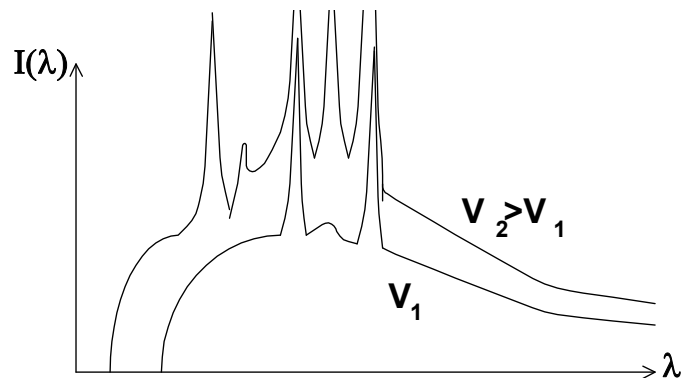


Рис.14.1. Характеристичний спектр рентгенівських променів при двох напругах на антиматодді рентгенівської трубки  $V_1$  і  $V_2 > V_1$ .

Спектральні

<sup>1</sup> Вільгельм Конрад Рентген (1845-1923pp) - німецький фізик експериментатор, нобелівський лауреат в галузі фізики за 1901 рік за відкриття променів, котрі носять його ім'я.

$$\sqrt{\nu^*} = \sqrt{\frac{1}{\lambda}} = C_i(Z - a_i) \quad (14.2), \text{ де } C_i \text{ та } a_i - \text{ сталі. Для K-серії, наприклад, } a_i = 1, \text{ а для L-серії } a_i > 1;$$

6. положення ліній характеристичного спектра рентгенівських променів не залежить від того, чи складається антикатод із простої речовини з  $Z = \text{Const}$ , чи вона входить до складу сполуки, чи сплаву;
7. лінії характеристичного спектру рентгенівських променів здебільшого дублетні.

Всі ці властивості дають змогу дійти до висновку, що характеристичний спектр рентгенівських променів виникає при збудженні електронів глибоких оболонок атома, будова яких однакова у атомів з різними атомними номерами  $Z$ , і не змінюється при хімічних реакціях і утворенні сплавів. Збудження рентгенівських променів можна розбити на дві стадії.

Першою стадією збудження рентгенівських променів є утворення вакансії на R-, L-, M-, ... атомних шарах. Це означає, що чим складніший атом (чим більше  $Z$ ), тим більше в ньому заповнених шарів і тим більше критичних потенціалів  $V_K, V_L, V_M, \dots$

Другою стадією утворення характеристичних спектрів рентгенівських променів є перехід електронів атома із периферичних електронних оболонок на вакансію глибинної електронної оболонки. При цьому електрон, що переходить на вакансію, рухається в кулонівському полі екранованого ядра з  $Z_{\text{еф}} = Z - a$ . Згідно закону Пуасона електричне поле в даній точці створюють лише ті заряди, котрі знаходяться у внутрішній частині об'єму, на поверхні якого розташована ця точка. Тому на електрон, що переходить із периферичної оболонки на глибинну, діє електричне поле заряду, котрий локалізований між ядром та електронною оболонкою, на яку переходить електрон. Наприклад, якщо розглядати вакансію на K-шарі, то ефективний заряд ядра буде визначатись  $e(Z - 1)$ , тому що на K-шарі є ще один електрон, що екранує ядро. Тому в полі цього екранованого ядра з  $Z_{\text{еф}} = Z - 1$  буде спостерігатись одноелектронний перехід. Цей перехід дійсно майже еквівалентний електронному переходу в одноелектронному атомі з  $Z_{\text{еф}} = Z - a_i$ , для якого можна використовувати узагальнену формулу Бальмера

$$\nu^* = RZ_{\text{еф}}^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\sqrt{\nu^*} = \sqrt{R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)} (Z - a)$$

## 5. Які сили об'єднують атоми в конденсованому стані. Що таке енергія зв'язку?

Енергією зв'язку складної системи зв'язаних об'єктів називають різницю між сумою енергій складових частин, взятих окремо й енергією системи у зв'язаному стані.

$$\Delta E = \sum E_i - E$$

де  $\Delta E$  - енергія зв'язку,  $E_i$  - значення енергії складових, взятих окремо,  $E$  - енергія складної системи.

Саме така енергія виділяється у вигляді теплової при утворенні зв'язаного стану, наприклад, при хімічній реакції. Саме таку енергію потрібно затратити, щоб розділити складові частини зв'язаної системи.

*Електростатична, обмінна, дипольна і воднева взаємодії атомів*, які вже розглядалися у 18-й главі, призводять до утворення не тільки молекул, але й макроскопічних тіл у конденсованому стані. До цих різновидів взаємодій слід додати ще й *металевий зв'язок*, який обумовлюється великою концентрацією вільних квазічастинок – електронів провідності. Утворюється „гігантська молекула”, у

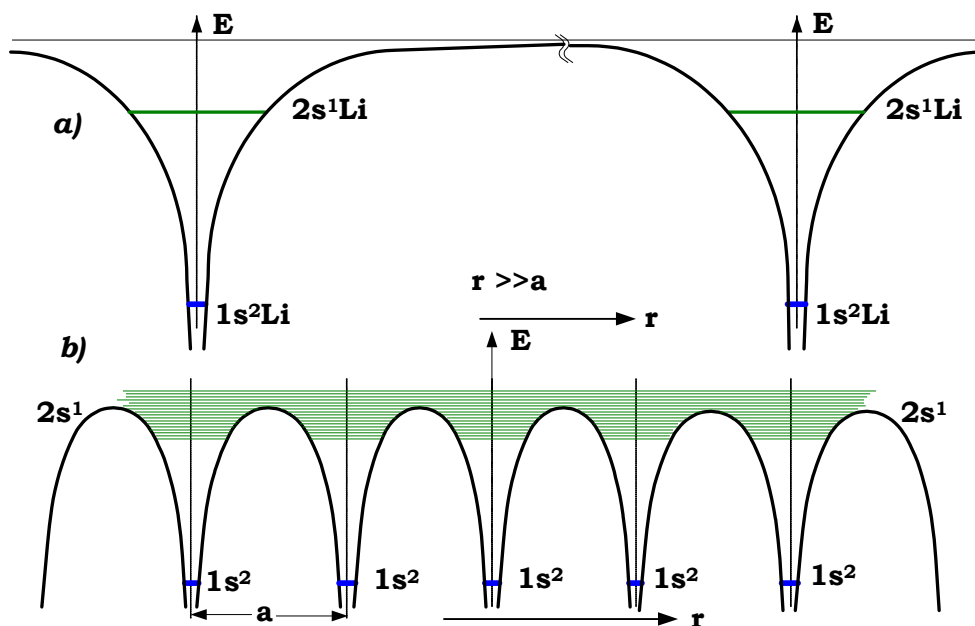
якій іонні залишки атомів металу занурені у „море” колективізованих електронів провідності. Взаємодія між іонами і морем електронів утримує в рівновазі іони на певних відстанях один від іншого. Конденсований стан виникає тоді, коли енергія взаємодії між атомами (молекулами) стає значно більшою за теплову енергію. До конденсованого метастабільного стану речовини відносять ще й *аморфні тіла*, які не мають кристалічної структури.

Найпростіша форма конденсованого стану це *кристал*, характерною ознакою якого є *трансляційна симетрія*<sup>1</sup> в розташуванні його складових, що еквівалентно дальньому порядку в розміщенні атомів.

Основна особливість твердого тіла це взаємодія великої кількості його частинок. Вона впливає на енергетичні спектри електронів, від яких суттєво залежать властивості твердих тіл. Щоб якісно прослідкувати зміну енергетичної структури при переході від атомів до твердих

**Рис.20.1. Зміна енергетичних електронних рівнів при зближенні атомів: а)  $r > a$ , б)  $r = a$ ; де  $a = 3,5\text{Å}$  - параметр ґратки.**

<sup>1</sup> Трансляція (від лат. translatio - передача, перенесення) перенесення об'єкта в просторі паралельно самому собі на деяку відстань вздовж осі трансляції. Трансляційною симетрією називається операція переносу вздовж осі трансляції на відстань періоду трансляції  $\vec{a}$ , якщо після переносу об'єкт залишається сам собою.



тіл, розглянемо систему одновалентних атомів літію, при зменшенні відстанях між ними у

відсутності порушення симетрії. На рис.20.1 наведені енергетичні рівні атомів при великій ( $r \gg a$ ) і малій ( $r \sim a$ ) відстанях між ними. Ізольовані атоми розділені широкими потенціальними бар'єрами шириною ( $r \gg a_0$ ), де  $a_0$  – борівський радіус (~розмір атома), які не дозволяють електронам переходити від атома до атома. Тому *сукупність розріджених, не взаємодіючих атомів* зберігає енергетичну структуру, притаманну окремим атомам, і має властивості *діелектрика*. Після однорідного стиснення сукупності атомів (рис.20.1б) їх взаємодія змінює енергетичний спектр. По-перше, згідно принципу Паулі, на одному енергетичному рівні може знаходитись не більше двох електронів із протилежно орієнтованими спінами. Тому при стисканні під впливом електричного поля кристала відбувається розщеплення електронних рівнів на *зони з  $N$  підрівнями*. Глибокі рівні менше взаємодіють між собою і утворюють дуже вузькі зони із  $N$  підрівнів або трохи розширений енергетичний рівень, що підтверджується порівнянням рентгенівських спектрів атомів і твердих тіл, побудованих із тих же атомів. Електрони, що знаходяться на цих рівнях, сильно зв'язані з ядрами і їх вплив зводиться лише до екранування зарядів ядер. А *сильно взаємодіючі периферійні електронні рівні* атомів утворюють *широкі зони* (рис.20.1б).

По-друге, висоти й ширини міжатомних потенціальних бар'єрів зменшуються внаслідок взаємодії тим сильніше, чим менша відстань між атомами. Коли відстань між атомами стає сумірною з їх розмірами ( $r \sim a$ ), то електрони, що знаходяться на верхніх енергетичних рівнях (валентні електрони), можуть подолати бар'єри й переходити від одного атома до іншого. Виникають *колективізовані електрони*, імовірність появи яких у будь-якій точці твердого тіла однакова. При цьому суттєво змінюються властивості сукупності атомів. Якщо розріджений газ навіть атомів металів має властивості діелектрика, то при сильному стисканні він стає електропровідним, бо з'являються колективізовані електрони. Такі зміни властивостей спостерігаються експериментально, наприклад, у парах металів,  $V_2O_3$ ,  $EuO$  і інш. при великих тисках їхньої пари, і називаються *фазовими переходами Мотта*.

Визначення енергетичних рівнів твердого тіла це складна задача багатьох частинок, тому при їх розгляді використовують ряд спрощень. Здебільшого для якісного аналізу електронних явищ у твердих тілах використовують *адіабатичне одноелектронне наближення*. Це наближення враховує, що швидкості електронів більші швидкостей атомних ядер ( $v_e \gg v_{\text{я}}$ ) через велику різницю їхніх

мас ( $m \ll M$ ). Тому в *адіабатичному наближенні кристал розглядається, як система, що складається із двох незалежних підсистем: нерухомих ядер і швидких електронів.*

В *одноелектронному наближенні взаємодію одного електрона з усіма іншими електронами і ядрами замінюють самоузгодженим полем із потенціалом  $U(r)$ , який вони створюють у твердому тілі.* Стаціонарні стани такого електрона визначаються за допомогою рівняння Шредінгера:

$$\Delta \psi_{n,\kappa}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E_n - U(r) \right) \psi_{n,\kappa} = 0, \quad (20.1)$$

де  $E_n$  і  $\psi_{n,\kappa}(r)$  - власні значення енергії електрона й хвильової функції, що відповідає цьому значенню енергії, а  $n, \kappa$  - набір квантових чисел, що характеризують даний стаціонарний стан.

Розгляд складної квантомеханічної багаточастинкової системи конденсованого стану речовини (зокрема, твердого тіла) можна спростити, якщо замість реальних частинок увести *квазічастинки* ("квазіелектрони", дірки, фонони, екситони, магнони, полярони, плазмони, тощо). Як правило, конденсовані системи знаходяться в слабо збуджених станах. Збудження можна розглядати як появу квазічастинок - станів елементарних збуджень, сума енергій яких наближено дорівнює енергії збудження конденсованого стану. Таким чином, *квазічастинка це елементарне збудження - колективне утворення, довго живучий комплекс, який відображає колективний рух елементарних частинок твердого тіла, й на відміну від реальних частинок слабо взаємодіє зі своїм оточенням.* Наприклад, електрон (або дірка) слабо взаємодіє зі своїм оточенням, яке описується самоузгодженим потенціалом. Квазічастинки є фундаментальним поняттям квантової теорії багатьох частинок, яке спрощує фізичну картину й метод опису широкого кола процесів у цих системах. Кожна квазічастинка знаходиться в певному квантовому стані й *характеризується: хвильовою функцією, енергією  $E$ , імпульсом або квазіімпульсом  $p = \hbar k$ , спіном та дисперсійною залежністю  $E(p)$ .* За своєю внутрішньою структурою розрізняють *однчастинкові* збудження, коли частинка рухається в оточенні інших частинок, з якими вона взаємодіє, наприклад, електрон, дірка, фонон, та *колективізовані* збудження, коли комплекс складається з рівноправних збуджень, наприклад, плазмон, тощо.

Використання квазічастинок дозволяє замінити розгляд динаміки системи взаємодіючих частинок розглядом більш простої системи майже незалежних об'єктів - квазічастинок. Практично проблема зводиться до розгляду газоподібної системи квазічастинок, до якої можна застосовувати відносно прості методи статистичної термодинаміки та кінетики газів.

## Білет 5

1. Що таке ангармонізм? Як впливає на коливальний спектр?  
(нормально, розділ 19.3, стор.483)
2. За допомогою принципа невизначеності оцінити розмір атома водню.  
(нормально, розділ 6.4 )
3. Електрон на d-орбіталі. Побудувати вектор довжини спінових і орбітальних моментів.  
(не дуже, фігівато, но кращого немає)
4. Виникнення рівнів Фермі.  
(вроді би нормально, розділ 20.5 , сторінка 532, тут трохи згадується)
5. Причина виникнення зон кристала.  
(нормально, розділ 20.5, стор.530)

**1. Що таке ангармонізм? Як впливає на коливальний спектр?**

**Ангармонізм** - особливість ангармонічного осцилятора. У випадку малих збуджень (в наближенні гармонічного осцилятора) коливальний спектр складається з однієї лінії із частотою  $\omega = \omega_v$ . При більших рівнях збудження (більших  $r$ ) крива (II) потенціальної енергії  $U(r)$  починає все більше і більше відрізнятися від параболи (I), притаманній гармонічному осцилятору. У першому наближенні ангармонізм ураховується тим, що замість параболи для функції  $U(r)$  використовується функція Морзе:

$$U(r) = D \{1 - \exp\{a(r-r_0)\}\}^2,$$

де  $a$  - стала, характерна для даної молекули,  $D$  - енергія її дисоціації.

Енергія стаціонарних станів рівна з урахування ангармонізму:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_v - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega_v \xi.$$

Тут  $\xi$  - стала ангармонізму, яка за порядком величини дорівнює  $\xi=0,01$ .

Ангармонізм змінює вигляд коливального спектра молекул:

1. частоту нульових коливань при  $v=0$

$$\omega'_v(v=0) = \frac{\omega_v}{2} \left(1 - \frac{\xi}{2}\right), \quad \omega_v = \sqrt{\frac{\kappa}{m'}},$$

2. частоту основного стану ( $v=0 \rightarrow v'=1$ )

$$\omega'_v = \omega_v (1 - 2\xi),$$

3. правила відбору, з'являються нові правила відбору

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots,$$

що призводить до появи обертонів з частотами:

$$\omega'_{v(\Delta v=+1)} = \omega_v (1 - 2\xi)$$

$$\omega'_{v(\Delta v=+2)} = 2\omega_v (1 - 3\xi)$$

.....

## 2. За допомогою принципу невизначеності оцінити розмір атома водню.

За допомогою співвідношення невизначеності  $\Delta x \Delta p_x > \hbar$  знайдемо імпульс  $p \sim \Delta p$

$$p^2 \approx \langle \Delta p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \langle \Delta x^2 \rangle.$$

Підставимо  $p^2$  у формулу для повної енергії атому водню

$$E = E_k + V = p^2/2m_0 - e^2/\Delta x$$

і знайдемо мінімальне значення  $E$

$$\frac{\partial E}{\partial (\Delta x)} = 0 = -\frac{\hbar^2}{4m_0(\Delta x^2)} + \frac{e^2}{\Delta x}$$

звідки

$$\Delta x_m = \frac{\hbar^2}{4m_0 e^2} \approx \frac{10^{-27} 10^{-27}}{4 \times 25 \times 10^{-20}} = 10^{-9} \text{ см}$$

## 3. Електрон на d-орбіталі. Побудувати вектор довжини спінових і орбітальних моментів.



d-орбіталь.  $L=2$

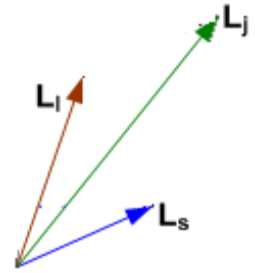
Орбітальний момент  $|L_l| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)} = h\sqrt{6}$

$|L_l|_z = \hbar m_l$ :  $m_l = -l, -l+1, \dots, l = -2, -1, 0, 1, 2$ .

Спіновий момент  $|L_s| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = h\sqrt{3/4}$

$|L_s|_z = \hbar m_s$ :  $m_s = -s, -s+1, \dots, s = -1/2, 1/2$ .

де  $s$  -спінове квантове число, яке для електрона рівне  $s = \frac{1}{2}$ .



$$|\ell - s| \leq j \leq \ell + s$$

$$j = 5/2, 3, 2$$

Повний момент  $|L_j| = \hbar\sqrt{j(j+1)} = h\sqrt{35/4}, h\sqrt{15/4}$

#### 4. Виникнення рівнів Фермі.

Рівень Фермі — це значення енергії найвищого заповненого рівня електронів твердотільної системи в основному стані.

При нульовій температурі положення рівня Фермі співпадає із значенням хімічного потенціалу системи електронів у твердому тілі. При відмінній від нуля температурі значення хімічного потенціалу відмінне від положення рівня Фермі.

Електрони в твердому тілі є ферміонами, тобто такими квазічастинками, що не можуть мати однакові значення квантових чисел у одноелектронному наближенні. Тому для побудови основного стану твердого тіла, для якого відомі одноелектронні стани, можна вдатися до наступної процедури. Спочатку виберемо рівень із найнижчою енергією й помістимо на нього два електрони із протилежними спінами, потім заповнимо наступний рівень із дещо більшою енергією, і чинитимемо так доти, доки не використаємо всі електрони твердого тіла. Найвищий заповнений рівень і буде рівнем Фермі для даної твердотільної системи.

#### 5. Причина виникнення зон кристала.

Основною особливістю структури кристалічної структури твердих діл є трансляційна симетрія дальнього порядку розташуванні його складових частин. Ця особливість будови дозволяє розглядати кристал як систему просторово відтворених однакових елементарних комірок.

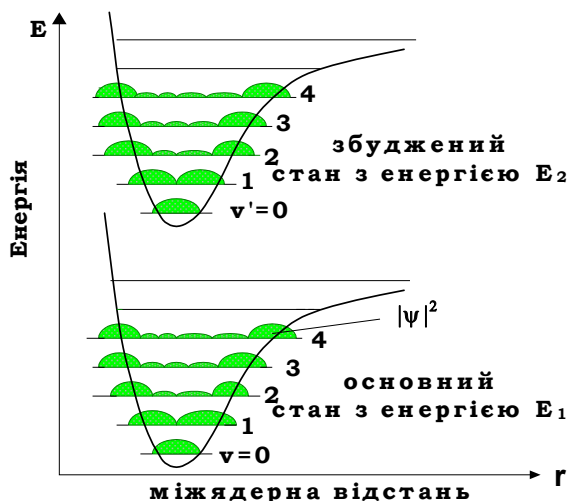
Врахування хвильових та корпускулярних властивостей елементарних частинок, зокрема електронів та принципу виключення Паулі дозволили побудувати зонну модель твердих тіл. Взаємодія  $N$  атомів призводить до розщеплення кожного енергетичного рівня атома на  $N$  близьких підрівнів. На кожному із підрівнів згідно принципу Паулі може знаходитись не більше двох електронів із протилежними спінами. Таким чином кожний енергетичний рівень ізольованого атома перетворюється в зону енергетичних рівнів кристала.

## Білет 6

1. Принцип Франка-Кондора. Інтенсивність ліній молекулярних спектрів.

2. Необхідні умови для опису фізичної величини розв'язками рівняння Шредінгера.
3. Побудуйте векторні діаграми складання спінових і орбітальних моментів електрона на s-орбіталі.
4. Відмінність поглинання в рентгенівських і оптичному діапазоні.
5. Відмінність в зонній структурі металів діелектриків.

1. Принцип Франка-Кондона враховує, що електронні переходи в молекулі відбуваються так швидко, що за час переходу не змінюється ні відносно положення, ні швидкості її атомних ядер. Він заснований на тому, що через велику різницю мас ядерного остову й електронів час електронних переходів значно менший за час коливальних переходів. Принцип Франка - Кондона можна використовувати під час розгляду оптичних переходів із поглинанням або випромінюванням квантів, а також неоптичних переходів, наприклад, під час розгляду предисоціації або при передачі електронного збудження при зіткненнях. Він використовується для якісного пояснення інтенсивностей окремих ліній в електронно-коливальних смугах поглинання й електронно-коливальних спектрах випромінювання. Розглянемо вертикальні переходи на діаграмі  $U(r)$ , де  $r$  –міжядерна відстань і врахуємо розподіл густини ймовірності  $|\psi^* \psi|$  на різних коливальних станах із вибраними квантовими числами, які беруть участь у формуванні спектральних ліній, враховуючи що інтенсивність лінії пропорційною добутку густин ймовірності на незбудженому і збудженому станах, між якими відбувається перехід.



**Рис.19.16.** Залежність  $U(r)$ , коливальні рівні ( $v, v' = 1, 2, 3, 4$ ) і густини ймовірності  $|\psi|^2$  для основного й збудженого станів двоатомної молекули.

Найбільша ймовірність переходу має місце, коли густина електронних станів на верхньому й нижньому рівнях у точках перетину з вертикальною лінією переходу максимальна. Якщо для різних переходів вона змінюється, то змінюється й інтенсивність спектральних ліній.

2. З усіх можливих розв'язків рівняння  $\Delta\psi(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E - U(r))\psi(r) = 0$  вибирають лише хвильові функції, які задовольняють такі вимогам: неперервності, однозначності, скінченності, ортонормованості. Аналіз показує, що для випадків, коли  $U(r) \neq 0$ , задовольнити цим можна лише при певних власних значеннях  $E$ , які можуть бути дискретними або неперервними. Тому розв'язок рівняння Шредінгера дає: спектр власних значень  $E$  та набір ортонормованих хвильових функцій  $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$

3. Для s-орбіталі:

$$l = 0 \Rightarrow P_l = 0, m_l = 0, s = \frac{1}{2} \Rightarrow P_s = \frac{\hbar\sqrt{3}}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Отже, орбітальний момент рівний 0 і тому сумарний момент рівний спіновому  $P_j = P_s$

4. У рентгенівському спектрі поглинання відсутній ефект зворотності ліній спектрів поглинання і випромінювання, притаманний оптичним спектрам. Якщо пропускати суцільне рентгенівське випромінювання через речовину, то в спектрі поглинання спостерігаються не лінії характеристичного випромінювання, а смуги поглинання.

Край поглинання має тонку структуру. Причиною тонкої структури спектрів поглинання є спіно-орбітальна й електростатична взаємодія, які відповідальні за мультиплетність термів. Краї поглинання мають також тонку протяжну структуру для конденсованих фаз речовини, що відображає густину енергетичного розподілу вільних електронних станів у цій речовині. Поглинання квантів рентгенівських променів, крім флуоресценції, може збуджувати також рентгенівський фотоефект. Також при поглинанні може відбуватись автоіонізація або оже-електронна емісія.

5. Принцип Паулі обмежує заповнення енергетичних рівнів і зон електронами, і тим самим створює різницю в заповненні енергетичних зон металів і діелектриків: метали мають напівзаповнені зони, а діелектрики - заповнені та не заповнені зони, розділені енергетичним інтервалом, який називається забороненою зоною. У металах валентна зона(зона, що утворюється в результаті розщеплення енергетичних рівнів, на яких знаходяться валентні електрони) не повністю заповнена електронами або вона перекривається з іншою не заповненою зоною. Її заповнення електронами має місце при нульовій температурі до енергії, котра називається енергетичним рівнем Фермі. У діелектриках між повністю заповненою валентною зоною й не заповненою зоною знаходиться заборонена зона. Найближча до валентної зони не заповнена зона називається зоною провідності. Метали проводять електричний струм, а діелектрики не проводять.

## Білет 8

### 6. Зонна структура в твердих тілах

// багато тексту, але все що потрібно у декільках розділах. У Находкіну (розділ 20.3-20.4)

### 7. Чому для визначення радіусу атома використовують $\alpha$ -частинки, а не електрони з енергією 500 еВ.

//норм . У Находкіну(– експериментальні передумови сучасної теорії атома 3.1. Досліди Резерфорда з розсіяння  $\alpha$ -частинок)

### 8. Процеси в атомі при дії на нього рентгенівського випромінювання

//норм. У Находкіну(розділи 15.2-15.3)

### 9. Які спрощення використовуються у векторній моделі атома

//Норм. Находкин. (розділи 11.2-11.8)

### 5. Неизвестный вопрос про пластинку. Неизвестно, что за вопрос и из какой он темы. Кому попадётся – спрашивайте у препода. пластинки только в разделе Хвильова природа матерії (дослід Девісона-Джермера 5.3.2, дослід Томсона 5.3.3, ефект Комптона 5.1.2)

1. Взагалі зони в кристалі утворюються в залежності від значення хвильового вектора  $\vec{k}$  - якщо його значення – уявне число, то хвильова функція електрона спадна – отже електрон не може існувати в даній зоні(заборонена зона), якщо дійсний – то електрон може існувати в цій зоні(дозволена зона).

Щоб отримати уявлення про структуру зон в кристалі, розв'язують рівняння Шредінгера для періодичного потенціалу. Вплив періодичного потенціалу на енергетичний спектр:

#### Моделі Кроніга-Пені

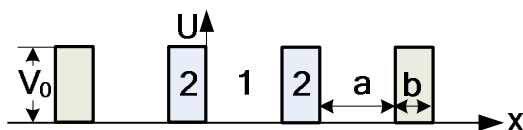


Рис.20.2. Періодичний потенціал моделі Кроніна-Пені.

Стационарні стани електрона з енергіями меншими висоти бар'єра ( $E < U_0$ ) описуються рівнянням Шредінгера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\psi = 0. \quad (20.15)$$

Його розв'язки для областей 1 і 2 (рис.20.2) мають вигляд:

$$\psi_1 = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}; \quad \psi_2 = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}, \quad (20.16)$$

де  $\alpha = \sqrt{2mE/\hbar^2}$  і  $\beta = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2}$ . (20.17)

Тоді для областей 1 і 2 отримуємо такі функції Блоха:

$$\begin{aligned} u_1(x) &= \psi_1 \cdot e^{-ikx} = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha-k)x} \\ u_2(x) &= \psi_2 \cdot e^{-ikx} = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x} \end{aligned} \quad (20.18)$$

Функції  $u_1(x)$  і  $u_2(x)$  та їхні похідні повинні бути неперервними в місцях змін потенціалу, тобто в точках  $x = 0$  і  $x = -b$

$$\begin{aligned} u_1(0) &= u_2(0); & du_1/dx|_{x=0} &= du_2/dx|_{x=0} \\ u_1(a) &= u_2(-b); & du_1/dx|_{x=a} &= du_2/dx|_{x=-b} \end{aligned} \quad (20.19)$$

Після підстановки  $u_1(x)$  і  $u_2(x)$  з (20.18) у (20.19), отримуємо 4 рівняння для довільних сталих  $A, B, C$  і  $D$ . Ця система рівнянь має не нульове рішення, коли її детермінант рівний нулю. Після алгебраїчних перетворень отримуємо рівняння, з якого визначимо закон дисперсії – залежність  $E(k)$ :

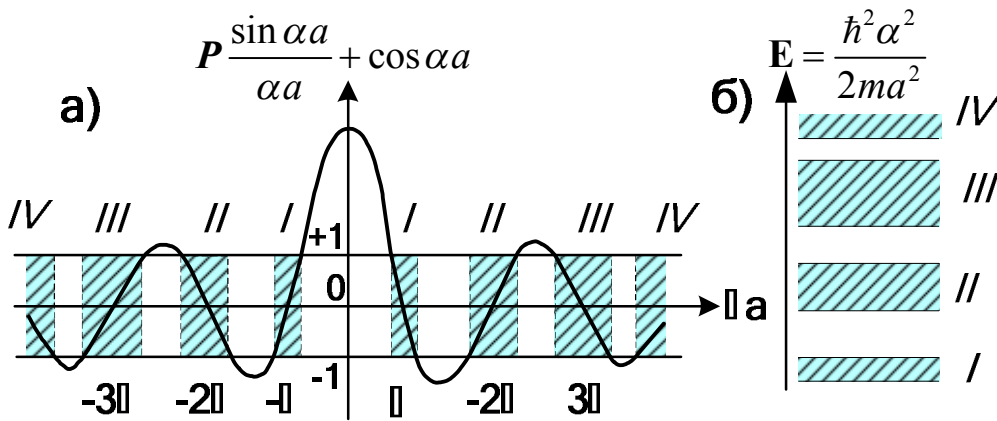


Рис.20.3. Залежність правої частини рівняння (20.20) від  $\alpha a$  (а) та дозволені (заштриховані I,II,III,IV) й заборонені зони (б).

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{sh}(\beta b) \cdot \sin(\alpha a) + \text{ch}(\beta b) \cdot \cos(\alpha a) = \cos(k(a+b)) \quad (20.20^*)$$

Для вузьких ( $b \rightarrow 0$ ) і високих бар'єрів ( $U_0 \rightarrow \infty$ ), коли  $U_0 \cdot b$  залишається скінченим, закон дисперсії (20.20\*) спрощується й набуває вигляду:

$$\cos(ka) = \cos(\alpha a) + \frac{mabU_0}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a}, \quad (20.20)$$

де  $\alpha$  визначається за формулою (20.17). Трансцендентне рівняння (20.17) можна розв'язати

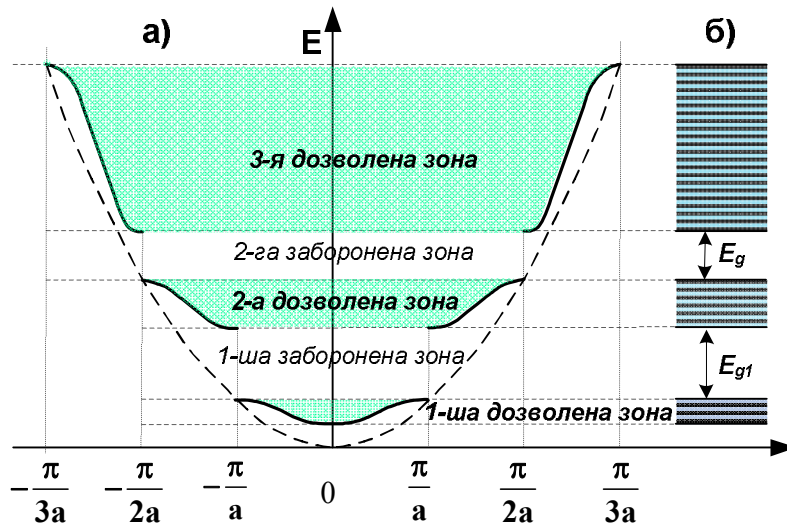
графічно. На рис.20.3 наведена права частина рівняння (20.20)  $\Phi(\alpha a) = P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a)$ , де

$P = \frac{mabV_0}{\hbar^2}$ . Його ліва частина –  $\Phi(\alpha a) = \cos(ka)$  не може бути більшою  $\pm 1$ . Тому, коли

$(|\Phi(\alpha a)| \leq 1)$ , то хвильовий вектор  $\vec{k}$  дійсний, а коли  $(|\Phi(\alpha a)| > 1)$ , то він уявний. Таким чином,

значення  $\alpha = \sqrt{2mE/\hbar^2}$  розбиваються на області дійсних і уявних значень хвильового вектора  $\vec{k}$ ,

тобто енергетичний спектр електронів розбивається на дозволені зони (заштриховані I,II,III,IV), де  $\vec{k}$  - дійсний, і заборонені зони, де  $\vec{k}$  - уявний.



**Рис. 20.4. Енергетичний спектр електронів  $E(k)$  у моделі Кроніга – Пені (розширені зони) для одновимірного кристала (а) та дозволені й заборонені зони (б).**

На рис. 20.4 наведена дисперсійна залежність  $E(\vec{k})$ , отримана в цій моделі. В її точках  $\vec{k} = \pm n\pi/a$ , де  $n$  - цілі числа, виникає розрив енергії, що вказує на появу заборонених зон.

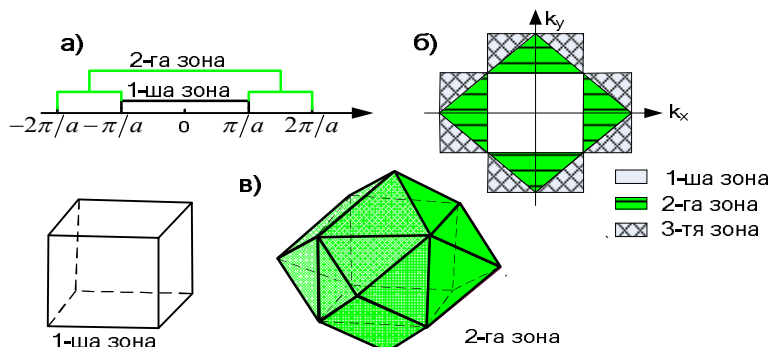
Цей факт свідчить, як буде показано в наступному розділі, що розриви залежності  $E(\vec{k})$  в точках  $\vec{k} = \pm n\pi/a$ , внаслідок чого з'являються зони, зв'язані із хвильовими властивостями електронів. За цих умов відбувається відбиття квазічастинкових - електронних хвиль через дифракцію на періодичній структурі потенціального бар'єра. Ширини заборонених зон ( $E_g$ ) зменшуються, а дозволених збільшуються для зон із більшими  $E$  і  $\vec{k}$  відповідно. У межах дозволеної зони дисперсійна крива  $E(\vec{k})$  неперервна, але вона відрізняється від дисперсійної кривої  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  вільного електрона. При збільшенні висоти бар'єрів ( $U_0$ ) ширини дозволених зон зменшуються, і їх сукупність збігається із дискретними енергетичними рівнями для окремих потенціальних ям.

**20.4. Зони Бріллюена**

Розриви енергетичного спектра, що призводить до утворення заборонених зон, мають місце при умові  $k_{гр} = n \frac{\pi}{a}$ , (20.21), де  $n$  - ціле число. Підставимо у (20.21) значення  $k$  через довжину хвилі де

Бройля  $\lambda$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ). Тоді умова розриву зон стає подібною до формули Вульфа - Брега для одновимірної ґратки ( $2a \cdot \sin \theta = n\lambda$  при  $\theta = \pi/2$  має вигляд  $2a = n\lambda$ )  $2a = n\lambda$ . (20.22)

Отже, розрив зон виникає, коли замість біжучої електронної хвилі виникає стояча хвиля внаслідок дифракції Брега на періодичній структурі кристалу. Електрон із хвильовим вектором  $k = \pm n\pi/a$  знаходиться значний час біля атомних залишків або знаходиться в просторі між ними. *Області значень хвильових векторів  $k$  квазічастинок-електронів (рис.20.5.а), у межах яких енергія електрона змінюється майже неперервно, а на її границях відбувається розрив, називаються*



**Рис. 20.5. Перші зони Бріллюена кристалів: а) – одновимірного, б) – квадратного, в) – кубічного.**

**зонами Бріллюена**<sup>2</sup>. Для одновимірної ґратки (рис.20.5) перша зона Бріллюена знаходиться при  $-\pi/a < k < \pi/a$ , друга - при  $-2\pi/a < k < -\pi/a$  і  $\pi/a < k < 2\pi/a$  і т. д. Усі зони Бріллюена для одновимірної ґратки мають однакову протяжність, що дорівнює  $2\pi/a$ . Вони можуть бути побудовані не тільки для одновимірної ґратки, але й для двовимірних і тривимірних ґраток, і мають у цьому випадку також рівні площі, або об'єми для всіх зон Бріллюена (рис.20.5). Для трьохвимірних кристалів границі зон Бріллюена – це замкнені багатогранні поверхні, що знаходяться одна в іншій.

## 2. Чому для визначення радіусу атома використовують $\alpha$ -частинки, а не електрони з енергією 500 еВ.

З попередніх дослідів Дж. П.Томсона з розсіювання електронів був зроблений висновок про те, що речовина в атомі розподілена не рівномірно. Найбільша її густина в центрі, а на периферії вона значно менша. Проте *малі енергії електронів* ( $E < 500$  кеВ), що розсіювались, *не дали змогу в цих дослідах позбавитись впливу електронів атома*, які досить інтенсивно розсіюють електрони малих енергій, що використовуються в цих дослідах. Тому розміри атомного ядра не були точно визначені. Зараз за допомогою електронів з енергіями  $E > 500$  МеВ знаходять розміри ядра. На початку ХХ століття ще не вміли працювати з електронами таких енергій (**в те времена нельзя было получить очень быстрые электроны ( $E > 500$  МеВ), поэтому пользовались  $\alpha$ -частицами, так как они тяжёлые и не взаимодействуют с электронами (рассеиваются только на ядре)**), і тому англійський учений, лауреат Нобелівської премії **Ернест Резерфорд** у 1911 році, разом зі своїми учнями **Гансом Гейгером**<sup>3</sup> і **Ернестом Марсденом**<sup>4</sup> вирішили використати для цього розсіювання  $\alpha$ -частинок.

$\alpha$ -частинки це двічі іонізовані атоми гелію ( $\text{He}^{++}$ ). Вони мають заряд  $q = +2e = 2 \times 4,803 \times 10^{-10}$  CGSE і масу  $M_\alpha = 4m_p = 4m_{\text{H}^1} = 4 \times 1836,1525 \times m_0 = 4 \times 1836,1525 \times 9,1095 \times 10^{-28} e = 6,69 \times 10^{-24} e$ , більшу за масу електрона ( $M_\alpha > m_0$ ). Це означає, що центр мас системи  $\alpha$ -частинки й електрона майже збігається з центром  $\alpha$ -частинки ( $M_{ef,\alpha,e} = M_\alpha \cdot m / (M_\alpha + m) = m / (1 + m/M_\alpha) \cong m$ ). Отже,  $\alpha$ -частинки майже не будуть змінювати напрямку свого руху при їх пружному розсіянні на електронах атомних оболонок, тобто їх розсіянням електронами атомів можна знехтувати.

Оскільки  $M_{\text{ядра}} > M_\alpha$ , то приведена маса<sup>5</sup> системи  $\alpha$ -частинки й ядра майже збігається з масою  $\alpha$ -частинки  $M_{ef,\alpha\text{-ядра}} \approx M_\alpha$ . Внаслідок цього вона буде розсіюватися відносно майже нерухомого атомного ядра, тобто початок координат можна розмістити у центрі атомного ядра. Крім того, в дослідах використовувались досить швидкі  $\alpha$ -частинки з  $v_\alpha = 9 \times 10^9$  см/с ( $E \approx 4,78$  МеВ). Їх довжина хвилі де Бройля була малою  $\lambda = h / (M_\alpha v) = 10^{-13}$  см, меншою за розміри атомів ( $\lambda < r_{\text{атома}}$ ), тому можна було знехтувати хвильовими властивостями й розглядати майже класичний випадок пружного розсіювання.

## 3. Процеси в атомі при дії на нього рентгенівського випромінювання.

**под этим вопросом я понимал процессы которые происходят при поглощении.**

Проходячи крізь шар речовини, рентгенівські промені розсіюються та поглинаються. У лінійному наближенні зменшення інтенсивності рентгенівських променів описується експоненціальним законом  $I = I_0 e^{-\mu x}$ , (15.3)

де  $\mu$  - лінійний коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів

$$\mu = \sigma + \tau, \quad (15.4)$$

де  $\sigma$  та  $\tau$  - лінійні коефіцієнти ослаблення рентгенівських променів за рахунок розсіювання ( $\sigma$ ) та поглинання ( $\tau$ ) відповідно. Крім лінійних  $\sigma$  та  $\tau$  використовуються ще й масові  $\sigma_m$  та  $\tau_m$ , а також атомні  $\sigma_a$  та  $\tau_a$

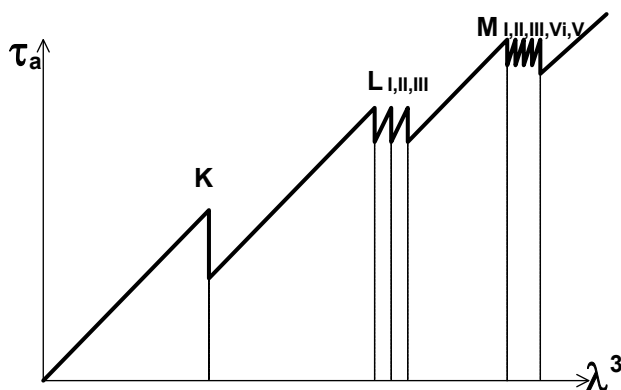


Рис. 15.6. Спектр поглинання рентгенівських променів.

Залежність  $\tau_A$  від  $\lambda$  або  $\tau_A$  від  $\nu$  називається **спектром поглинання рентгенівських променів**.

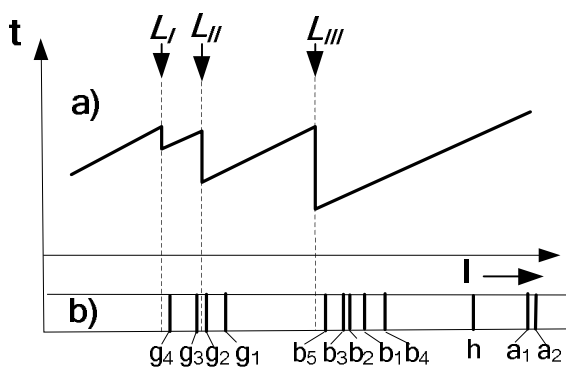


Рис.15.7. Спектр поглинання біля L-краю а) і ділянка спектра випромінювання біля L-краю поглинання.

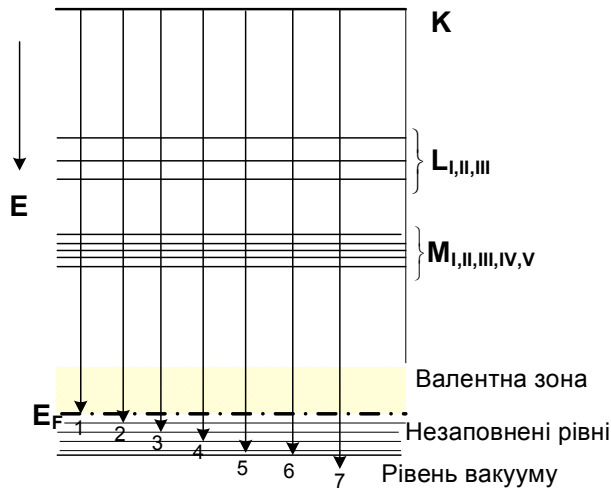
**Спектр поглинання рентгенівських променів  $\tau(\nu)$  має такі властивості:**

- відсутній ефект обертання ліній спектра**, притаманний оптичним спектрам. Цей ефект зв'язаний з тим, що при поглинанні рентгенівських променів у заповнених шарах атомів утворюється вакансія, яка заповнюється електронами, що переходять на неї з менш глибоких шарів (шарів з меншими  $n$ ), і випромінюється характеристичний спектр К-, L-, M-, і т.д., або L-, M-, і т.д. залежно від того, на якій оболонці виникла вакансія. Кажуть, що в цьому разі має місце **рентгенівська флуоресценція**;
- край поглинання має тонку структуру**: К-край один стрибок, L-край- 3 стрибки  $L_I, L_{II}, L_{III}$ , М-край- 5 стрибків. Кількість можливих стрибків визначається кількістю можливих підтермів (оболонки) у даному шарі атома. **Причиною тонкої структури спектрів поглинання є спін-орбітальна й електростатична взаємодія, які відповідальні за мультиплетність термів**;



- краї поглинання мають також **тонку протяжну структуру для конденсованих фаз речовини**, що відображає густину енергетичного розподілу вільних електронних станів у цій речовині (рис.15.8), інтенсивність поглинання пропорційна густині вільних станів (1 – 7 на рис.15.8), на які переходять електрони, збуджені квантами, що поглинаються;
- далеко від країв смуги поглинання має місце кубічна залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі рентгенівських променів, що вбираються,  $\tau_A = KZ^4 \lambda^3$ ;

- поглинання квантів рентгенівських променів, крім флуоресценції, може збуджувати також **рентгенівський фотоефект** (емісія фотоелектронів). Кінетична енергія



**Рис. 15.8. Схема утворення тонкої протяжної структури К-краю спектра поглинання. 1 – 7 незаповнені рівні у валентній зоні.**

- фотоелектронів, що емітують, залежить при  $h\nu = \text{const}$  від енергії оболонки ( $eV_i$ ), з якої збуджуються електрони  $mv^2/2 = h\nu - e\phi - eV_i$ . Ця особливість фотоелектронної емісії використовується в **електронній спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА)**.
- при поглинанні рентгенівських променів, крім флуоресценції та рентгенівського фотоефекту, може відбуватись автоіонізація або **оже-електронна емісія**. Оже-електронна емісія переважає над флуоресценцією в речовинах із малими атомними номерами  $Z$ , тоді як при великих  $Z$  переважає рентгенівська флуоресценція.

В оже-ефекті енергія кванта  $h\nu$  поглинається, наприклад, електроном К-шару. У К-шарі виникає електронна вакансія (дірка). Вона заповнюється електроном із верхніх оболонок, наприклад, з  $L_{II}$ - оболонки. Енергія, яка при цьому виділяється, дорівнює  $E_K - E_{L_{II}}$ . Ця енергія може бути передана іншому електрону **без випромінювання** через внутрішні ступені свободи цієї ж або іншої електронної оболонки (рис.15.9), на якій виникає друга вакансія (дірка), й атом стає двічі іонізованим. Якщо при цьому передана без випромінювання енергія достатня для фотоелектронної емісії, то

з'явиться оже-електрон із кінетичною енергією  $\frac{mv_{ож}^2}{2} = E_K - E_{L_{II}} - e\phi - eV_{iL}$ . Наприклад, якщо  $eV_i = E_{L_{II}}$ ,

то  $\frac{mv_{ож}^2}{2} = E_K - 2E_{L_{II}} - e\phi$ , де  $\phi$  - робота виходу електронів із твердого тіла.

Таким чином, Оже-ефект або автоіонізація є процесом іонізації (емісії електронів) не за допомогою зовнішньої енергії, а за рахунок енергії збудження самого атома, яка передається електрону не через поглинання кванту, а через внутрішні зв'язки системи без випромінювання.



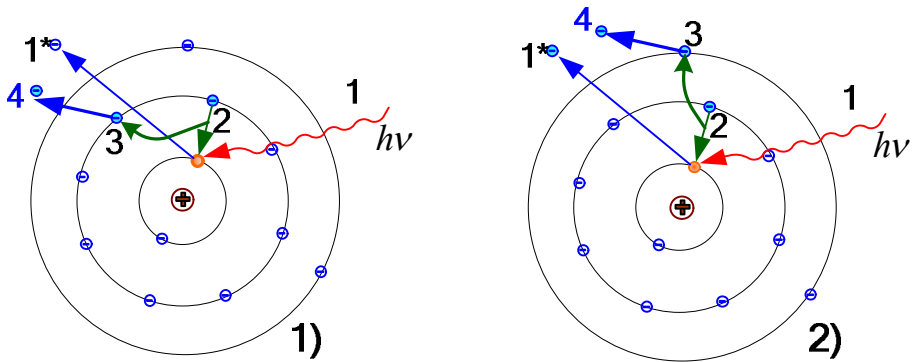


Рис.15.9. Схема збудження оже лінії: 1 – рентгенівський квант збуджує вакансію (і може збудити фотоелектрон 1\*), 2- вакансія в K- шарі заповнюється електроном із L- шару, 3 – енергія без емісії кванту передається електрону на тій же (1) або іншій (2) оболонці, 4 – оже- електрон, що емітує.

#### 4.Які спрощення використовуються у векторній моделі атома

Визначення сумарного (повного) вектора кутового моменту (моменту кількості руху) зводиться у векторній моделі до алгебраїчного складання квантових чисел, що характеризують вектори кутових моментів електронів. Таким чином, у векторній моделі замість розв'язку складної задачі знаходження енергетичних рівнів атомів здійснюються класифікація або систематизація квантових станів. Вона полягає у знаходженні відповідних квантових чисел складної системи за допомогою комбінаторики квантових чисел більш простих (одноелектронних) систем і визначенні набору енергетичних рівнів, які належать одному терму, тобто мультиплетності термів.

Ця задача спрощується ще й тому, що електрони всіх заповнених оболонок, крім валентної, мають нульовий кутовий момент ( $L_L = 0, L_S = 0, L_J = 0$ ) і, замість розгляду внесків усіх  $Z$  електронів, можна обмежитись розглядом лише валентних електронів. Однак залишається складність, зв'язана з вибором послідовності складання кутових моментів, яка залежить від інтенсивності взаємодії моментів між собою. Для спрощення складання кутових моментів валентних електронів прийнято розрізняти два граничних випадки моделей зв'язку: **нормального (L-S або Рассел-Саундерівського) та j-j зв'язку.**

**Нормальним** називається зв'язок, коли енергії взаємодії орбітальних ( $E_{l-l}$ ) і спінових моментів ( $E_{s-s}$ ) кількості руху, в основі яких лежить електростатична квантова взаємодія, більші за енергію спин-орбітальної взаємодії ( $E_{l-s}$ ), магнітна взаємодія якої згідно (9.31) пропорційна квадрату сталої тонкої структури,

$$|E_{l-l}| \text{ та } |E_{s-s}| > |E_{l-s}|. \quad (11.1)$$

**J-J зв'язком** називається випадок, коли енергії орбітальної ( $E_{l-l}$ ) та спин-спінової ( $E_{s-s}$ ) взаємодій менші за енергію спин-орбітальної взаємодії ( $E_{l-s}$ )

$$|E_{l-l}| \text{ та } |E_{s-s}| < |E_{l-s}|. \quad (11.2)$$

Жодна із розглянутих моделей не дає точного уявлення про справжній стан, тому що завжди існує внутрішня конкуренція між різними типами взаємодій. Навіть в одному атомі різні електрони взаємодіють за різними схемами. Але для легких атомів, у яких незначна спин-орбітальна взаємодія, нормальна (Рассел-Саундерса) модель дозволяє описувати поведінку валентних електронів. У важких атомів, здебільшого, переважає j-j зв'язок, бо у них суттєво збільшується спин-орбітальна взаємодія. Взагалі векторна модель відіграє допоміжну роль **мнемонічного правила.**

## Білет 9

1. Як визначити заряд електрона?

//Раздел 2.2, стр. 18. Написано по нему сокращенно

2. Як розрізнити рентгенівські промені, які поглинаються і які розсіюються?

//Раздел 5, стр. 85. Переписывать только со шпор - тут нарезка едва ли не с половины раздела

3. Чому температурна залежність електропровідності для метала і напівпровідника різна?

//Разделы 20.9-20.11, стр. 539-548. Принципиально написано правильно.

4. В чому полягає просторове квантування? Приклади

//Раздел 8.6, стр. 199. Написано нормально - все что надо. Ничего лишнего

5. В чому полягає векторна модель для нормального зв'язку?

//Раздел 11.2, стр. 267-270. Написано норм.

### 1. Як визначити заряд електрона?

В 1911 році американський фізик Роберт Ендрюс **Міллікен** спостерігав за маленькими зарядженими масляними краплинами з радіусом  $r \leq 1 \mu\text{м}$  в електричному полі плоского конденсатора. Схема досліду наведена на рис.2.5. Масляні краплини утворювались пульверизацією. Частина їх виявлялась електрично зарядженими. Для спостереження за окремою краплинкою використовувалось додаткове освітлення (4) й оптичний мікроскоп (3). Краплинка спостерігалась як яскрава зірочка на темному фоні. У відсутності електричного поля в конденсаторі на краплинку в повітряній атмосфері будуть діяти три сили: 1) –тяжіння ( $F_g = m_k g = 4\pi r^3 \rho g / 3$ ), 2) – виштовхувальна Архімеда ( $F_A = 4\pi r^3 g \rho_p / 3$ ) і 3) – опору тертя навколишнього повітря – сила в'язкості Стокса ( $F_S = 6\pi \eta r v$ ). У присутності електричного поля в конденсаторі до них додається ще й електростатична сила ( $F_E = q_k E$ ). Тут  $\rho$  і  $\rho_p$  – густини масла і повітря відповідно,  $g$  – прискорення земного тяжіння,  $\eta$  – в'язкість повітря,  $v_g$  і  $v_E$  – швидкості руху краплинки у відсутності і в присутності електричного поля відповідно, а  $q_k$  – електричний заряд краплинки. При малих електричних полях, коли електростатична сила сумірна з силою в'язкості Стокса, опір тертя настільки значний, що падіння маленької краплинки буде відбуватись із сталою швидкістю, значення якої залежить від напруженості електричного поля:  $v_g$  при  $E=0$  і  $v_E$  при  $E \neq 0$ . Стаціонарний рух має місце при виконанні таких умов:

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

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

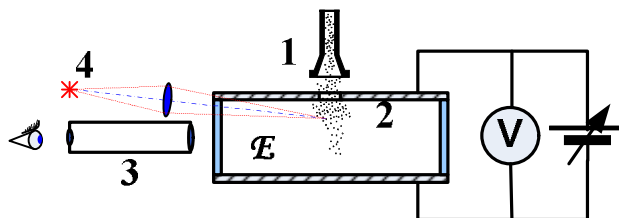


Рис.2.5. Схема досліду Міллікена з вимірювання елементарного заряду: 1) – розпорошувач масляних краплин, 2) – масляні краплини у плоскому конденсаторі, 3) – мікроскоп, 4) – джерело світла.

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

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

Отже, вимірявши експериментально  $v_g$  - швидкість падіння краплини при  $\mathcal{E} = 0$  і  $v_{\mathcal{E}}$  при  $\mathcal{E} \neq 0$ , коли величина і напрямок  $\mathcal{E}$  підібраний так, щоб краплинка рухалася рівномірно вгору, можна визначити за формулою (2.11) заряд краплинки  $q_k$ .

Іонізуючи повітря між пластинами конденсатора, можна змінити заряд краплинки від  $q_k$  до  $q'_k$ . Залишаючи сталою величиною значення напруження електричного поля в конденсаторі  $\mathcal{E} = \text{const}$ , для частинки з зарядом  $q'_k$  отримаємо нове значення швидкості, яке можна виміряти і визначити за допомогою співвідношення (2.11). Знайдемо зміну заряду краплинки

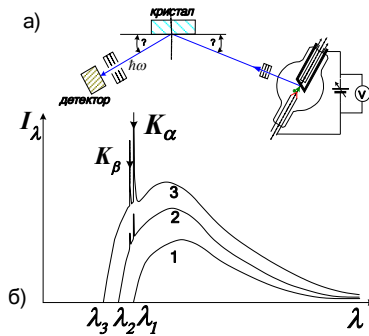
$$q_k - q'_k = \frac{18\pi\eta}{\mathcal{E}} \sqrt{\frac{\eta v_g}{2g(\rho - \rho_p)}} (v_{\mathcal{E}, q_k} - v_{\mathcal{E}, q'_k}). \quad (2.11^*)$$

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

Абсолютна величина мінімального заряду збігалася із зарядом, який визначив Гельмгольц. Більш досконалі вимірювання з урахуванням залежності сили внутрішнього тертя – сили в'язкості Стокса від розміру краплинки дозволили отримати  $e = 4,803 \times 10^{-10} \text{ CGSE} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ Кл (C)}$ .

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

## 2. Як розрізнити рентгенівські промені, які поглинаються і які розсіюються?



Характеристичний спектр рентгенівських променів має такі властивості:

8. кожній речовині антикатада притаманний характеристичний спектр рентгенівських променів, який залежить від атомів, що входять до її складу;;
9. характеристичний спектр складається з окремих спектральних ліній, які можна розбити на серії, що отримали назви K-, L-, M - серій відповідно. Лінії K- і L- серій мають найкоротші довжини хвиль. У елементів з  $Z < 10$  з'являються лінії тільки K-серії й лише при  $Z > 10$  спостерігаються лінії M-серії з більшими довжинами хвиль. Кількість ліній значно менша ніж в оптичному діапазоні.
10. кожна речовина має декілька критичних потенціалів  $V_{кр1}, V_{кр2}, V_{кр3}, \dots$ , кількість яких збільшується при збільшенні атомного номера речовини антикатада;
11. при  $V_{кр2} > V > V_{кр1}$  виникає лише одна найбільш довгохвильова серія характеристичних ліній спектра, при  $V > V_{кр2}$  - дві серії і т.д.;
12. інтенсивність ліній характеристичного спектра зростає зі збільшенням напруги прискорення  $V$  за степеневим законом  $I_v = C(V - V_{кр})^n$ , де  $C$  - розмірний коефіцієнт, а  $1 < n < 2$ ;
13. характеристичний спектр відносно простий та одноманітний (рис.15.1 та 15.2). Спектральні лінії однієї й тієї серії зсуваються в бік менших  $\lambda$  зі зростанням  $Z$ , згідно закону Мозелі (рис.15.4),  $\sqrt{v^*} = \sqrt{1/\lambda} = C_i(Z - a_i)$ , де  $C_i$  та  $a_i$  - стала екранування атомного ядра. Для K-серії, наприклад,  $a_i = 1$ , а для L-серії  $a_i > 1$ ;
14. довжини хвиль ліній характеристичного спектра рентгенівських променів не залежать від того, чи виготовлений антикатод із простої речовини з  $Z = \text{Const}$ , чи зі сплаву або сполуки;
15. за виключенням K-серії, лінії всіх останніх серій характеристичного спектра поділяються на підсерії: L - на три, M - на п'ять, N - на сім підсерій, що свідчить про мультиплетний характер рентгенівських термів.

Проходячи крізь шар речовини, рентгенівські промені розсіюються та поглинаються.

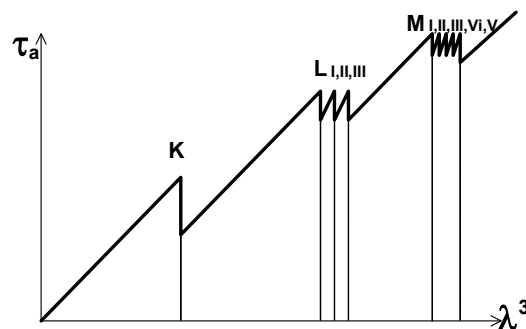


Рис. 15.6. Спектр поглинання рентгенівських променів.

**Спектр поглинання рентгенівських променів  $\tau(\nu)$  має такі властивості:**

7. **відсутній ефект обертання ліній спектра**, притаманний оптичним спектрам. Цей ефект зв'язаний з тим, що при поглинанні рентгенівських променів у заповнених шарах атомів

утворюється вакансія, яка заповнюється електронами, що переходять на неї з менш глибоких шарів (шарів з меншими  $n$ ), і випромінюється характеристичний спектр К-, L-, M-, і т.д., або L-, M-, і т.д. залежно від того, на якій оболонці виникла вакансія. Кажуть, що в цьому разі має місце **рентгенівська флуоресценція**;

8. **край поглинання має тонку структуру** : К-край один стрибок, L-край- 3 стрибки  $L_I, L_{II}, L_{III}$ , M-край- 5 стрибків. Кількість можливих стрибків визначається кількістю можливих підтермів (оболонки) у даному шарі атома. **Причиною тонкої структури спектрів поглинання є спіно-орбітальна й електростатична взаємодія, які відповідальні за мультиплетність термів**;
9. електрони, збуджені квантами, що поглинаються;
10. далеко від країв смуги поглинання має місце кубічна залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі рентгенівських променів, що вбираються,  $\tau_A = KZ^4 \lambda^3$ ;
11. поглинання квантів рентгенівських променів, крім флуоресценції, може збуджувати також **рентгенівський фотоефект (емісію фотоелектронів)**. Кінетична енергія фотоелектронів, що емітують, залежить при  $h\nu = \text{const}$  від енергії оболонки ( $eV_i$ ), з якої збуджуються електрони  $mv^2/2 = h\nu - e\phi - eV_i$ . Ця особливість фотоелектронної емісії використовується в **електронній спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА)**.

при поглинанні рентгенівських променів, крім флуоресценції та рентгенівського фотоефекту, може відбуватись автоіонізація або **оже-електронна емісія**. Оже-електронна емісія переважає над флуоресценцією в речовинах із малими атомними номерами  $Z$ , тоді як при великих  $Z$  переважає рентгенівська флуоресценція.

### 3. Чому температурна залежність електропровідності для металу і напівпровідника різна?

В металах концентрація електронів від температури практично не залежить. Електропровідність при кімнатній температурі обумовлена передусім часом релаксації, тобто середнім часом між зіткненнями електронів провідності з іонами у вузлах кристалічної ґратки металу, а при температурах, що наближаються до абсолютного нуля – із домішковими атомами та механічними дефектами ґратки.

В металі валентна зона заповнена електронами повністю, а зона провідності – частково. Зовнішнє електростатичне поле може діяти на електрони, розташовані поблизу рівня Фермі, які, набувши енергії, можуть перейти на розташовані вище вільні енергетичні рівні. Тому електропровідність металів визначається електронами з енергією  $E$  та швидкістю  $V$ .

Оскільки  $V$  не залежить від температури, температурну залежність провідності визначає транспортна довжина вільного пробігу, середній шлях, який проходить електрон за час релаксації.

На відміну від металів, у напівпровідниках зі зміною температури істотно змінюється концентрація носіїв заряду. Це обумовлено особливостями зонної структури напівпровідника

За наявності у власному напівпровіднику двох типів носіїв заряду його провідність складається із двох компонент – електронної і діркової

$$\sigma_i = \sigma_n + \sigma_p = e n_i (\mu_n + \mu_p),$$

де  $\mu_n, \mu_p$  – рухливості електронів і дірок. Основний внесок у залежність  $\sigma_i(T)$  вносить концентрація носіїв заряду (13), яка залежить від температури як

$$n_i \sim T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right).$$

У той же час для невідродженого напівпровідника у високотемпературному наближенні  $\tau = \lambda / v_T \sim T^{-3/2}$ , тому що  $\lambda \sim T^{-1}$ , а  $v_T \sim T^{1/2}$ . Таким чином,

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}}, \quad (14)$$

$\sigma_0$  – константа, яка не залежить від температури.

На дослідженні залежності питомої електричної провідності (чи опору) власного напівпровідника від температури (14) заснований один з методів визначення ширини забороненої зони.

#### 4.В чому полягає просторове квантування? Приклади

$$\hbar m = L_z. \quad (8.39)$$

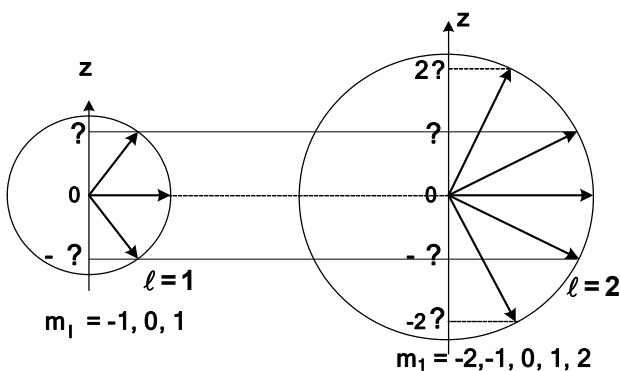
Формула (8.39) є умовою просторового квантування. **Просторове квантування полягає в тому, що при вимірюванні проекції моменту кількості руху  $L_z$  ми обов'язково отримаємо значення, кратне  $\hbar$ , і цих проекцій буде стільки, скільки значень має магнітне число  $m$ .**

$$|L| = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} > L_{z,\max} = m_{\max} \hbar = \ell \cdot \hbar. \quad (8.45)$$

Із співвідношення (8.45) видно, що вимірювання максимального значення проекції моменту кількості руху, наприклад  $L_z$ , призводить до того, що  $L_x$  і  $L_y$  стають невизначеними, бо

$$L^2 = \left\langle L_x^2 \right\rangle + \left\langle L_y^2 \right\rangle + \left\langle L_z^2 \right\rangle > L_z^2.$$

**Можливість вимірювати одночасно момент кількості руху і одну із його проекцій називається просторовим квантуванням.**



На схематичному рис. 8.3 наведені, наприклад, можливі випадки вимірювання абсолютного значення моменту кількості руху і його проекції для двох випадків: для  $\ell = 1$  і  $\ell = 2$ .

#### 5.В чому полягає векторна модель для нормального зв'язку?

**Нормальним** називається зв'язок, коли енергії взаємодії орбітальних ( $E_{\ell-\ell}$ ) і спінових моментів ( $E_{s-s}$ ) кількості руху, в основі яких лежить електростатична квантова взаємодія, більші за енергію спін-орбітальної взаємодії ( $E_{\ell-s}$ ), магнітна взаємодія якої згідно (9.31) пропорційна квадрату сталої тонкої структури,

$$|E_{\ell-\ell}| \text{ та } |E_{s-s}| > |E_{\ell-s}|$$

Модель нормального зв'язку застосовується до атомів першої половини періодичної таблиці елементів Д.І. Менделєєва. В ній спочатку знаходять сумарний орбітальний момент кількості руху  $L_L$  і сумарний спіновий момент  $L_S$ , а потім знаходять повний момент кількості руху  $L_J$

$$\vec{L}_J = \vec{L}_L + \vec{L}_S = \sum_{i=1}^{i=Z} \vec{L}_{\ell i} + \sum_{i=1}^{i=Z} \vec{L}_{s i}$$

Оскільки орбітальні та спінові моменти електронів на заповнених оболонках дорівнюють нулю, то в (11.3) залишиться сума моментів електронів на не заповненій валентній оболонці. Абсолютні значення кутових моментів  $\vec{L}_J$ ,  $\vec{L}_L$ ,  $\vec{L}_S$  визначаються новими квантовими числами: **орбітальним**  $L$ , **спіновим**  $S$  і **квантовим числом сумарного моменту кількості руху**  $J$  за допомогою співвідношень:

$$\left. \begin{aligned} |L_J| &= \hbar \sqrt{J(J+1)} \\ |L_L| &= \hbar \sqrt{L(L+1)} \\ |L_S| &= \hbar \sqrt{S(S+1)} \end{aligned} \right\}. \quad (11.4)$$

А їх проекції на довільну вісь  $z$

$$\left. \begin{aligned} L_{J,z} &= m_J \hbar \\ L_{L,z} &= m_L \hbar \\ L_{S,z} &= m_S \hbar \end{aligned} \right\}. \quad (11.5)$$

**магнітними квантовими числами**  $m_L$ ,  $m_S$ ,  $m_J$ , значення яких залежать від квантових чисел  $L$ ,  $S$  і  $J$ .

$$m_L = \pm L; \pm(L-1); \pm(L-2); \dots |L-N| \geq 0$$

$$m_S = \pm S; \pm(S-1); \pm(S-2); \dots |S-N| \geq 0$$

$$m_J = \pm J; \pm(J-1); \pm(J-2); \dots |J-N| \geq 0$$

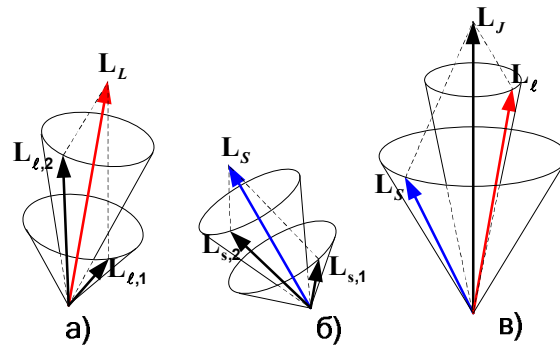


Рис. 11.1. Нормальний (Рассел-Саундерса) зв'язок:

$$\text{а) - } \vec{L}_L = \sum_i \vec{L}_{l,i}, \text{ б) - } \vec{L}_S = \sum_i \vec{L}_{s,i}, \text{ в) - } \vec{L}_J = \sum_i \vec{L}_L + \sum_i \vec{L}_S.$$

## Білет 12

1. Як визначити потенціал іонізації речовини? - (п.3.9)
- 2- Чим відрізняються принципи суперпозиції в класичній і квантовій механіці? (п.6.3)
- 3- Проаналізувати за яких умов можна створити лазер. (п.13.7)
- 4- Обмінна енергія - (П. 20.14)
- 5- Як виміряти ефективну масу? - (П.20.7)

### 1.Як визначити потенціал іонізації речовини?( п.3.9)

Потенціалом іонізації називається такий потенціал  $V_i$ , при якому енергія електронів  $eV_i$  достатня для того, щоб він покинув нейтральний атом, і з атома утворився іон. Для вимірювання потенціалів іонізації використовують властивість повільних мало рухливих іонів компенсувати просторовий електронний заряд, який утворюється біля катода, що емітує електрони. Схема одного з таких приладів зображена на рис.3.9.

- (1) – електронна гармата, формує електронний промінь з енергією  $eV$ .
- (2) – камера зіткнень, могла наповнитись досліджуванним газом із тиском  $p$ .
- (3) - масивний катод, використовується для детектування появи іонів. Напруга  $V_3$  вибиралась значно меншою за напругу насичення термоелектронного струму(при  $V_3$  струм  $I$  в колі масивного катода 3 був менший за струм насичення).

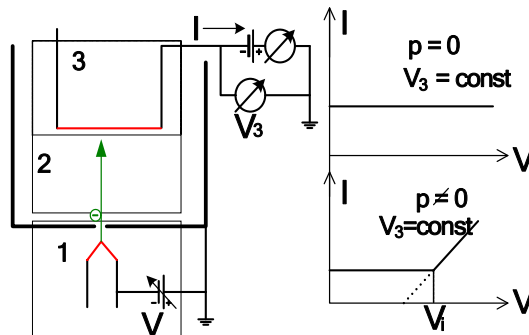


Рис.3.9. Схема для вимірювання потенціалів іонізації атомів.



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

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

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

## 2. Чим відрізняються принципи суперпозиції в класичній і квантовій механіці?(п. 6.3)

Для хвильових функцій виконується **принцип суперпозиції** - один із найбільш важливих принципів квантової механіки, який разом із співвідношеннями невизначеності (6.15) і (6.18\*) визначає структуру її математичного апарату. **Принцип суперпозиції** полягає в тому, що коли частинка може знаходитись у стані з хвильовою функцією  $\psi_1$  або в стані з хвильовою функцією  $\psi_2$ , то вона може також знаходитись ще й в стані, котрий описується лінійною комбінацією цих хвильових функцій

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2, \quad (6.23)$$

де  $C_1$  та  $C_2$  - довільні комплексні числа, які визначають долю (внесок) амплітуд та фаз станів 1 і 2, що входять до хвильової функції складного стану  $\psi$ , у якому такі ж вимірювання, як і при визначенні фізичних величин у станах 1 і 2 дають у новому стані  $\psi$  фізичні величини станів 1 і 2 із ймовірностями  $|C_1^* C_1|$  і  $|C_2^* C_2|$ . Необхідність введення принципу суперпозиції станів обумовлена корпускулярно-хвильовим дуалізмом – загальною і універсальною властивістю природи.

Проте він має **дві істотні відмінності по відношенню до виразу класичної фізики**.

**По-перше**, на відміну від класичної фізики, у **квантовій механіці** у стані  $\psi$  ми отримуємо при вимірюванні не комбінацію фізичних величин  $M_1$  і  $M_2$ , а **тільки одну з величин  $M_1$  або  $M_2$** . Імовірність отримати  $M_1$  або  $M_2$  після вимірювання визначається коефіцієнтами  $C_1$  і  $C_2$ , бо вона рівна  $|C_1^* C_1|$  і  $|C_2^* C_2|$ .

**По-друге**, в класичній фізиці складання двох станів дає новий стан, наприклад, нове коливання, а в **квантовій механіці** складання двох однакових станів зводиться до множення хвильової функції на сталий множник, тобто **ми отримуємо той же самий стан**. Фізичні величини при квантовій суперпозиції не змінюють своїх значень, бо не змінюють свого стану.

Таким чином, **принцип суперпозиції показує, що із квантових станів, котрі є в нашому розпорядженні, можна багатьма способами створювати нові стани і кожний стан можна розглядати як результат суперпозиції двох або багатьох інших станів, причому це можна здійснювати нескінченною кількістю способів. Тобто будь-яка хвильова функція може бути розкладена на суму (взагалі нескінчену) власних функцій оператора будь-якої фізичної величини  $M$ ,**

наприклад енергії, імпульсу, моменту імпульсу тощо, при цьому квадрат модулів коефіцієнтів  $|C_i^* C_i|$  у розкладі мають зміст ймовірностей для величини  $M$  набувати значення  $M_i$ .

### 3. Проаналізувати за яких умов можна створити лазер.(п.13.7)

Лазер<sup>6</sup> - це генератор електромагнітного випромінювання оптичного діапазону, принцип дії якого заснований на використанні вимушених переходів між енергетичними рівнями. Збуджений атом із стану з енергією  $E_2$  може перейти в стан з енергією  $E_1$  мимовільно (спонтанні переходи) і під дією електромагнітного випромінювання (індуковані або вимушені переходи)

За допомогою системи з інверсною заселеністю рівнів, яка створюється накачкою за рахунок енергії зовнішнього джерела енергії, можна створити підсилювач світла. При цьому коефіцієнт лінійного ослаблення світла змінює знак і стає меншим нуля ( $\mu < 0$ ), що збільшує інтенсивність світла  $I = I_0 \exp(|\mu|L) > I_0$ . Таким чином для того, щоб мати підсилювач необхідно забезпечити:

- \* *активне середовище* - середовище, в якому створюється інверсія заселеності рівнів;
- \* *джерело накачки*, за допомогою енергії якого збуджується робоче тіло до стану інверсії заселеності рівнів;
- \* Щоб перетворити підсилювач на *генератор електромагнітного випромінювання* необхідно забезпечити *систему зворотного зв'язку*, за допомогою якої підсилювач перетворюється на генератор електромагнітних хвиль.

Накачка здійснюється різними способами: зовнішнім *допоміжним джерелом світла*, *електронними потоками тощо*.

Робоче тіло повинно мати зручні для накачки електронні енергетичні рівні. Вони бажано повинні бути *метастабільними*, що збільшує ймовірність вимушених переходів по відношенню до спонтанних переходів та достатньо великий середній час життя у збудженому стані  $\tau$ , що призводить до зменшення напівширини спектральної лінії ( $\Delta\nu \sim \tau^{-1}$ ), яка випромінюється.

Оптичний зворотний зв'язок здебільшого здійснюється *за допомогою еталона Фабрі-Перо - відкритого резонатора з великою добротністю*(зворотний зв'язок, *колімація світлового променя, монохроматизація світла*).

*Розглянемо при яких умовах можлива генерація.*

Щоб пристрій працював як генератор, інтенсивність променів при повному обході резонатора повинна зростати.

Для одержання стійкої генерації необхідно, щоб коефіцієнт підсилення був більше всіх коефіцієнтів втрат: корисних втрат на випромінювання, втрат на розсіювання, відбивання на торцях активного середовища, тощо  $\mu_{\text{пор}} = \alpha_v + \frac{1}{2l} \ln \frac{1}{R_1 R_2}$

де  $\alpha_v$  - коефіцієнт додаткових втрат.

Для лазерного випромінювання характерні мала розбіжність пучка при виході із резонатора та висока ступінь монохроматичності світла.

Монохроматичність світла здійснюється за допомогою резонатора з дуже високою добротністю, здатного пропускати промені з надзвичайно малим розкидом довжин хвиль.

<sup>6</sup> Light amplification by stimulated emission of radiation- підсилення світла вимушеним випромінюванням. Від цієї назви утворилось слово лазер.

#### 4.Обмінна енергія(п. 20.14)

Гейзенберг показав, що сильна взаємодія магнітних моментів у феромагнетиках виникає через електростатичну обмінну взаємодію. Обмінна енергія двох атомів  $i$  і  $j$  зі спіновими моментами  $\vec{S}_i$  і  $\vec{S}_j$  залежить від обмінного інтегралу  $J V = const - 2J(\vec{S}_i * \vec{S}_j)$

який для двох електронів має вигляд  $J = \int \Psi_A^*(1)\Psi_B^*(2) \left[ -\frac{e^2 Z_A}{r_{1A}} - \frac{e^2 Z_B}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_B(1)\psi_A(2) dv_1 dv_2$

Обмінний інтеграл залежить від ступеня перекриття електронних оболонок атомів, яке у свою чергу залежить від розміру електронних оболонок атомів  $\kappa$  і відстані між сусідніми атомами в кристалі  $a$ .

На рис.20.22 наведена залежність  $J(a/\kappa)$  для елементів з незаповненими 3d оболонками. Видно, що

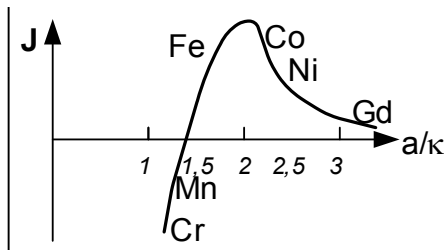


Рис. 20.22. Залежність  $J(a/\kappa)$ .

для більшості атомів обмінний інтеграл від'ємний  $J(a/\kappa) < 0$ . Лише для деяких кристалів, наприклад, Fe, Co, Ni і Gd обмінний інтеграл стає додатнім ( $J > 0$ ). Такі кристали утворюють ґратки з паралельно орієнтованими електронними спінами. Вони мають значний магнітний момент одиниці об'єму, тобто утворюють *феромагнітні кристали*. Кристали, побудовані з атомів хрому і марганцю, мають менші значення:  $\frac{a}{\kappa} < 1,5$ . Їхній

обмінний інтеграл менший нуля ( $J < 0$ ) і вони утворюють парамагнітні кристали з антипаралельними спінами. Якщо збільшити  $a/\kappa$ , наприклад, шляхом введення атомів азоту до кристалів Mn, то обмінний інтеграл зростає до величини +1,5 й такі кристали стають феромагнітними.

*Наявність незаповнених d оболонок і позитивного обмінного інтеграла є умовами появи феромагнітних властивостей твердих тіл.*

Крім феромагнетиків існують ще два різновиди магнетиків: *антиферомагнетики* і *феримагнетики* (рис.20.23). В антиферомагнетиках утворюються дві просторові підґратки з протилежно орієнтованими спінами.



Рис. 20.23. Різновиди впорядкування спінів: 1 - феромагнетик; 2 - антиферомагнетик; 3 - феримагнетик.

В тих випадках, коли намагніченість обох підґраток із протилежно орієнтованими спінами різна, виникає не скомпенсований антиферомагнітний стан. Такі кристали називаються *феримагнітними*. Вони мають спонтанну намагніченість навіть при нульовій температурі тобто властивості феромагнетиків.

Феромагнетики, які мають ще й напівпровідникові властивості називаються *феритами*..

#### 5.Як виміряти ефективну масу?( П.20.7)

Динаміка вивчає рух частинок або квазічастинок з урахуванням дискретної структури кристалів. У відсутності зовнішнього поля електрони (квазічастинки) в ідеальному кристалі з будь-якими хвильовими векторами  $k$  (або квазіімпульсами  $p = \hbar k$ ) знаходяться в стаціонарних станах. Зовнішнє електричне поле  $E$  змінює квазіімпульс електрона  $\hbar k = p$ , а це змінює його групову швидкість  $v_{gp}$

$$\frac{dv_{gp}}{dt} = \frac{F}{m^*}$$

де  $m^*$  - ефективна маса електрона, а  $F = eE$  - сила, що діє на електрон. Групова швидкість залежить від закону дисперсії  $E(k)$ .

$$v_{gp} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

Комбінуючи, отримаємо

$$\frac{F}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{d(\hbar k)}{dt}$$

де  $\frac{d(\hbar k)}{dt} = dp/dt = F$ . Поділивши праву та ліву частини на  $F$ , остаточно отримаємо:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2}$$

Отже, ми отримали, що електрон під дією зовнішньої сили рухається в періодичному полі кристала, як вільний електрон з *ефективною масою*  $m^*$ . **Ефективна маса** - це параметр, який враховує особливості руху квазічастинки - електрона в кристалі. Вона залежить від дисперсії  $E(k)$  і може суттєво відрізнятись від маси вільного електрона. Вона навіть може змінювати свій знак і бути від'ємною. На границях зон похідна  $dE/dk|_{gp} = 0$ , і закон дисперсії  $E(k)$  наближається до квадратичного закону  $E = E_0 + A k^2 = E_0 + A(\hbar k)^2$ , де  $E_0$  - енергія квазічастинок на границі зони. Це означає, що на границях зон, де мають місце екстремуми дисперсійної залежності, дисперсійна залежність наближено може бути апроксимована квадратичним законом дисперсії, притаманним вільним квазічастинкам, але з ефективною масою  $m^*$  відмінною від ефективної маси вільної частинки. Знак ефективної маси визначається знаком множника  $A$  у виразі для наближеного квадратичного закону дисперсії. Ефективна маса в цьому випадку враховує особливості зонної будови твердого тіла.

*Квазічастинка з від'ємною ефективною масою називається **діркою***. Вона розглядається, як квазічастинка з  $m^* < 0$  і позитивним зарядом  $q = +e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  CGSE. *Квазічастинка з позитивною ефективною масою  $m^* > 0$  і негативним зарядом  $q = -e = -4,8 \cdot 10^{-10}$  CGSE називається **електроном***.

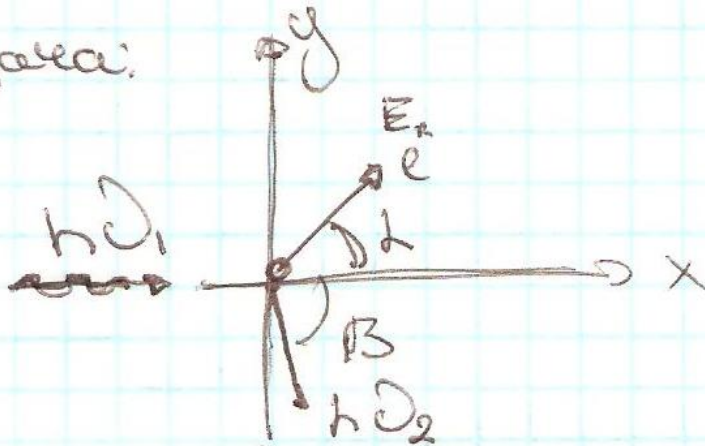
Величина *ефективної маси квазічастинок вимірюється за допомогою циклотронного резонансу* (§16.7), бо його циклотронна частота залежить від ефективної маси  $m^*$  ( $\omega_L = eB/cm^*$ ). Вона залежить ще й від напрямку в кристалі, бо  $m^*$  це тензор, тому що ізоенергетичні поверхні в тривимірному кристалі можуть мати складну форму.

## Білет 21

1. При розсіюванні рентгенівських променів  $\lambda = 0.1\phi$  утворився е віддачі, швидкість якого напрямлена під кутом  $60^\circ$  до напрямку розповсюдження падаючого рентгенівського випромінювання. Знайти  $\lambda$  розсіяння рентгенівських променів.  
*// нормальное решение задачи*
2. Дайте визначення атомної орбіталі. Доведіть, що  $P_x$  орбіталь має вигляд  $\approx \cos(\theta)$ .  
*//Раздел 8.4 стр. 192. В билете копияст Находкина*
3. Від чого залежить мультиплетність термів. Приклад.  
*// раздел 11.2 стр. 267. По сути в билете даже много написано. Ответить можно и в 2 строчки*
4. Як змінюється орбітально-коливальний спектр при значних збудженнях, коли не можна нехтувати ангармонізмом  
*// Раздел 19.3 стр. 480. в билете разписано не очень. Только основные формулы*

1)

Задача:



$$\lambda_1 = 0,1$$

$$\alpha = 60^\circ$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h\nu_1 = \frac{p^2}{2me} + h\nu_2 - \text{Закон зб. енергії} \\ \frac{h\nu_1}{c} = p \cos \alpha + \frac{h\nu_2}{c} \cos \beta - \text{Зб. імпульсу по } x \\ p \sin \alpha = \frac{h\nu_2}{c} \sin \beta - \text{Зб. імпульсу по осі } y. \end{array} \right.$$

$$\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1} \quad \lambda_2 = \frac{c}{\nu_2}$$

З першого р-ке:  $p = \sqrt{(h\nu_1 - h\nu_2)^2} / 2m$

$$\sin \beta = \frac{p \sin \alpha \cdot c}{h\nu_2} - \text{з другого.}$$

Підставивши все в 2-е і

супримуємо  $\lambda_2$ :  $\lambda_2 = \frac{c}{\nu_2}$ .

- 2) Дайте визначення атомної орбіталі. Доведіть, що  $P_x$  орбіталь має вигляд  $\approx \cos(\theta)$ .

Одноелектронні хвильові функції  $R_n(r)Y_m(\theta, \varphi)$  називаються **атомними орбіталами**. Для одноелектронного атома водню його атомні орбіталі збігаються з повними його хвильовими функціями. Однак, для багатоелектронних атомів хвильова функція більш складна. Принцип суперпозиції дозволяє за допомогою лінійної комбінації хвильових функцій атома водню, конструювати атомні орбіталі складних атомів. Особливе значення має кутовий розподіл електронної густини, що визначається кутовою частиною хвильової функції  $Y_\ell^m \cos(\theta)$  або **кутовою частиною атомних орбіталей**.

Користуючись принципом суперпозиції, замість комплексних хвильових функцій сконструюємо їх лінійні комбінації, які є дійсними функціями:

$$Y_\ell^{m'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_\ell^m + Y_\ell^{-m}); \quad Y_\ell^{m''} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_\ell^m - Y_\ell^{-m}). \quad (8.28)$$

Підставимо в (8.28) значення функцій  $Y_\ell^m$  (8.15\*\*). Тоді

$$Y_\ell^{m'} = \frac{1}{\sqrt{2}}C_\ell^m P_\ell^m(e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}) = \frac{2}{\sqrt{2}}C_\ell^m P_\ell^m(\cos\theta)\cos(|m|\varphi)$$

$$Y_\ell^{m''} = \frac{1}{i\sqrt{2}}C_\ell^m P_\ell^m(\cos\theta)(e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}) = \frac{2}{\sqrt{2}}C_\ell^m P_\ell^m(\cos\theta)\sin(|m|\varphi)$$

лінійні комбінації хвильових функцій - це дійсні функції, якими зручно користуватися.

Кутова залежність  **$p_x$  - стану**:  $Y_\ell^{\pm m} = Y_1^{\pm 1} \sim \sin\theta \cdot \exp\{\pm im\varphi\}$ ; лінійні комбінації дають 3 функції:  $(Y_1^{+1})'$

$= C \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi \rightarrow x/r$ ; індекси яких вказують, що кутові залежності орбіталей збігаються з кутовими залежностями у формулах перетворення декартових координат у сферичні:

$$x/r = \sin\theta \cos\varphi; \quad y/r = \sin\theta \sin\varphi; \quad z/r = \cos\theta.$$

### 3) Від чого залежить мультиплетність термів. Приклад.

Мультиплетність – число можливих орієнтацій в просторі повного спіну атома або молекули.

$M = 2s + 1$ , де  $s$  – спінове квантове число. Для систем з непарним числом  $N$  електронів  $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$  і  $M$  парне. Для них можливі дублетні, квартетні, сикстетні і т.д. квантові стани. Якщо  $N$  парне  $s = 0, 1, 2, \dots$  і  $M$  непарне – можливі синглетні, триплетні і т.д. Так для систем з одним електроном (атом  $H$ , іон  $H_2^+$ ,  $S = 1/2$ ) отримуються лише дублетні стани; з двома електронами (атом  $He$ ) - синглетні стани ( $S = 0$ , спіни електронів антипаралельні) і триплетні стани ( $S = 1$ , спіни електронів електронів паралельні).

Мультиплетність визначає кратність виродження рівнів атома або молекули.  $2s+1$  квантових станів, які відповідають рівню енергії із заданим  $s$ , відрізняються значеннями проекції повного спіна і характеризуються кв. числом  $M_s = S, S - 1, \dots, -S$ , яке визначає величину цієї проекції. Внаслідок спин-орбітальної взаємодії рівень енергії може розчепитися на  $2S + 1$  підрівнів.

### 4) Як змінюється орбітально-коливальний спектр при значних збудженнях, коли не можна нехтувати ангормонізмом

змінюється частота нульових коливань при  $v=0$   $\omega'_v(v=0) = \frac{\omega_v}{2} \left(1 - \frac{\xi}{2}\right)$   $\xi$ -стала ангормонізму.

змінюється частота основного стану  $\omega'_v = \Delta v \omega_v (1 - \xi(1+v) + v)$

змінюються правила відбору. Вони стають такими  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$   $\Delta v$ -вібронне кв.число

## Білет 24

1) Умова циклотронного резонансу. Які фіз. величини можна вимірювати за допомогою циклотронного резонансу.

// нормальний, 431 ст., розділ 17.7

2) Коливальні спектри 2-атомних молекул.

// нормальний, 480 ст., розділ 19.3

- 3) Як залежить радіальна частина хвильової функції від квантових чисел  $l$  та  $n$ ?  
//нормальний, 210 ст., розділ 8.7
- 4) Квазічастинка або квазічастка  
//нормальний, 517 ст., розділ 19.1, 19.2
- 5) Як визначити хвилю де Бройля?  
// нормальний, 109 ст., розділ 5.2

**1) Умова циклотронного резонансу. Які фіз. величини можна вимірювати за допомогою циклотронного резонансу.**

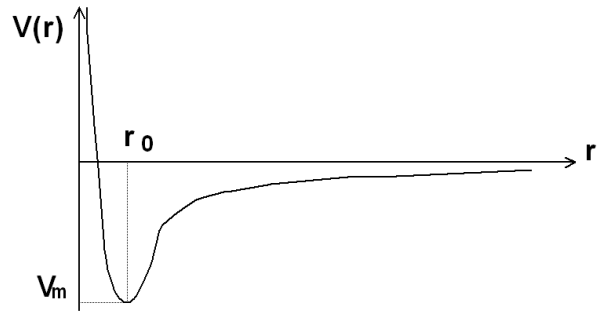
Циклотронний резонанс-це резонансне поглинання у речовинах з вільними електронами (металах та напівпровідниках) електромагнітних хвиль при наявності магнітного поля  $H \neq 0$ . Для спостереження резонансу потрібно, щоб за період обертання носій струму (електрон або дірка) не встигав розсіюватися, що має місце при умові  $\tau > 2\pi/\omega_c$ . За допомогою циклотронного резонансу можна визначити такі параметри:

- 1) ефективну масу носіїв струму, бо  $\omega_c = eH/cm^*$  і  $m^* = eH/c\omega_c$ ;
- 2) час релаксації носіїв струму  $\tau$ , бо напівширина резонансного контуру лінії вбирання  $\tau = 1/\Delta\omega$ ;
- 3) концентрацію вільних носіїв струму, бо площа під контуром спектральної лінії вбирання прямо пропорційна концентрації вільних носіїв струму  $n$ ;
- 4) анізотропію ефективної маси  $m^*$ .

**2) Коливальні спектри 2-атомних молекул.**

Потенціальна енергія молекули залежить від

відстані між атомами, що входять до її складу  $V(r)$ . Ця залежність повинна мати мінімум, тому що є сили притягання і відштовхування, котрі по різному залежать від відстані між атомами  $r$ , що входять до її складу. Вона схематично зображена на рисунку  $\rightarrow$   
Розкладемо функцію  $V(r)$  в ряд Тейлора в точці  $r = r_0$



$$V(r) = V(r_0) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots \quad (18.12)$$

В екстремумі, коли  $r = r_0$ ,  $dV/dr = 0$ , із (18.12) можна записати

$$V(r - r_0) = V(r_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 \quad (18.13)$$

Поблизу мінімуму має місце квадратична залежність потенціальної енергії атомів в молекулі від відстані між її атомами  $r$ . Таким чином поведінка молекули повинна бути подібною до поведінки гармонічного осцилятора, тому що потенціальні енергії цих двох систем подібні. Тому власна енергія молекули поблизу точки з координатою  $r=r_0$  повинна мати вигляд такий, як у гармонічного осцилятора

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_v \quad \text{де } v - \text{вібронне квантове число } (v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots), \text{ а } \omega_v - \text{власна частота}$$



гармонічного осцилятора рівна  $\omega_v = \sqrt{\frac{\kappa}{m'}}$  де  $m'$  - ефективна маса  $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , а  $m_{1,2}$  - маси атомів, що входять до складу двохатомної молекули, а коефіцієнт квазіпружної сили рівний  $\kappa = \frac{d^2V}{dr^2} \Big|_{r=r_0}$  Розв'язок рівняння Шредігера з потенціальною енергією у вигляді формули (18.13)

дозволяє знайти матричні елементи переходів, які не рівні нулеві при умові:  $\Delta v = \pm 1$  це є **правилом відбору**. Застосувавши це правило відбору, можна легко отримати частоти коливального (вібронного) спектру молекул

$$\omega_v = \frac{E_{v'} - E_v}{\hbar} = \left(v' + \frac{1}{2}\right)\omega_v - \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_v = \Delta v \omega_v$$

$$\omega = \begin{cases} -\omega_v \cdot if \cdot \Delta v = v' - v = -1 \\ \omega_v \cdot if \cdot \Delta v = v' - v = +1 \end{cases}$$

Таким чином у випадку малих збуджень (в наближенні гармонічного осцилятора) коливальний спектр складається із однієї лінії з частотою  $\omega = \omega_v$ .

При більших рівнях збудження крива потенціальної енергії  $V(r)$  починає все більше і більше відрізнятися від параболи, притаманній гармонічному осцилятору. Таким чином виникають відмінності в поведінці молекул від поведінки гармонічного осцилятора. Ця особливість отримала назву **ангармонізму**. В першому наближенні ангармонізм враховується тим, що замість параболи для функції  $V(r)$  використовується функція Морзе

**Ангармонізм призведе до таких змін в коливальному спектрі молекул:**

1. **змінюється частота нульових коливань при  $v=0$**
2. **змінюється частота основного стану**
3. **змінюються правила відбору. Вони стають такими**

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

**Дослідження коливальних спектрів дає можливість знайти такі параметри молекул:**

- **частоту власних коливань  $\omega_v$** , яка дозволяє визначити або приведену масу, або коефіцієнт квазіпружної сили;
- **сталу ангармонізму  $\xi$** ;
- **деталі будови складних молекул.**

Для розшифровки коливальних спектрів молекул необхідно вміти оцінювати кількість коливальних станів - мод коливань, котрі визначаються її будовою, тому що залежать кількості ступенів її свободи. Оцінимо кількість коливальних мод (ступенів свободи) молекули. Повне число ступенів свободи молекул є  $3N$ , де  $n$  - кількість атомів у складі молекули. Якщо від повної кількості ступенів свободи  $3N$  відняти кількість ступенів свободи обертальних та поступальних рухів молекули, то знайдемо кількість можливих коливальних ступенів свободи. Найбільша їх кількість - шість (6).

Щоб зрозуміти, як це можна використати, розглянемо два приклади: лінійної молекули. Лінійна молекула HCl має 3 ступені свободи поступального руху і лише дві ступені свободи обертального руху, тому що третє обертання навколо осі молекули матиме дуже малий момент інерції і майже не буде впливати на спектри. Тому у лінійної молекули кількість ступенів свободи коливального руху можна обчислити таким чином  $3N - 3 - 2 = 3 \cdot 2 - 3 - 2 = 1$ , де  $N$  - кількість атомів. Лінійна молекула матиме лише одну коливальну ступінь свободи.



3) Як залежить радіальна частина хвильової функції від квантових чисел  $l$  та  $n$ ?

Рівняння радіальної частини хвильової функції електрона в атомі водню має вигляд:

$$\Delta_r R(r) + k^2(r)R(r) - \frac{\lambda}{r^2}R(r) = 0, \quad (8.47)$$

де згідно з (8.23)  $\lambda = \ell(\ell+1)$ , а згідно (8.10\*) і (8.6)  $k^2(r) = \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{r} \right)$ , а

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right), \text{ у якому частинні похідні від } r \text{ замінені повними похідними, бо функція } R(r)$$

залежить від однієї змінної  $r$ . Тоді

$$\Delta_r R + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^2} \right) R = 0, \quad (8.48)$$

де  $\hbar^2 \ell(\ell+1) = L_{\theta, \varphi}^2$ .

Проаналізуємо **радіальний розподіл електронної хмари**  $|R^*(r)R(r)|4\pi r^2 dr$  або ймовірність того, що електрон знаходиться в інтервалі значень  $r$  від  $r$  до  $r+dr$ . Вона є добутком густини ймовірності  $|R^*(r)R(r)|$  і елементу об'єму  $4\pi r^2 dr$ . Знайдемо її для стану **1s**, в якому  $Z = 1$ ,  $n = 1$ ,  $\ell = 0$

$$w(r)dr = R_1^0 R_1^0 e^{-\frac{2r}{a_0}} 4\pi r^2 dr = C^2 4\pi r^2 \exp \left\{ -\frac{2r}{a_0} \right\} dr$$

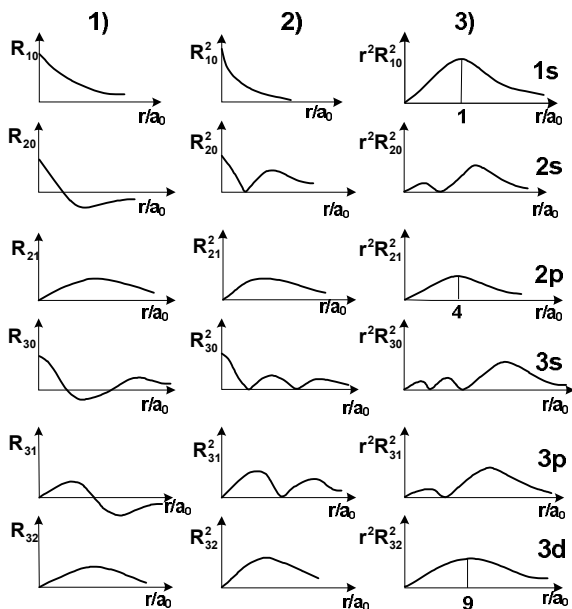


Рис.8.5. (1) -  $R_{n,\ell}(r/a_0)$  атома H, (2) -  $R_{n,\ell}^2(r/a_0)$  та (3) -  $r^2 R_{n,\ell}^2(r/a_0)$ .

хвильової функції може зменшуватись і змінювати знак, а густина радіального розподілу завжди позитивна і має характерні максимуми найбільш вірогідного знаходження електронної густини. На рис.8.6 радіальний розподіл електронної густини зображений у масштабі відстаней  $r$ .

Збільшення квантових чисел зсуває максимум електронної густини на більші відстані від ядра. Для того, щоб уявити собі повний просторовий розподіл електронної густини, користуються хвильовою

**4)Квазічастинка або квазічастка** - це збудження в кристалі, хвильова функція якого задовольняє теоремі Блоха, тобто є добутком експоненти, яка описує хвильовий рух, та певної періодичної функції.

Властивості:

Квазічастинки характеризуються квазі-імпульсом - схожим на класичний імпульс квантовим числом, проте обмеженим першою зоною Брілюена.

Залежність енергії квазічастинки від квазі-імпульсу називається законом дисперсії квазічастинки.

Приклади квазічастинок

Електронні стани у зоні провідності є квазічастинками, які звичайно називають електронами провідності. Інший важливий для напівпровідників тип квазічастинок складають дірки у валентній зоні. Електрони провідності й дірки є зарядженими квазічастинками, які вносять вклад у провідність напівпровідника. При збудженні світлом виникають також нейтральні збудження, які не дають вкладу в електричний струм. Такі збудження теж є квазічастинками, й отримали назву екситонів. Крім неорганічних напівпровідників екситони виникають у органічних напівпровідниках -- молекулярних кристалах і в полімерних напівпровідниках.

У феромагнетиках елементарними збудженнями є квазічастинки, які називаються магнонами. За своєю природою магнони - це перевернуті спіни, які можуть перестрибувати від атома до атома.

В металах існують плазмони -- квазічастинки, які є зв'язаними між собою коливаннями електронної густини та повздовжньою електромагнітною хвилею.

Колівання кристалічної ґратки утворюють квазічастинку під назвою фонон.

При сильній взаємодії електронів із кристалічною ґраткою, електрон тягне за собою поле деформації кристалічної ґратки, утворюючи квазічастинку, яка називається поляроном.

Зв'язане розповсюдження екситону й світлової хвилі утворює поляритон.

У твердому тілі може існувати багато інших видів квазічастинок, в залежності від особливостей даного кристалу.

### 5)Як знайти хвилю де Бройля?

*//Уточните этот вопрос. Я описала как экспериментально найти длину волны де Бройля, если же нужны эксперименты подтверждающие существование таковой - п5.3-5.4 Находкин)*

Згідно гіпотези **де Бройля** з частинкою, яка рухається у вільному просторі з постійною швидкістю  $v$ , зв'язана плоска хвиля з довжиною  $\lambda = h/p$ :

$$\psi = \psi_0 \exp\left\{-i\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right\}, \quad (6.1)$$

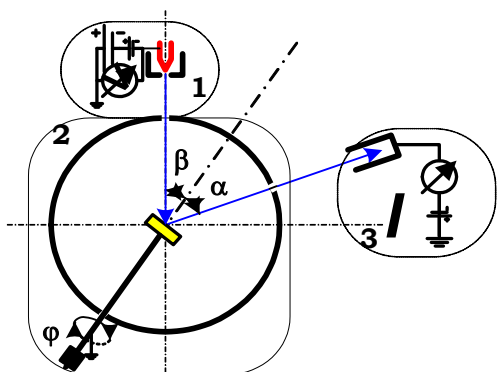
де  $\omega$  - частота,  $t$  - час,  $\vec{r}$  - радіус вектора, що визначає координати частинки,  $|k| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}$  - хвильовий вектор хвилі де Бройля. Функція  $\psi$  називається *плоскою хвилею де Бройля* з амплітудою  $\psi_0$  і фазою  $\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)$ . Для плоскої хвилі де Бройля використовують ще й комплексно спряжений

фазовий множник  $\exp\left\{i\left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}\right)\right\}$ .

Оскільки взаємодія хвиль де Бройля з кристалом повинна призводити до появи інтерференційних максимумів. Їх кутове положення повинно визначатись формулою Вульфа-Брегга  $2d \cdot \sin\theta = m\lambda$ , де  $\lambda$  - довжина хвилі де Бройля,  $d$  - міжплощинна відстань в кристалі,  $\theta$  - кут ковзання

електронів,  $m$  - порядок інтерференції, який набуває ряд цілих чисел  $m = 1, 2, 3, 4, \dots$  тоді можна визначити довжину хвилі де Бройля за допомогою одного з дослідів з дифракції частинок на кристалах.

Дослід Девісона та Джермера з відбиття електронів від граней монокристалів



Принципово він схожий на типові прилади для спостереження розсіювання електронів. Він складається із джерела електронів з енергією  $eV$  (1), камери для розсіювання електронів, у якій знаходиться кристал, що досліджується (2), і системи детектування розсіяних електронів (3). У приладі можна змінювати кути падіння  $\beta$  та виходу розсіяних електронів  $\alpha$ , а також азимутальний кут  $\varphi$  - кут обертання детектора навколо кристала. Тут  $\pi/2 - \beta = \pi/2 - \alpha = \theta$ , тоді за допомогою експериментальних значень кутів  $\alpha_{\max}$ , при яких спостерігаються максимуми, і якщо відомі значення відстаней між сітковими площинами  $d$ , визначимо довжину хвилі де Бройля з формули Вульфа-Брегга.

Величину  $d$  (залежить від сингонії, параметра ґратки та індексів Міллера<sup>8</sup>  $h, k, l$ ) визначають двома способами:

1 розраховують параметр ґратки  $a$ , знаючи  $\rho$  - густину кристалу, молекулярну вагу  $M$  складових частин та число Авогадро  $N$ :

$$\left(a_{\text{розрахункове}}\right)^{-3} = \rho N / M \quad (5.37)$$

2 параметр ґратки  $a$  вимірюють за допомогою дифракції рентгенівських променів. Для цього заздалегідь за допомогою дифракційної ґратки при ковзному падінні вимірюють довжину хвилі рентгенівських променів. Проте додатково виникає проблема визначення параметра оптичної ґратки.

(Взагалі можна використати будь-який з дослідів)

<sup>8</sup>Індекси Міллера - прості числа  $h, k, l$ , якими прийнято позначати грані кристала. Якщо початок координат знаходиться на одному із вузлів просторової ґратки, а за осі  $x, y, z$  - будь-які три ряди вузлів, то сіткова (вузлова) площина може бути паралельно перенесена так, що в новому положенні вона буде відсікати на осях відрізки  $ma, nb, pc$ , де  $m, n, p$  - прості числові параметри грані і  $a, b, c$  - одиниці на осях  $x, y, z$ , які дорівнюють найменшим відстаням між вузлами. Індекси Міллера - це величини, обернені до  $m, n, p$ , тобто  $h:k:l = 1/m : 1/n : 1/p$ . Міллерівська грань описується рівнянням  $hx + ky + lz = 0$ .  $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

## Білет 25

1. Правила відбору  $m$  і  $l$  (зприблизним виведенням) 8.10
2. Пружне і не пружне розсіювання 2.6
3. Ефект Штарка 17.5
4. Обертальні спектри молекул 19.2
5. Густина станів 20.6.

### 1. Правила відбору $m$ і $l$ (зприблизним виведенням)

#### 8.10. Правила відбору квантових чисел

Розглянемо перехід з одного стаціонарного стану з  $E_n$  і  $\psi_n$  до

іншого з  $E_k$  і  $\psi_k$ . Хвильові функції цих стаціонарних станів мають

вигляд

$$\psi_{t,n,k} = \psi_{n,k}(x) \exp \left\{ -i \frac{E_{n,k}}{\hbar} t \right\} \quad (8.76)$$

Знайдемо середнє значення  $\langle x \rangle$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{t,n,k}^* x \psi_{t,n,k} dx = \int \psi_{n,k}^* x \psi_{n,k} dx \quad (8.77)$$

З формули (8.71) видно, що в стаціонарних станах середнє значення  $\langle x \rangle$  не залежить від часу. Тому й середній дипольний момент  $e\langle x \rangle$  не залежить від часу. Незалежність дипольного моменту від часу означає, що в цьому випадку не відбувається випромінювання електромагнітних хвиль.

У перехідному стані від стаціонарного стану із квантовим числом  $n$  до іншого з квантовим числом  $k$  виникає змішаний стан, який є суперпозицією цих двох станів  $n$  і  $k$  із хвильовою функцією  $\psi_t$

$$\psi_t = C_n \psi_{t,n} + C_k \psi_{t,k} \quad (8.78)$$

де  $|C_n^* C_n|$  та  $|C_k^* C_k|$  - імовірності системи знаходитись в  $n$  або  $k$  станах. Умова нормування дає

$$C_n^* C_n + C_k^* C_k = 1. \quad (8.79)$$

Обчислимо тепер середнє значення  $\langle x \rangle$  для змішаного стану

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} (C_n^* \psi_{t,n}^* + C_k^* \psi_{t,k}^*) x (C_n \psi_{t,n} + C_k \psi_{t,k}) dx = \\ &= C_n^2 \int \psi_n^* x \psi_n dx + C_k^2 \int \psi_k^* x \psi_k dx + \\ &+ C_k^* C_n \int \psi_k^* x \psi_n e^{i \frac{t}{\hbar} (E_k - E_n)} dx + C_n^* C_k \int \psi_n^* x \psi_k e^{-i \frac{t}{\hbar} (E_k - E_n)} dx \end{aligned} \quad (8.80)$$

В окремому випадку зв'язаної системи із двома станами цю задачу можна спростити, бо для такої системи

$$\psi_n^* \psi_k = \psi_k^* \psi_n \quad \text{і} \quad C_n^* C_k = C_k^* C_n$$

і формула (8.74) набуває вигляду

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= C_n^2 \langle x \rangle_n + C_k^2 \langle x \rangle_k + C_n^* C_k \langle x \rangle_{n,k} (e^{i\omega_{kn}t} + e^{-i\omega_{kn}t}) = \\ &= C_n^2 \langle x \rangle_n + C_k^2 \langle x \rangle_k + 2C_n^* C_k \langle x \rangle_{nk} \cos(\omega_{kn}t)\end{aligned}$$

де

$$\omega_{kn} = \frac{1}{\hbar} (E_k - E_n)$$

$$\langle x \rangle_{kn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^* x \psi_n dx \quad . \quad (8.81)$$

Вираз (8.75) називається **матричним елементом переходу** електрона з одного стану із квантовим числом  $n$  до іншого стану з квантовим числом  $k$ . Якщо під час цього переходу матричний елемент  $\langle x \rangle_{kn}$  не дорівнює нулеві ( $\langle x \rangle_{k,n} \neq 0$ ), то й дипольний момент  $e \langle x \rangle_{k,n} \neq 0$ . Це означає, що при такому переході диполь випромінює електромагнітні хвилі із частотою, яка визначається за правилом частот Бора  $\hbar\omega = E_k - E_n$ .

Таким чином, **матричний елемент визначає дозволені й заборонені переходи, тобто правила відбору:**

$$x_{kn} = 0 \quad \text{заборонені переходи;}$$

$$x_{kn} \neq 0 \quad \text{дозволені переходи.} \quad (8.82)$$

Визначимо для прикладу правило відбору для магнітного числа  $m$  для дипольних або довгохвильових переходів (при умові  $kr=ka=2\pi a/\lambda < 1$ ) у випадку хвильових функцій електрона в атомі водню, для якого

$$\psi_{n,m} = R_n(r) \Theta^m(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad . \quad (8.83)$$

Знайдемо середнє значення  $x = r \sin \theta \cos \varphi$

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R_n^{*\ell} R_n^{\ell} \Theta_{\ell}^{*m} \Theta_{\ell}^m \cdot r \sin \theta \cos \varphi \cdot \Phi_m^* \Phi_m \cdot r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \quad . \quad (8.84)$$

Інтеграли в (8.78) можна записати як добуток трьох інтегралів по  $r$ ,  $\theta$  і  $\varphi$ , тому що функції  $R(r)$ ,  $\Theta(\theta)$  і  $\Phi(\varphi)$  залежать лише від своєї змінної  $r$ ,  $\theta$  або  $\varphi$ . За умовою, що  $\langle x \rangle \neq 0$ , знаходимо дозволений перехід. Це означає, що всі три інтеграли в (8.84) повинні не дорівнювати нулеві. Обмежимося розглядом інтеграла за змінною  $\varphi$ .

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \cos \varphi \Phi_m d\varphi &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \cos \varphi d\varphi = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) d\varphi = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} [e^{i(m-m'+1)\varphi} + e^{i(m-m'-1)\varphi}] d\varphi \neq 0 \quad (8.85)\end{aligned}$$

Умова (8.85) виконується лише, коли

$$\Delta m = \pm 1 \quad (8.86)$$

За умовою, що  $\langle z \rangle \neq 0$ , де  $z = r \cdot \cos \theta$ , таким же способом отримаємо ще одну умову відбору

$$\Delta m = 0 \quad (8.86^*)$$

Тому **правило відбору для магнітного квантового числа  $m$  для дипольних спонтанних дипольних переходів має наступний вигляд**

$$\Delta m = 0; \pm 1 \quad (8.87)$$

Аналогічно, аналізуючи інтеграл(8,84 примітка автора) за  $\theta$ , знайдемо **правила відбору для орбітального числа  $\ell$ , яке має такий вигляд для спонтанних дипольних переходів**

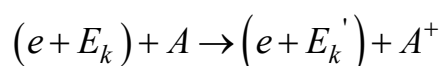
$$\Delta \ell = \pm 1 \quad (8.88)$$

## 2. Пружне і не пружне розсіювання (2.6)

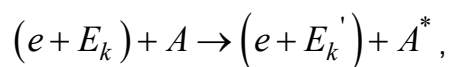
**Розсіянням мікрочастинок називається процес їх зіткнення із іншими частинками, в результаті якого змінюються імпульси розсіяних частинок.** Розрізняють три різновиди актів розсіяння: *пружні, непружні й надпружні.*

**Пружними актами розсіяння** називаються такі акти, при яких змінюються лише імпульси взаємодіючих частинок і не змінюються внутрішні стани складних частинок, або не відбувається перетворення простих частинок.(прикладі: розсіяння електронів, позитронів, та атомів на багатоелектронних системах – атомах, молекулах кластерах – при малих(десятки еВ) та середніх (декілька сотень еВ) енергіях зіткнення  $E$ )

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



або *збудження атома електроном*



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

## 3. Ефект Штарка (17.5)

Дане явище полягає в тому, що в зовнішньому електричному полі енергетичні рівні атомів, молекул та кристалів зміщується й розщеплюються на підрівні, й відбувається розщеплення відповідних спектральних ліній у спектрах випромінювання й поглинання. Лінії в електричному полі розщеплюється на компоненти, тим більше, чим більше номер серії спектральної лінії  $n$  - головне квантове число змінного терму. Це явище називається **ефектом Штарка.**

Спостерігаються два різновиди розщеплення термів і спектральних ліній в електричному полі: **лінійний** (ефект першого порядку), коли величина розщеплення лінійно залежить від  $E$  ( $\Delta v \sim E$ ), і **квадратичний** (ефект другого порядку), коли розщеплення квадратично залежить від  $E$  ( $\Delta v \sim E^2$ ). Ці два різновиди називаються **лінійним** і **квадратичним ефектом Штарка**. **Лінійний ефект Штарка** простіше спостерігати, ніж квадратичний ефект, проте він зустрічається не досить часто. Він притаманний водню й водневоподібним іонам і дипольним молекулам. **Квадратичний ефект Штарка** спостерігається для всіх атомів і молекул, проте його можна спостерігати лише при дуже великих напруженостях електричного поля. Зокрема для водню при помірних полях квадратичний ефект непомітний на тлі великого лінійного ефекту. Квадратичний ефект Штарка починає спостерігатись лише при полях  $E > 10^5 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$ .

**Лінійний ефект Штарка** має місце, коли збуджені атоми мають не нульовий дипольний момент ( $P = \langle ez \rangle \neq 0$ ). У цьому випадку електричний диполь набуває в зовнішньому електричному полі додаткову енергію

$$\Delta E = -(\vec{P} \cdot \vec{E}) = -(ezE). \quad (17.9)$$

Знайдемо поправку до власної енергії внаслідок взаємодії диполя із зовнішнім електричним полем. Для цього використаємо рівняння Шредінґера для стаціонарних станів:

$$\Delta \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2 Z}{r} + |e|(\vec{z} \cdot \vec{E}) \right) \psi = 0. \quad (17.10)$$

Коли  $|e^2 Z/r| > |e|(zE)$ , рівняння (17.10) можна розв'язувати методом збурень. Ця нерівність завжди виконується, тому що електричне поле всередині атомів значно більше поля, яке можна створювати в речовині, не викликаючи електричного пробоя ( $E \sim e/a_0 \sim 5 \times 10^9 \text{ В} \times \text{см}^{-1}$ ). Тоді власні значення енергії, що відповідають стаціонарним станам електрона в атомі, знаходяться з співвідношення:

$$E_n = E_n^0 + E'_n, \quad (17.11)$$

де  $E_n^0$  - значення енергії електрона при  $E = 0$ , а

$$E'_n = - \int \psi_n^{0*} |e| z E \psi_n^0 dv = - |e| E \int \psi_n^{0*} z \psi_n^0 dv = - |e| E \langle z \rangle. \quad (17.12)$$

Із формули (17.12) видно, що зміна енергії під дією електричного поля на дипольний момент атома лінійно залежить від напруженості електричного поля  $E$ , тобто маємо лінійний ефект Штарка. Більш точні розрахунки показують, що значні величини енергії розщеплення  $E'_n$  отримуються в атомі водню й водневих іонах, тому що в них орбіталі  $ns$  і  $np$  - вироджені за квантовим числом  $\ell$ . Наприклад, в електричному полі електрон атому водню може легко перебудуватись, утворюючи гібридні орбіталі  $(\psi_{2s} + \psi_{2p})$  і  $(\psi_{2s} - \psi_{2p})$ . Перша комбінація  $(\psi_{2s} + \psi_{2p})$  дає розподіл сильно зміщений у напрямку з низьким потенціалом, а друга комбінація  $(\psi_{2s} - \psi_{2p})$  концентрується з того боку атомного ядра, де потенціал високий. Таким чином, оболонка з  $n = 2$  стає не виродженою, і відбувається розщеплення ліній серії Лаймана на три сателіти, як це показано на рис.17.8 Електричне поле, направлене вздовж осі  $z$ , не впливає на  $p_x$  і  $p_y$  орбіталі. Лінії інших серій розщеплюються на більшу кількість сателітів, тому що при їхньому утворенні беруть участь терми з більшим ступенем виродження.

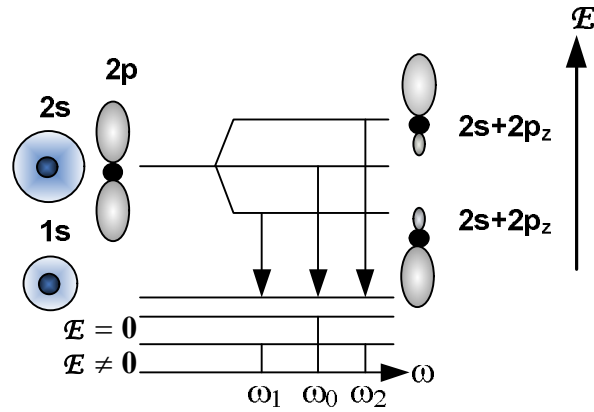


Рис. 17.8 Лінійний ефект Штарка спектра атому водню.

У ефекті Штарка електричне поле не тільки розщеплює спектральні лінії, а ще й збільшує їхні ширини й зсуває у бік менших частот. Ці ефекти зв'язані з тим, що потенціал для атомного електрона, знаходиться в зовнішньому електричному полі, з обох боків від атомного ядра у напрямку поля різний. З одного боку кулонівський потенціал електрона у полі атомного ядра додається до зовнішнього потенціалу електричного поля, а з другого боку - віднімається.

В атомах, в яких *відсутнє виродження* таке, як у атома водню, лінійний ефект (ефект першого порядку) відсутній і спостерігається лише **квадратичний ефект Штарка**.

У цьому випадку зовнішнє електричне поле наводить дипольний момент:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (17.13)$$

де  $\alpha$  - поляризованість атома. Додаткова енергія взаємодії наведеного дипольного моменту із зовнішнім електричним полем квадратично залежить від напруженості поля  $E$

$$\Delta E = -\int_0^E P dE = -\int_0^E \alpha E dE = -\frac{\alpha E^2}{2}. \quad (17.14)$$

Методом збурень, отримаємо для добавки енергії через взаємодію наведеного дипольного моменту з електричним полем вираз:

$$E'_n = -\int \psi_n^{0*} \frac{\alpha E^2}{2} \psi_n^0 dv = -E^2 \int \psi_n^{0*} \frac{\alpha}{2} \psi_n^0 dv \quad (17.15)$$

З формули (17.15) видно, що поправка до енергії електрона в стаціонарному стані через взаємодію наведеного дипольного моменту з електричним полем квадратично залежить від його напруженості. Ця залежність називається квадратичним ефектом Штарка. Квадратичний ефект Штарка менший, ніж лінійний, і був експериментально знайдений пізніше лінійного. Проте квадратичний ефект Штарка більш поширений у природі.

Для атомів водню лінійний та квадратичний ефекти існують одночасно. У слабких полях спочатку спостерігається лінійний ефект Штарка. При полях більших, ніж  $10^6$  В/см починає переважати квадратичний ефект Штарка. При ще більших полях відбувається іонізація, атомів Н стає менше, тому зменшується інтенсивність спектральних ліній атомного спектру водню, а при ще більших полях вони починають зникати. Спочатку зникають лінії з великими квантовими числами  $n$ , а



потім з меншими  $n$ , тому що електрони в станах із великими квантовими числами потребують меншої енергії для іонізації.

#### 4. Обертальні спектри молекул

##### 19.2. Обертальні спектри молекул

Обертальні спектри знаходяться в діапазоні довжин хвиль  $\lambda \sim 0,03 \dots 30 \text{ см}^{-1}$  ( $10^8 \dots 3 \times 10^{11} \text{ Гц}$ ).

##### Обертальні спектри мають такі властивості:

1. частоти їхніх спектральних ліній при малих рівнях збудження (для жорсткого ротатора) лінійно збільшуються при зростанні орбітального квантового числа  $j$  (ф-ла (19.6)) й спектр має вигляд еквідистантних ліній;
2. лінії **мають тонку структуру** внаслідок взаємодії сумарного моменту кількості руху молекули з кутовим моментом її ядер;
3. обертальний спектр притаманний асиметричним оптично активним молекулам, у яких змінюється дипольний момент, на відміну від оптично не активних, у яких він незмінний. Прикладом оптично не активних молекул є гомоядерні молекули (з однаковими атомними ядрами), наприклад,  $\text{H}_2$  і  $\text{Cl}_2$ , симетричні гетероядерні лінійні молекули, наприклад,  $\text{CO}_2$  або гетероядерні молекулярні дзиґи, наприклад  $\text{CH}_4$ . Оптично неактивні молекули стають активними в присутності зовнішніх полів, які наводять дипольні моменти й створюють наведену анізотропію, або при зіткненні молекул з іншими молекулами.
4. за допомогою системи ліній обертальних спектрів можна визначити сталу  $B = \hbar^2 / 2J$ , що дозволяє знайти **момент інерції  $J$ , або розмір молекули**, якщо відомі маси атомів, що входять до її складу. Наприклад, для молекули  $\text{HCl}$   $J = 2,6 \times 10^{-40} \text{ г} \times \text{см}^2$  і  $r_0 = 0,112 \text{ нм}$ .
5. ротаційні спектри виявляють **ізотопічний зсув ліній**, бо момент інерції молекул залежить від мас атомів, що входять до її складу

$$B = \frac{\hbar^2}{2J} = \frac{\hbar^2}{2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2}. \quad (19.7)$$

Зростання маси атома молекули зменшує  $B$  і зсуває спектральні лінії в область менших частот (більших довжин хвиль).

**Інтенсивність ліній залежить від температури**, хоча сама ймовірність переходів практично не залежить від температури. Температура, в основному, визначає населеність обертальних станів, залежність якої від температури описується розподілом Больцмана:

$$\frac{N_j}{N_{j=0}} = (2j+1)e^{-\frac{E}{kT}} = (2j+1)e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2Jk_B T}} = (2j+1)e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} \quad (19.8)$$

Множник  $(2j + 1)$  з'являється в (19.8) через  $2j + 1$  кратне виродження обертальних рівнів. Функція

(19.8) має максимум при  $j_m = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2}$ , який зсувається в бік більших значень  $j_m$  при збільшенні

температури (19.3). Вона характеризує залежність інтенсивності ліній обертального спектра поглинання від частоти, тому що згідно (19.6) частоти ліній спектра прямо жорсткого ротатора пропорційні квантовому числу  $j$ .

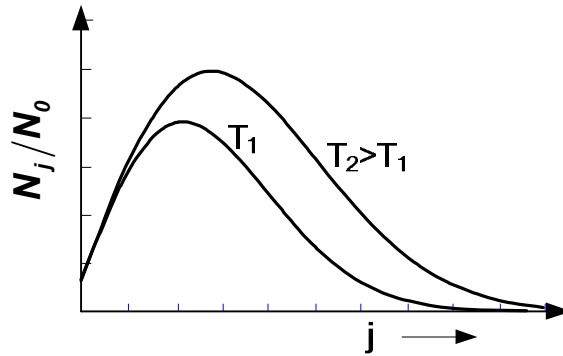


Рис.19.3. Залежність інтенсивності ліній обертального спектра від квантового числа  $j$  (частоти) при двох температурах.

7. при збільшенні енергії збудження (збільшенні квантового числа  $j$ ) у нежорсткого ротатора внаслідок дії відцентрової сили змінюється відстань між атомами  $r_0$ , що впливає на положення термів, і зсуває спектральні лінії:

$$E_r = B j(j + 1) - D j^2(j + 1)^2, \quad (19.9)$$

де  $B = \hbar^2/2J$ ,  $D = \hbar^4/2J^2 r^2 K$  - стала відцентрового розтягування,  $r$  – довжина зв'язку, а  $K$  - коефіцієнт квазіпружної сили. Звичайно,  $D > 0$  і  $D < B$ . Правила відбору для обертального квантового числа  $j$  залишаються такі самі  $\Delta j = \pm 1$ . **Нежорсткість ротатора зсуває обертальні лінії в бік менших частот при переходах між термами з великими  $j$**  (рис.19.4).

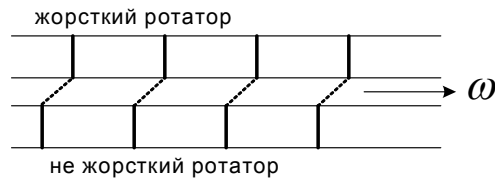


Рис.19.4. Зсув обертальних ліній при не жорсткості ротатора.

**(20.6. Густина станів)**

Кожна зона має свій енергетичний спектр - залежність енергії квазічастинок від квазіімпульсу  $E(p) = E(\hbar k)$ , яку також називають *дисперсійною залежністю*. Дисперсійна залежність визначає таку важливу характеристику твердих тіл як *густина станів*  $g(E)$ . Густиною станів називається кількість можливих фізично нееквівалентних енергетичних станів у малому інтервалі енергій  $\Delta E$  у одиниці об'єму, віднесеному до ширини інтервалу  $\Delta E$ :

$$g(E) = (1/V) \lim_{\Delta E \rightarrow 0} (\Delta \Gamma / \Delta E), \quad (20.23)$$

де  $\Delta \Gamma$  - кількість станів з енергіями в інтервалі від  $E$  до  $E + \Delta E$  з урахуванням виродження  $2s+1$ , де  $s$  - спин частинки в одиницях  $\hbar$  (для електронів  $s = 1/2$ , тому  $2s+1=2$ ).

Так як квазічастинки підлягають законам квантової механіки, то відповідно до співвідношення невизначеності вони займають у фазовому просторі  $\{p_x, p_y, p_z, x, y, z\}$  скінченний об'єм:

$$\Delta V_0 = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3$$

або

$$\Delta V_p = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{h^3}{V} \quad (20.24)$$

де  $V$  - об'єм, у якому квазічастинка вільно рухається. Для визначення  $\Delta \Gamma$  у формулі (20.23) потрібно знайти кількість елементарних фазових комірок в інтервалі квазіімпульсів від  $p$  до  $p + dp$  і помножити їх на  $(2s+1)$  - кількість спінових станів квазічастинки в елементарній фазовій комірці.

Виберемо у фазовому просторі дві ізоенергетичні поверхні - поверхні з  $E = \text{const}$ , які відрізняються за енергією на величину  $\Delta E$ . Виберемо на одній з ізоенергетичних поверхонь малу площу  $dS$ . Об'єм, обмежений  $dS$  і цими поверхнями, визначиться інтегралом:

$$\int \frac{dS}{|\nabla_p E(p)|}, \quad (20.25)$$

де  $|\nabla_p E(p)|$  - найкоротша відстань між двома ізоенергетичними поверхнями. Якщо цей об'єм поділити на об'єм елементарної комірки у фазовому просторі  $\Delta V_p$  (формула (20.24)) і помножити на виродження - можливу кількість спінових станів у комірці  $(2s+1)$ , то отримаємо густина станів, віднесена до одиниці об'єму

$$g(E) = \frac{(2s+1)}{h^3} \int \frac{dS}{|\nabla_p E(p)|}. \quad (20.26)$$

Формула (20.26) показує, що густина станів залежить від дисперсії  $E(p)$ .

Для майже вільних станів квазічастинок – електронів має місце квадратичний закон дисперсії  $E(p) = p^2/2m$ , для якого  $|\nabla_p E(p)| = p/m$ , а  $dS$  у сферичній системі координат дорівнює  $dS = p^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ . Після інтегрування по  $d\varphi$  від 0 до  $2\pi$  та по  $d\theta$  від 0 до  $\pi$  остаточно отримуємо таку формулу для густини станів:

$$g(E) = \frac{(2s+1)4\pi m}{h^3} p = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}. \quad (20.27)$$

Для металів густина станів у наближенні квазівільних електронів залежить від їхньої енергії за формулою (20.27). Ці стани заповнюються електронами при  $T = 0$  К до енергії Фермі, як це показано на рис.20.10. Інтеграл густини станів по всім енергіям від 0 до енергії

Фермі дає  $N$  - повну кількість електронів у металі, що дозволяє зв'язати  $N$  з енергією Фермі  $E_F$

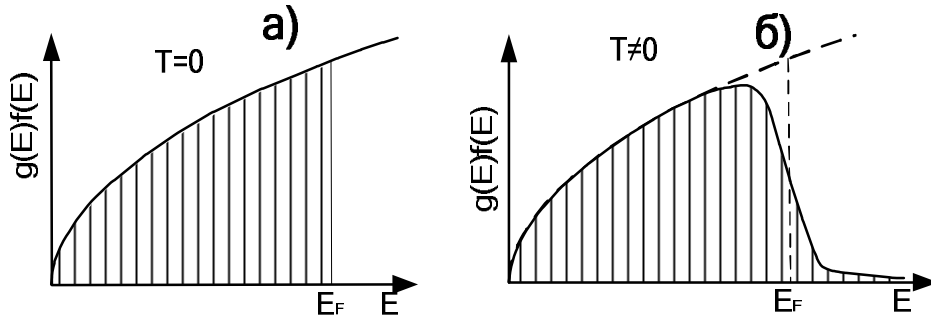


Рис. 20.10. Залежності  $g(E)f(E)$  у металі в наближенні квазівільних електронів: а)  $T = 0$ , б)  $T \neq 0$ ;  $g(E)$  – густина станів,  $f(E)$  - функція Фермі.

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{8\pi(2m)^{3/2} V}{3h^3} E_F^{3/2}. \quad (20.28)$$

Енергетичний розподіл електронів у твердих тілах можна досліджувати за допомогою вимірювання тонкої протяжної структури країв рентгенівських спектрів поглинання (§14.2), а також рентгенівських спектрів випромінювання. На рис.20.10.б зображена схема енергетичних рівнів у кристалі натрію. Стрілками на ньому позначені можливі електронні переходи з К рівня на вільні, не заповнені електронами рівні, які знаходяться вище рівня Фермі.

Розподіл інтенсивності рентгенівських спектрів, які утворюються цими переходами, пропорційний густині не заповнених електронних станів. Приклад такого розподілу показаний на

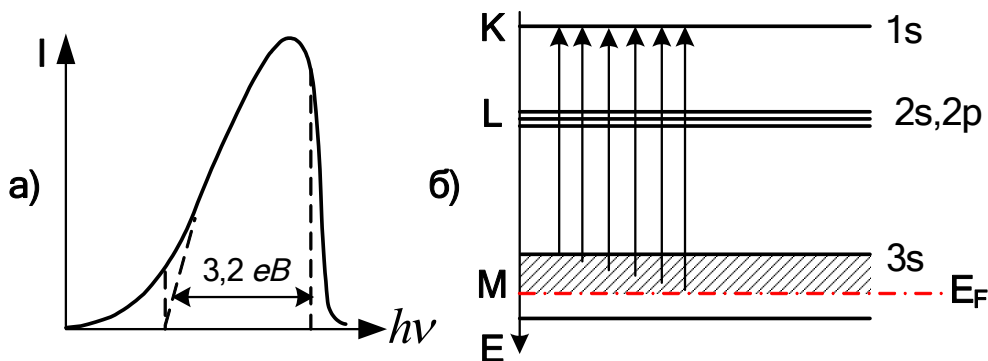


Рис. 20.11. Рентгенівський спектр випромінювання Na (а) та його енергетичні рівні (б).

рис.20.11.а. Видно, що поблизу енергії Фермі розподіл електронів у зоні провідності зростає приблизно пропорційно  $E^{1/2}$ , як і для випадку вільних частинок, але на дні зони провідності при малих  $E$  спостерігаються відхилення.

## Білет 31

1. як визначити поляризації рентгенівських променів? Норм. Розділ 5.1.5. стор.98

2 дано терм дублет  $S\ 1/2$  ;  $I=1/2$ . знайти на скільки термів розщепиться при надтонкій структурі. Норм

3.4.5. Питання невідомі, але щось написано

3. оцінки парамагнетизму вільних електронів у металах (Розділ 17.6.А стор. 430)

4 Ядерный магнитный резонанс\_(Розділ 16.6.4 стор. 400)

1.

Рентгенівські хвилі розсіюються на вільних електронах некогерентно, тому що рух вільних електронів незалежний, і тому розсіяння на них також незалежно. При розсіянні рентгенівські промені поляризуються. Поляризація рентгенівських променів було доведено дослідями Баркла. Поляризації при розсіянні рентгенівських хвиль пояснюється за допомогою електродинаміки взаємодії електромагнітних хвиль із речовиною. Розсіювання можна розглядати як випромінювання вторинних електромагнітних хвиль електронами, що починають коливатись під дією електричного поля первинної електромагнітної хвилі. Електрон при своєму коливному русі випромінює поляризовані хвилі, електричний вектор яких знаходиться в площині, що збігається із площиною коливання електрона. Когерентне розсіювання рентгенівських хвиль спостерігається тоді, коли вторинні хвилі утворюються при розсіюванні рентгенівських променів зв'язаними електронами, коли первинна рентгенівська хвиля викликає узгоджені коливання зв'язаних електронів. В цьому випадку вторинні рентгенівські хвилі, котрі випромінюються збудженими первинною хвилею електронами, мають малий розкид фаз і тому інтерферують із первинною рентгенівською хвилею і між собою. Унаслідок інтерференції утворюється просторовий перерозподіл інтенсивності хвиль у вигляді лауеграм або дебаєграм. Дійсно при розсіянні рентгенівських хвиль на кристалах спостерігаються дифракційні картини, що свідчить про когерентний характер їх розсіювання.

2. дано терм дублет  $S\ 1/2$  ;  $I=1/2$ . знайти на скільки термів розщепиться при надтонкій структурі.

$$L-S < J < L+S \Rightarrow J = \begin{cases} L - 1/2 \\ L + 1/2 \end{cases}$$

$$J-I < F < J+I$$

$$J = L - 1/2 \Rightarrow F = \begin{cases} L - 1 \\ L \end{cases}$$

$$J = L + 1/2 \Rightarrow F = \begin{cases} L + 1 \\ L \end{cases}$$

$F = L-1, L, L+1$ : 3 стани  
розщепиться на 3 терми

3

Розглянемо метал з концентрацією атомів  $N$ , кожний з яких має магнітний момент  $j \neq 0$ . У зовнішньому магнітному полі  $\mathbf{B} \neq 0$   $\mu_{Jz}$  має  $2J + 1$  значень, відповідно до різних значень магнітного квантового числа  $m_j$ , бо

$$\mu_{Jz} = g_j m_j \mu_B$$

Зовнішнє магнітне поле орієнтує, а тепловий рух дезорієнтує атомні магнітні моменти. Внаслідок боротьби цих двох тенденцій встановлюється рівноважний середній магнітний момент одиниці об'єму  $\mu_z$

$$\mu_z = N \cdot \langle \mu_{Jz} \rangle$$

де  $\langle \mu_{Jz} \rangle$  - середнє значення проєкцій сукупності атомів у магнітному полі

$$\langle \mu_{Jz} \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} (g_J m_J \mu_0) e^{\frac{g_J m_J \mu_0 \mathcal{H}}{kT}}}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{\frac{g_J m_J \mu_0 \mathcal{H}}{kT}}}$$

$$\langle \mu_{Jz} \rangle = g_J \mu_0 \mathbb{B}(a_1)$$

Де  $T$  температура Фермі  $T = E_F/k_B$ , бо лише частина збуджених електронів біля рівня Фермі  $E_F$  є некомпенсовані спіни.

$$a_1 = J\alpha = J \left( \frac{\mu_0 g_J \mathcal{B}}{k_B T} \right) \quad \langle \mu_{Jz} \rangle = \frac{g_J \mu_0 \sum_{m_J=-J}^{m_J=J} m_J e^{m_J \alpha}}{\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{m_J \alpha}} = g_J \mu_0 \frac{d}{d\alpha} \ln \left( \sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{m_J \alpha} \right) = g_J \mu_0 \mathbb{B}(a_1).$$

Член під логарифмом представимо як суму двох членів, кожний із яких є геометричною прогресією

$$\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{m_J \alpha} = \sum_{m_J=-J}^{m_J=-1} e^{m_J \alpha} + \sum_{m_J=0}^{m_J=J} e^{m_J \alpha} = \frac{e^{-(J+1)\alpha} - 1}{e^{-\alpha} - 1} + \frac{e^{(J+1)\alpha} - 1}{e^{\alpha} - 1} = \frac{\text{sh} \left( \frac{2J+1}{2} \alpha \right)}{\text{sh} \left( \frac{\alpha}{2} \right)}$$

Тоді функція Бріллюена має такий аналітичний вигляд

$$\mathbb{B}(a_1) = \frac{d}{d\alpha} \ln \left( \sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{m_J \alpha} \right) = \frac{2J+1}{2J} \text{Cth} \frac{2J+1}{2J} a_1 - \frac{1}{2J} \text{Cth} \frac{a_1}{2J}.$$

У випадках великих та малих  $a_1$  :

$$\mathbb{B}(a_1) = \begin{cases} 1 & a_1 \rightarrow \infty \\ \frac{J+1}{J} \frac{a_1}{3} & a_1 \rightarrow 0 \end{cases}$$

$$\chi = \frac{\mu_{\Sigma}}{\mathcal{B}} = \frac{N g_J \mu_0 \mathbb{B}(a_1)}{\mathcal{B}}$$

$$\chi = \begin{cases} \frac{N g_J \mu_0}{\mathcal{B}} & \mathcal{B} \rightarrow \infty \\ \frac{N g_J \mu_0}{\mathcal{H}} \cdot \frac{J+1}{J} \cdot \frac{a_1}{3} = \frac{J+1}{3} N \frac{g_J^2 \mu_0^2}{k_B T}; & \mathcal{B} \rightarrow 0 \end{cases}$$

$$\chi = N \frac{\mu_0^2}{k_B T} \cong N \frac{\mu_0 k}{E_F}.$$

4 ЯМР має місце в меншому діапазоні частот, ніж ЕПР, бо маса протона менша маси електрона і тому магнітний момент протона менший магнітного моменту електрона.

$\hbar \omega_{\text{рез. ядер.}} = g \mu_N \mathcal{H}$  а ЕПР  $\omega = \mu_B \mathcal{H} / \hbar$

5

Спектральні лінії однієї і тієї серії зсуваються в бік менших  $\lambda$  із зростанням  $Z$  по закону Мозлі  $\sqrt{\nu} = C_i(Z - a_i)$  де  $C_i$  та  $a_i$  - сталі. Наприклад, для K-серії  $a_i \approx 1$ , а для L-серії  $a_i > 1$ ;

7. лінії характеристичного спектра

## Білет 33

1. Чи можна у газовій суміші спектральними методами визначити наявність дейтерію і натрію (Інтернет+ п. 2.3)
2. Дано  $S_{\frac{5}{2}}$ . Визначити повний орбітальний момент і проекцію магнітного моменту на Z. (напевно неточна умова, тому розв'язок доповнений додатковими обрахунками). (п.16.3+ п.8.5)
3. Пучок атомів (незрозуміла умова)
4. Валентність. Від чого залежить? (Інтернет+ п.18.6)
5. Ядерний магнітний резонанс. Що за допомогою нього вимірювати? (п.16.6.4)

**1) Спектральні методи аналізу** - це методи, засновані на визначенні хімічного складу і будови речовин з їх спектру. Спектром речовини називають упорядковане по довжинах хвиль електромагнітне випромінювання, що випускається, що поглинається, розсіюється або переломлюється речовиною. Спектр речовини отримують, впливаючи на нього температурою, потоком електронів, світловим потоком з певною довжиною хвилі (частоти випромінювання) та ін. При певній величині енергії впливу речовина здатна перейти в збуджений стан. Випромінювання, поглинання, розсіювання або рефракція електромагнітного випромінювання може розглядатися як аналітичний сигнал, що несе інформацію про якісний і кількісний склад речовини або про його структуру. Частота (довжина хвилі) випромінювання визначається складом досліджуваної речовини, а інтенсивність випромінювання пропорційна числу частинок, що викликали його появу, тобто кількості речовини або компонента суміші. Для аналітичних цілей можна використовувати як емісійні, так і абсорбційні спектри, оскільки вони взаємопов'язані. Перший спосіб зручний для аналізу матеріалів, у яких легко збуджується спектр випускання складових речовин, наприклад металів і газів, а другий - більш зручний при аналізі матеріалів, у яких важко викликати збудження складових речовин (наприклад, розчини). Гази і пари металів мають лінійчаті спектри. Атом кожного елемента характеризується певною системою енергетичних рівнів і, отже, певним набором спектральних ліній в спектрі випускання. Тому спектри атомів можуть бути використані для їх розпізнавання, тобто для якісного аналізу.

Інший спосіб-використання *мас-спектрометрії*. За допомогою кількісного аналізу руху заряджених частинок у магнітних полях, можна визначити їхні ефективні маси. Методика визначення мас заряджених частинок називається *мас-спектрометриєю*, а відповідні прилади називаються мас-спектрометрами.

Іншим прикладом мас-спектрометра є мас-спектрометр  $\pi$ -типу. З іонного джерела (1), де створюються іони атомів речовини, що досліджуються, вилітають іони з певним розподілом

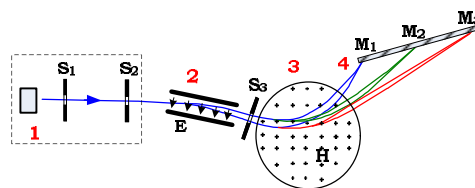


Схема мас-спектрометра Астона: 1) – джерело іонів, 2) – область дії електричного поля, 3) область дії магнітного поля, 4) – фотоплівка з зображенням слідів від дії іонів з масами  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ .

швидкостей відносно їхньої середньої швидкості. Для зменшення розподілу швидкостей іони пропускають крізь спеціальні фільтри (монохроматори). Найпростішим фільтром є простір, у якому створюються однорідні взаємно перпендикулярні електричне ( $E_f$ ) та магнітне ( $H_f$ ) поля. На іони,

що рухаються із швидкістю  $v$  перпендикулярною до  $\vec{E}_f$  і  $\vec{H}_f$ , діють сили: електростатична  $(-e\vec{E}_f)$  і сила Лоренца  $((e[\vec{v}\vec{H}]/c))$ .

Вони відхиляють іони в протилежних напрямках. Тому крізь вихідну діафрагму фільтра проходять лише іони, для яких ці сили рівні, тобто при умові  $v/c = E_f/H_f$ .

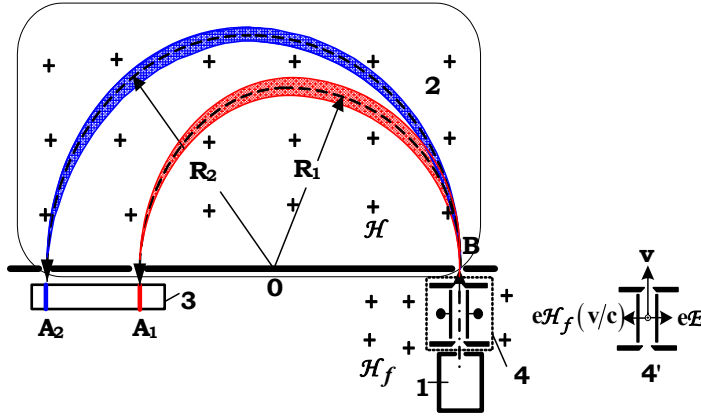


Схема  $\pi$ -мас-спектрометра : 1 - джерело іонів, 2 - однорідне поле  $\mathcal{H}$ , перпендикулярне до площини рис., 3 - фотопластинка (детектор іонів),

$R_1$  і  $R_2$  - радіуси траєкторій іонів з масами  $M_1$  і  $M_2$ , 4 і 4' - фільтр швидкостей.  $A_1$  і  $A_2$  - точки на фотопластинці, у які потрапляють іони

$$\text{з масами } M_1 \text{ і } M_2, A_1B = 2R_1 = 2M_1(v/c / eH),$$

$$A_2B = 2R_2 = 2M_2(v/c / eH).$$

Іони із сталою швидкістю  $v$  надходять крізь діафрагму В до камери, в якій діє перпендикулярне до площини рис.2.7 однорідне магнітне поле  $\mathcal{H}$ . Воно створює силу Лоренца, що діє на іон у напрямку перпендикулярному до його швидкості. Під дією цієї сили іон починає рухатись по колу з радіусом  $R$ , який визначається з рівності  $\frac{Mv^2}{R} = \frac{ev\mathcal{H}}{c}$  (доцентровою силою є сила Лоренца).

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

Отже, у газовій суміші можна спектральними методами визначити наявність дейтерію і натрію.

2)  $S_{\frac{5}{2}} \rightarrow L = 0; J = \frac{5}{2} \rightarrow S = \frac{5}{2}$ . Орбітальний момент  $|\vec{P}_L| = \hbar\sqrt{L(L+1)} = 0$ . Існує спіновий механічний момент  $|\vec{P}_S| = \hbar\sqrt{S(S+1)} = \hbar\sqrt{35/4}$ . Сумарний механічний момент  $|\vec{P}_J| = |\vec{P}_S| = \hbar\sqrt{35/4}$ . Для S-термів існує суто спіновий магнітний момент:

$M_S = g\mu_B\sqrt{S(S+1)} = 2\mu_B\sqrt{35/4} = \sqrt{35}\mu_B$ . Бо  $g = 2$  для  $L = 0$ .  $g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ . Проекція магнітного моменту на  $z$ :  $M_{Jz} = g\mu_B m_J$ ,  $m_J = \{J, J-1, \dots, -J\}$ . Отже,  $M_{Jz} = \mu_B\{\pm 5, \pm 3, \pm 1\}$ . Проекція орбітального магнітного моменту на  $z$  дорівнює нулю, бо  $m_L = 0$ .

4) Валентність - число, яке показує, зі скількома одновалентними атомами може сполучатися атом даного елемента або сполуки; скільки таких атомів він може замінити. Валентність характеризує здатність атома утворювати певну кількість хімічних зв'язків, яка може бути пов'язаною із здатністю атомів віддавати або приєднувати певне число електронів. Залежить від кількості неспарених електронів. На практиці для аналізу молекул використовують різні моделі, наприклад, *моделі: валентного зв'язку і молекулярних орбіталей*. У моделі валентного зв'язку молекула розглядається як група атомів, з'єднаних між собою ковалентними зв'язками. Вони утворюються двома електронами з антипаралельними спінами по одному від кожного атома, що взаємодіє. Позитивною рисою цієї моделі є можливість зображення молекул у вигляді простих хімічних формул, таких як Н-О-Н; О=О; N≡N, тощо. Такий зв'язок утворюють лише електрони **незаповнених** оболонки.

З таблиці видно, що валентність по відношенню до водню дорівнює подвоєному значенню повного спінового числа  $S$ , тобто вона дорівнює кількості неспарених електронів. Цей метод



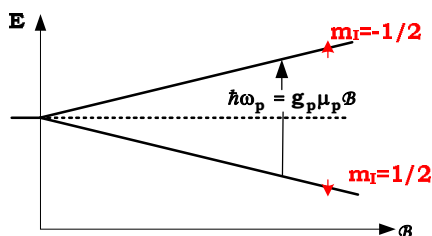
широко використовується в хімії. Проте іноді він призводить до невірних результатів. Наприклад, у молекулах B-B та O=O сумарне спінове число  $S = 0$ , бо всі їхні спіни спарені. Молекули з  $S = 0$ , повинні бути діамагнітними, а в дійсності вони парамагнітні, що не пояснює модель валентних зв'язків.

	Z	ел. Конфігурація	Заселеність					вале нтн.	форм ула	енер г. еВ
			1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>			
H	1	1s <sup>1</sup>	↓					1	H-H	4.7
He	2	1s <sup>2</sup>	↓↑					0	-	-
Li	3	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	↓↑	↓				1	Li-Li	1.0
Be	4	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	↓↑	↓↑				0	-	-
B	5	- 2p <sup>1</sup>	↓↑	↓↑	↓			1	B-B	2.3
C	6	- 2p <sup>2</sup>	↓↑	↓↑	↓	↓		2	C=C	6.5
N	7	- 2p <sup>3</sup>	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	3	N≡N	9.8
O	8	- 2p <sup>4</sup>	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	2	O=O	5.1
F	9	- 2p <sup>5</sup>	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	1	F-F	1.6
Ne	10	- 2p <sup>6</sup>	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	-	-

Таблиця 18.1. Електронна конфігурація і валентність по відношенню до водню в методі валентного зв'язку

5) Магнітний момент  $\vec{\mu}_I = g_J \vec{L}_I$  ядерного спіну  $\vec{L}_I$  взаємодіє з магнітним полем  $\vec{B}$ . Енергія цієї взаємодії залежить від проекції ядерного спіну на вісь паралельну до напрямку поля  $\vec{B}$ , тобто від магнітного числа ядерного спіну  $m_I$ :  $\Delta E_J = -g_J \mu_P B m_I$ . (16.38)

Тут  $g_J$  і  $\mu_P$  - ядерний множник Ланде і магнітний момент (магнетон) протону відповідно. На рис. наведена схема розщеплення енергетичних рівнів унаслідок взаємодії магнетону протону з  $I = 1/2$  у магнітному полі. Поперечне до напрямку сталого магнітного поля змінне магнітне поле стимулює



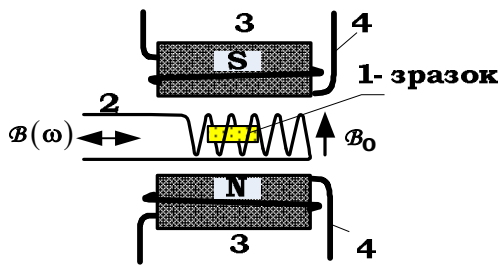
переходи між цими розщепленими рівнями у відповідності з правилом відбору  $\Delta m_I = \pm 1$ . Тому у поперечному осцилюючому магнітному полі виникає резонансне поглинання електромагнітної енергії при умові:

**Схема енергетичних рівнів протону ( $I = 1/2$ ) у магнітному полі .**

$\hbar\omega_{ЯМР} = E(m_I = -1/2) - E(m_I = 1/2) = g_P \mu_P B$ . Резонансне поглинання електромагнітної енергії, обумовлене ядерним парамагнетизмом, називається *ядерним магнітним резонансом (ЯМР)*. Воно є окремим випадком магнітно резонансних методів. Оскільки маса протону значно більша маси електрона, то ядерний магнетон протону значно менший магнетона Бора ( $\mu_P \gg \mu_B$ ). Це означає, що резонансна частота ЯМР значно менша частоти ЕПР:

$$\omega_{ЯМР} = g_J \frac{e}{2m_p c} B; \quad f_{ЯМР} = \frac{\omega_{ЯМР}}{2\pi} = 4,26 \times 10^3 \times B [c^{-1}], \text{ де } B \text{ в гаусах.}$$

Принципова схема експериментальної установки для дослідження ЯМР Зразок розміщується в котушці контуру, яка знаходиться між полюсами електромагніта, що створює стале магнітне поле  $B_0$ . Котушка під'єднується до генератора змінного струму, який створює змінне магнітне поле у зразку



**Принципова схема приладу для дослідження ЯМР: 1- зразок, 2 – контур, що приєднується до генератора і створює  $B(\omega)$ , 3 – полюси електромагніту, що створює стале поле  $B_0$ , 4 – котушка для модуляції поля.**

$B_0(\sin \omega t)$ , перпендикулярне до  $B_0$ . Вимірюється добротність контуру із зразком. Дослідження ЯМР здійснюється при фіксованій частоті  $\omega$ . Підбирають такі умови, щоб змінне магнітне поле досягало резонансних значень  $\omega/\pi$  разів за секунду.

Використання фазового детектора дозволяє реєструвати або лінію спектру поглинання ( $P(B)$ ) або похідну ( $dP(B)/dB$ ).

ЯМР успішно використовується для дослідження таких речовин, у яких ядерний парамагнетизм переважає над ядерним діамагнетизмом.

Здебільшого ЯМР застосовується для вимірювань:

- гіромагнітного фактора ядра;
- кількості ядер, що поглинають електромагнітні хвилі, за площею резонансного контуру поглинання;
- магнітних моментів ядер;
- напівширину резонансної кривої поглинання, котра дозволяє оцінити величину локального поля, час релаксації, середній час перебування в збудженому стані.

Але найбільш ефективним ЯМР виявився в органічній хімії, біохімії, біології. Метод ЯМР не руйнує об'єкти досліджень, тому може використовуватись ще й для вивчення живих об'єктів.

## Білет 43

**1. Чому розсіювання е з енергіями меншими, ніж 1МеВ не вживають для визначення розмірів атомного ядра?**

З попередніх дослідів Дж. П.Томсона з розсіювання електронів був зроблений висновок про те, що речовина в атомі розподілена не рівномірно. Найбільша її густина в центрі, а на периферії вона значно менша. Проте малі енергії електронів ( $E < 500$  кеВ), що розсіювались, не дали змогу в цих дослідах позбавитись впливу електронів атома, які досить інтенсивно розсіюють електрони малих енергій, що використовуються в цих дослідах. Тому розміри атомного ядра не були точно визначені. Зараз за допомогою електронів з енергіями  $E > 500$  МеВ знаходять розміри ядра.

**2. Як визначається густина струму в квантовій механіці? Її особливості у випадку н/п(надпровідники).**

Густина квантомеханічного струму визначається за формулою  $\vec{j} = i \frac{e\hbar}{2m} \{ \Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi \} - \frac{e^2}{mc} \bar{A} \Psi \Psi^*$ ,

де  $\bar{A}$  - вектор потенціал  $rot \bar{A} = \mathbf{B}$ , а  $\Psi$  - хвильова функція електронів. Густина струму складається із двох членів. Перший член в формулі визначає "парамагнітну" частину струму, а другий - "діамагнітну". Якщо хвильова функція когерентна, тобто якщо її фаза незмінна, то перший "парамагнітний" член рівний нулеві і залишається лише другий "діамагнітний" член, який описує

ефект Мейснера ( $B = 0$ ):  $\vec{j}_s = - \frac{e^2}{mc} \bar{A} \Psi \Psi^* = - \frac{e^2}{mc} \mathbf{n}_s \bar{A}$ , де  $\Psi^* \Psi = n_s$  - концентрація куперівських пар

(квазічастинка електронна пара, яка виникає при тяжінні  $2e$ . Між двома електронами, котрі несуть на собі область локальної поляризації решітки, виникає взаємне притягіння через обмін віртуальними фононами. Воно менше кулонівського відштовхування. Проте через екранування на міжатомних відстанях воно зменшується і починає переважати фононне притягіння. Це притягіння зв'язує два електрони, утворюючи квазічастинку електронну пару, яка називається *куперівською парою*. Вона є квазічастинкою із зарядом  $q = -2e$ , масою  $M = 2m_0$  та сумарним спіном  $s = 0$  тобто є *бозоном*). В ідеальному надпровідникові, коли електрон не розсіюється кристалевою граткою, тобто коли його довжина вільного пробігу прямує до нескінченності ( $\lambda \rightarrow \infty$ ), густина надпровідного струму залежить від концентрації куперівських пар  $n_s$  і їх швидкості  $v_s$ :  $\bar{j}_s = 2en_s \bar{v}_s$  Або з формул Максвелла  $\text{rot} \bar{B} = \frac{4\pi\mu}{c} \bar{j}_s$

$$\bar{j}_s = \text{rot} \bar{B} \frac{c}{4\pi\mu}$$

### 3. Користуючись векторною моделлю, вкажіть які терми матиме атом фтору ( $Z=9$ (10?))

Фтор F ( $Z = 10$ ) Електронна конфігурація в не збудженому стані  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Видно, що необхідно перейти до розгляду еквівалентного електрона в стані  $2p^1$ . В цьому разі  $S = 1/2$  і  $2S + 1 = 2$ . Таким чином терми фтору *дублетні*, а саме:  $^2S_0$ ;  $^2P_{1/2}$ ;  $^2P_{3/2}$ ;  $^2D_{3/2}$ ;  $^2D_{5/2}$ . Те що при незаповненій d-оболонці (4-k, 5-f) починає заповнюватись f оболонка (4-k, 5-f).

### 4. Які загальні риси лантаноїдів і актиноїдів?

В групах по 14 елементів. З 87 елементу починає заповнюватись R-шар з квантовим числом  $n=7$ . Починається 7-й період системи елементів. Спочатку заповнюються стани  $7s^1$  і  $7s^2$ . При цьому утворюються елементи

оболонка			s	p	d	f	q	Z $2n^2$
	шар	n l	0	1	2	3	4	
K	1	1	2					2
L	2	2	2	6				8
M	3	3	2	6	10			18
N	4	4	2	6	10	14		32
O	5	5	2	6	10	14	18	50
P	6	6	2	6	10	14	18	72

лужний метал францій і лужноземельний метал радій. При  $Z=89$  починає заповнюватись  $6d^1$  оболонка, а починаючи з торію ( $Z=90$ ), йде заповнення  $5f$  оболонки і утворюється група із 14 елементів, що отримала назву *актинідів* ( $Z=90-103$ ) (Періоди підрозпаду швидко зменшуються із зростанням ат. н. від млрд. років (торій, уран) до секунд (нобелій, лоуренсій). Всі актиноиди-метали з досить високою густиною (вищою за  $10 \text{ т/м}^3$ ), т-ра плавлення

знижується із зростанням ат. н. Вони об'єднують в одне сімейство, тому що в них, як і в лантаноїдів, зовн. електронна оболонка побудована однаково (що зумовлює схожість їхніх хім. властивостей), а заповнюється внутрішня оболонка  $5f$ . В зв'язку з тим, що енергії електронів на оболонках  $5f$ ,  $6d$  та  $7s$  близькі за величиною, перші елементи сімейства актинідів значно відрізняються хім. властивостями. Так, ступінь окиснення торію дорівнює +4, протактинію +5, урану +6. Із зростанням ат. номеру елементів їхня схожість за хім. властивостями збільшується. Для актинідів, починаючи з кюрію, характерний ступінь окиснення +3). Ця група елементів аналогічна за своїми властивостями групі елементів, в якій заповнюються  $4f$  оболонка і які називаються *лантанідами* (періодичний характер заповнення  $4f$ -орбіталей спочатку по одному, а потім по два електрона зумовлює внутрішню періодичність у зміні властивостей лантаноїдів та їхніх сполук). Атом європію має найбільший радіус і обсяг. Великий атом елемента визначає легкість речовини. Відмінності у властивостях елементів сімейства, пов'язані з лантаноїдами стиском і характером заповнення  $4f$ -орбіталей не великі. Серед лантаноїдів є також і радіоактивні елементи. Це прометій, тулій і лютецій. Зі зменшенням іонних радіусів зростає їх іонний потенціал. На основі згаданого вище можна зробити висновок, що лантаноїди - типові метали, що проявляють відновні властивості. Характеристична ступінь окиснення - +3, а валентність - III. Найбільш характерний оксид  $\text{Me}_2\text{O}_3$ . Лантаноїди утворюють також і нелеткі гідриди. Значить, лантаноїди отримують шляхом відновлення з оксидів або інших з'єднань. Не виключений також і електроліз. Після 105 елемента стійких елементів в природі не існує. Неможливість стабільного існування важких елементів

пояснюється тим, що сили кулонівського відштовхування протонів в атомному ядрі не можуть бути врівноважені ядерними силами притягіння і ядро стає нестійким. Перевага сил кулонівського відштовхування протонів в ядрі над силами між нуклонами ядра обумовлюється дальнюдіючим характером кулонівських сил. В таблиці зведені дані про кількість електронів, що заповнюють різні шари і оболонки. Стрілками вказана послідовність заповнення оболонок з урахуванням «центробіжної» енергії.

### 5. Як залежить провідність металів від температури.

Електрони, які знаходяться всередині сфери Фермі, не можуть прискорюватися під дією поля, тому що всі стани з великими енергіями та імпульсами, які близько розташовані, зайняті. Але електрони на поверхні Фермі під дією поля можуть зсуватися в просторі швидкостей, тому як рівні перед ними вакантні. Пройшовши шлях, який в середньому дорівнює довжині пробігу  $\lambda$ , ці електроні зазнають співударів. Завдяки великій різниці мас іонів та електронів зіткнення змінює напрям швидкості електронів. Втрачаючи енергію на збудження теплових коливань ґратки, ці електрони «пристроюються» до поверхні Фермі з протилежного боку. В результаті відходу електронів з переднього краю поверхні Фермі здатність прискорюватися набувають більш глибоко розташовані електрони. Всі ці процеси приводять до зміщення заповненої електронами сфери Фермі проти поля на величину дрейфової швидкості  $v_D$ .

Якісно процес аналогічний до розглянутого в теорії Друде–Лоренца, де для питомої електропровідності одержано вираз  $\sigma = \frac{e^2 N \lambda}{m v_T}$ , де  $v_T = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$  – середня теплова швидкість

електронів, для якої залежність від температури  $v_T \sqrt{T}$ . Але, застосовуючи квантову статистику, належить враховувати, той факт, що електрони прискорюються і рухаються між співударами зі

швидкістю Фермі  $v_F$ , а не  $v_T$ . Швидкість  $v_F = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} \gg v_T$  і не залежить від температури. З цієї

причини в теорії Зоммерфельда у виразі для електропровідності  $\sigma$  замість  $v_T$  належить підставити

$v_F$ , тобто  $\sigma = \frac{e^2 N \lambda}{m v_F}$ . Тепер єдиною величиною, яка може пояснити температурну залежність

електропровідності  $\sigma$  (або питомого опору  $\rho = \frac{1}{\sigma}$ ) є довжина вільного пробігу електронів  $\lambda$ .

Розсіювання електронів під час руху через кристалічну ґратку відбувається на відхиленнях від строгої періодичності, на дефектах ґратки. Порушення періодичності в кристалі пов'язані, перш за все, з тепловими коливаннями атомів у вузлах ґратки. З ростом температури збільшується амплітуда цих коливань, що можна описати як появу в ґратці газу квазічастинок – квантів енергії коливань атомів ґратки, які називаються фононами. Середня енергія, яка приходить на фонони, що мають частоту  $\omega_{ph}$ , за формулою Планка є:

$$n_{ph} = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{\hbar \omega_{ph}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{ph}}{kT}} - 1}, \text{ де } \langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar \omega_{ph}}{e^{\frac{\hbar \omega_{ph}}{kT}} - 1} + \frac{\hbar \omega_{ph}}{2}$$

Тоді довжина вільного пробігу, обумовлена коливаннями ґратки, буде визначатися співударами між електронами і фононами

$$\lambda = \frac{1}{\sigma_{ef} \cdot n_{ph}},$$

де  $\sigma_{ef}$  – ефективний переріз для співударів електрон–фонон. Якщо  $\hbar \omega_{ph} \ll kT$  (область високих

температур), то  $n_{ph} \approx \frac{1}{1 + \frac{\hbar \omega_{ph}}{kT} - 1} = \frac{kT}{\hbar \omega_{ph}}$

В результаті  $\lambda \sim \frac{1}{T}$ , відповідно,  $\rho_e = \frac{1}{\sigma} = \frac{mv_F}{e^2 N \lambda} \sim T$ , опір металу при достатньо великих температурах ( $\hbar\omega_{ph} \ll kT$ ) пропорційний температурі, що і спостерігається на досліді. За теорією Дебая в кристалічній ґратці можуть існувати коливання (фонони) з різними частотами. При  $kT \gg \hbar\omega_{ph}$  (область високих температур) переважають фонони з максимальною частотою  $\omega_{ph}$  і енергією  $\hbar\omega_{ph}$ . При менших температурах помітну роль грають менш енергійні фонони, а їх

загальне число дорівнює 
$$n_{ph} = A \int_0^{\omega_{ph}} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Якщо  $kT \ll \hbar\omega_{ph}$  (область низьких температур), то  $\frac{\hbar\omega_{ph}}{kT} \rightarrow \infty$ , заміною  $\frac{\hbar\omega_{ph}}{kT} = x$ , одержимо

$$n_{ph} = A \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = BT^3$$

Це означає, що довжина вільного пробігу  $\lambda \sim \frac{1}{T^3}$ . Отже, існує така

температура при якій опір відсутній- надпровідність.

## Білет 46

1. Чому в досліді Резерфорда використовувались  $\alpha$ -частинки, а не  $e$ ?
2. В чому причина того, що в лужних металах знімається виродження по квантовому числу  $\ell$ ?
3. Як залежить електропровідність Me, n/p та діелектриків? Що таке рухливість носіїв заряду?
4. Чим відрізняються елементи, що знаходяться в одній групі періодичної системи елементів, але стоять в різних підгрупах(на прикладі 1 групи)

1. Центр мас системи  $\alpha$ -частинки й електрона майже збігається з центром  $\alpha$ -частинки через її велику масу ( $M_{ef} = M_\alpha m / (M_\alpha + m) \sim m$ ). Отже,  $\alpha$ -частинки майже не будуть змінювати напрямок свого руху при пружному розсіюванні на електронах атомних оболонок, тобто їх розсіювання можна знехтувати.

Оскільки  $M_{ядра} \gg M_\alpha$ , то приведена маса системи  $\alpha$ -частинки й ядра майже збігається з масою  $\alpha$ -частинки  $M_{ef} \approx M_\alpha$ . Внаслідок цього вона буде розсіюватися відносно майже нерухомого атомного ядра, тобто початок координат можна розмістити у центрі атомного ядра.

2) стани валентного електрона в атомах лужних металів залежать від 3-х квантових чисел, як і в атомі водню:  $n, \ell, m$ , але вони мають інші властивості з двох причин. По-перше, екранування атомного ядра сильно зв'язаними електронами змінює електричне поле в атомі, яке діє на зовнішній валентний електрон, що враховується ефективним зарядом ядра  $Z_{ef} \neq Z$ . По-друге, валентний електрон поляризує атомний остов, який складається з ядра і сильно зв'язаних електронів, створюючи з нього диполь, квадруполь тощо (рис.9.1), що також змінює внутрішньоатомне електричне поле в області руху валентного електрона. Потенціал внутрішньоатомного електричного поля такої збудованої системи атомного остову зручно навести у вигляді ряду

$$U(r) = -\frac{e^2 Z a}{r} - C_1 \frac{e^2 Z a}{r^2} - C_2 \frac{e^2 Z a}{r^3} - \dots, \quad (9.2)$$

де  $C_1$  та  $C_2$  - розмірні коефіцієнти ( $C_1 [см]$  і  $C_2 [см^2]$ ). Перший член - дипольний, другий- квадрупольний і т.д.

$$\left| \frac{C_2}{r^2} \right| < \left| \frac{C_1}{r} \right| < 1 \quad \text{для } r \sim a_0.$$

Обмежившись дипольним членом, підставимо (9.2) у радіальну частину рівняння Шредінґера для стаціонарних станів, а кутова частина рівняння Шредінґера (8.14) залишається незмінною, бо до неї не входить  $U(r)$

$$\Delta_r R + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left\{ E + \frac{e^2 Z_a}{r} + C_1 \frac{e^2 Z_a}{r^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^3} \right\} R = 0. \quad (9.3)$$

Введемо нове квантове число  $\ell^*$  за допомогою співвідношення

$$C_1 \frac{e^2 Z_a}{r^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^2} = -\frac{\hbar^2 \ell^*(\ell^*+1)}{2m_0 r^2}. \quad (9.4)$$

Із (9.4) знайдемо  $\ell^*$

$$\ell^{*2} + \ell^* - \left( \ell^2 + \ell - C_1 \frac{2Z_a}{a_0} \right) = 0 \quad (9.5)$$

$$\ell^* = -\frac{1}{2} [1 - (1+2\ell) \sqrt{1 - \frac{8C_1 Z_a}{a_0(1+2\ell)^2}}] \cong -\frac{1}{2} \left[ -2\ell + \frac{4C_1 Z_a}{a_0(1+2\ell)} \right]. \quad (9.5^*)$$

У (9.5\*) використаний перед коренем квадратним знак плюс, бо  $\ell^* > 0$ , тому знак мінус не має фізичного змісту.

$$\ell^* = \ell - \frac{C_1 Z_a}{a_0 \left( \ell + \frac{1}{2} \right)} = \ell - \sigma^*, \quad (9.6)$$

де квантовий дефект  $\sigma^*$  дорівнює

$$\sigma^* = \frac{C_1 Z_a}{a_0 (\ell + 1/2)}. \quad (9.7)$$

Енергія стаціонарного стану для воднеподібних атомів визначається за формулою

$$E_{n,\ell} = -Z_a^2 \frac{1}{(1+m_0/M)} \frac{e^2}{2a_0(n_r+1+\ell^*)^2}. \quad (9.8)$$

Підставивши значення  $\ell^*$  із (9.6) в (9.8) і використавши вираз (8.63) для головного квантового числа атома водню ( $n = n_r + 1 + \ell$ ), отримаємо:

$$n_r + 1 + \ell^* = n_r + 1 + \ell - \sigma^* = n - \sigma^*. \quad (9.9)$$

Підставимо (9.9) у (9.8)

$$E_{n,\ell} = -Z_a^2 \frac{1}{(1+m_0/M)} \frac{e^2}{2a_0 n^2 \left(\ell - \frac{\sigma^*}{n}\right)^2} \quad (9.10)$$

або

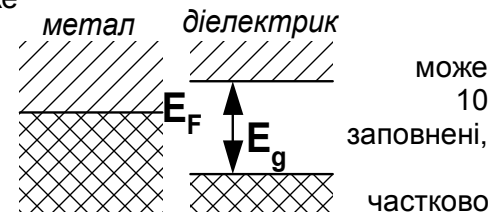
$$E_{n,\ell} = -\frac{Z_{\text{еф}}^2}{(1+m_0/M)} \frac{e^2}{2a_0 n^2}, \quad (9.11)$$

де

$$Z_{\text{еф}} = \frac{Z_a}{\left(1 - \frac{\sigma^*}{n}\right)} \approx Z_a + \frac{\sigma^*}{n} Z_a = Z_a + \frac{C_1 Z_a^2}{a_0 \left(\ell + \frac{1}{2}\right)} \quad (9.12)$$

Таким чином, виявляється, що енергія стаціонарних станів в атомах лужних металів залежить не тільки від головного квантового числа  $n$  але й від орбітального квантового числа  $\ell$ , бо наявність екрануючих електронів та поляризації атомного остову створює внутрішнє поле в атомі, яке знімає виродження в атомах лужних металів.

3) На кожному енергетичному рівні атома може знаходитись лише певна скінчена кількість електронів, яка визначається його квантовими числами. Наприклад, на s - рівні знаходиться 2 електрона, на p - рівні 6 електронів, на d - рівні - електронів і т. д. Окремі атомні рівні не завжди повністю що створює умови для появи не повністю заповнених зон в кристалах. Тому в кристалах можуть утворюватись заповнені, заповнені і не заповнені зони. Зона, що утворюється в результаті розщеплення енергетичні рівнів, на яких знаходяться валентні електрони, називається *валентною зоною*. Принцип Паулі обмежує заповнення енергетичних рівнів і зон електронами і тим самим створює різницю в структурі енергетичних зон металів і діелектриків: метали мають напівзаповнені зони, а діелектрики заповнені та незаповнені зони розділені енергетичним інтервалом ( $E_g$ ), котрій називається забороненою зоною



**(Метали)** В реальних кристалах електричне поле прискорює електрони лише на протязі середнього часу їх життя між двома послідовними актами розсіяння ( $\tau$ ). Тому після великої кількості актів прискорення та розсіяння встановлюється середній імпульс або середня дрейфова швидкість в

напрямку прискорення їх електричним полем  $\mathbf{v}_{\text{др}} = \frac{\mathbf{p}}{m^*} = \frac{e\mathbf{E}}{m^*} \tau$ , де  $e$  - елементарний заряд,  $m^*$  -

ефективна маса квазічастинки. Дрейфова швидкість визначає густину електричного струму ( $\mathbf{j}$ ), що протікає в провіднику під дією електричного поля  $\mathbf{j} = e n \mathbf{v}_{\text{др}} = \frac{e^2 \tau}{m^*} n \mathbf{E}$ , тобто має місце закон

Ома  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ , де  $\sigma$  - питома електропровідність. Вона залежить від дрейфової швидкості в одиничному полі  $\mu = v_{\text{др}}/E$ , яку прийнято називати рухливістю квазічастинок, та  $n$  - концентрації вільних здатних рухатися квазічастинок (електронів) у незаповненій або частково заповненій зоні  $\sigma = e \mu n$ , де

рухливість  $\mu = \frac{e}{m^*} \tau$  визначається процесами розсіяння ( $\tau$ ) та зонною структурою  $m^*$ . Аналіз формул

(19.38) показує, що концентрація електронів в металах слабо залежить від температури і тому температурна залежність електропровідності залежить від процесів розсіяння, котрі в металах

впливають на рухливість.  $S_F = 4\pi p_F^2 = 4\pi 2m^* E_F$   $\sigma = \frac{2e^2 S_F \ell}{3h^3}$ . Вона показує, що перенесення

електронів в металах здійснюється електронами, що знаходяться на ізоенергетичній поверхні Фермі. Вона була нами доведена у випадку сферичної поверхні Фермі, Проте виявляється, що вона має такий самий вигляд і в тих випадках, коли враховувати динаміку електронів провідності в металах з

несферичними поверхнями Фермі. Тому поверхня Фермі досить часто використовується в сучасній теорії металів.

Відзначимо, що електропровідність твердих тіл є проявом квантово-механічних властивостей квазічастинок. Дійсно, розглянемо електропровідність одновимірного провідника, яка згідно закону

Ома рівна: 
$$\Sigma = \frac{\Delta I}{\Delta V} = \frac{e}{\tau \Delta V} = \frac{e^2}{\tau \Delta(eV)}$$
 . Якщо вважати, що  $\tau$  є час між двома станами розсіяння

квазічастинки, а  $\Delta(eV)$  є невизначеність її енергії, то згідно співвідношення невизначеності  $\tau \Delta(eV) > h$

маємо  $\Sigma \geq \frac{e^2}{h}$

**У напівпровідників** між заповненою електронами валентною зоною та незаповненою електронами зоною провідності знаходиться заборонена зона шириною  $E_g$ . При  $T = 0$  К зона провідності вільна від електронів і напівпровідник при цій температурі поводить себе як діелектрик. При підвищенні температури частина електронів валентної зони збуджується і переходить у зону провідності. В зоні провідності утворюються квазічастинки - електрони з ефективною масою  $m_e$ , котрі беруть участь у формуванні електронної частини електропровідності ( $\sigma_e$ ). У валентній зоні при збудженні електронів утворюються квазічастинки - дірки з ефективною масою  $m_p$ , котрі відповідають за діркову частину електропровідності ( $\sigma_p$ ). Повна електропровідність напівпровідника ( $\sigma$ ) є сумою її електронної та діркової частин:  $\sigma = \sigma_e + \sigma_p = en_e \mu_e + ep_p \mu_p$ , де  $n_e$  та  $n_p$  - концентрації електронів та дірок, а  $\mu_e$  та  $\mu_p$  - їх рухливості відповідно. Рухливості електронів та дірок залежать від процесів їх розсіяння іншими електронами, іонізованими домішками, дефектами ґратки, фононами та поверхнею твердого тіла. Вони залежать від природи кристалу, зонної його структури, дисперсійна залежність якої враховується ефективними масами квазічастинок, домішкового складу, концентрації дефектів та температури, які визначають час релаксації квазічастинок - носіїв заряду ( $\tau_{e,p}$ ):

$$\mu_{e,p} = \frac{e}{m_{e,p}^*} \tau_{e,p}$$
 . Концентрації електронів та дірок залежать від інтенсивності їх збудження.

Наприклад, при тепловому збудженні  $n_e$  та  $n_p$  сильно залежать від температури і ця залежність здебільшого більш сильна температурної залежності рухливостей квазічастинок  $\mu_e$  та  $\mu_p$ . Тому температурна залежність електропровідності напівпровідників  $\sigma(T)$  визначається, головним чином, температурними залежностями концентрацій електронів  $n_e(T)$  та дірок  $n_p(T)$ .

**4)** Усі відомі елементи утворюють 8 вертикальних стовпчиків – груп елементів. Номер групи відповідає найвищій позитивній валентності елемента. Групи складаються з двох *a* і *b* підгруп. Наприклад, для 1-ої групи, *a*-підгрупа лужних металів і *b*-підгрупа *Cu, Ag* і *Au*. Елементи однієї підгрупи мають подібні властивості, але у залежності від того, у якій підгрупі вони знаходяться по різному змінюють свої властивості при збільшенні атомного номера *Z*. Так у *a*-підгрупі збільшення *Z* супроводжується збільшенням хімічної активності елементів, тоді як у *b*-підгрупі - навпаки зменшенням. Горизонтальні рядки таблиці називаються періодами й позначаються арабськими цифрами. Всередині кожного періоду спостерігається плавна зміна властивостей від активних металів до неметалів і інертних газів. У періодах, починаючи з 6-го, знаходяться близькі за властивостями групи з 14 елементів, які називаються лантаноїдами ( $Z = 57 - 71$ ) і актиноїдами ( $Z = 89 - 103$ ).

## Білет 47

10. Заряд електрона, як можна знайти через дію агнітного та електричного полів. Приклади.  
*// дослід Мілікена (розділ 2.2). все гуд. Взятю з Находкіна*
11. Обливість хвильового рівняння й хвильової функції для стаціонарних станів?  
*// рівняння Шредінгера (розділ 7.1) нормально*
12. Від чого залежать коефіцієнти убирання світла



// поглинання світла, закон Бугера (розділ 13.4) трохи виправляла

13. Чим відрізняються елементи 3 групи періодичної системи головної і побічної підгрупи?

//Періодична система елементів (розділ 14.2) буда х-ня перобив вроді норм

14. Приклади дослідів, зонна структура твердого тіла.

// Зони Бріллюена (розділ 20.7) все гуд

## 1. \_\_Заряд електрона, як можна знайти через дію магнітного та електричного полів. Приклади?

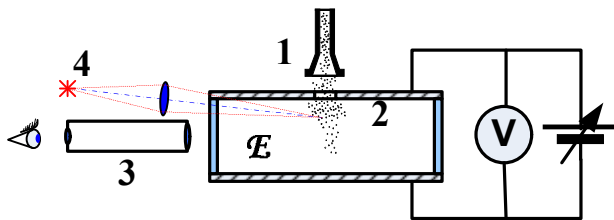
Заряд електрона  $e = 4,803 \times 10^{-10} \text{ CGSE} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ Кл (C)}$ .

### Вимірювання заряду електрона. Досліди Міллікена

В 1911 році американський фізик Роберт Ендрюс **Міллікен** спостерігав за маленькими зарядженими масляними краплинами з радіусом  $r \leq 1 \text{ мкм}$  електричному полі плоского конденсатора. Масляні краплини утворювались пульверизацією. Частина їх виявлялась електрично зарядженими. Для спостереження за окремою краплинкою використовувалось додаткове освітлення (4) й оптичний мікроскоп (3). Краплинка спостерігалась як яскрава зірочка на темному фоні. У відсутності електричного поля в конденсаторі на краплинку в повітряній атмосфері будуть діяти три сили: 1) –тяжіння ( $F_g = m_k g = 4\pi r^3 \rho g / 3$ ), 2) – виштовхувальна Архімеда ( $F_A = 4\pi r^3 g \rho_p / 3$ ) і 3) – опору тертя навколишнього повітря – сила в'язкості Стокса ( $F_S = 6\pi \eta r v$ ). У присутності електричного поля в конденсаторі до них додається ще й електростатична сила ( $F_E = q_k E$ ). Тут  $\rho$  і  $\rho_p$  – густини масла і повітря відповідно,  $g$  - прискорення земного тяжіння,  $\eta$  - в'язкість повітря,  $v_g$  і  $v_E$  – швидкості руху краплинки у відсутності і в присутності електричного поля відповідно, а  $q_k$  - електричний заряд краплинки. При малих електричних полях, коли електростатична сила сумірна з силою в'язкості Стокса, опір тертя настільки значний, що падіння маленької краплинки буде відбуватись із сталою швидкістю, значення якої залежить від напруженості електричного поля:  $v_g$  при  $E=0$  і  $v_E$  при  $E \neq 0$ . Стаціонарний рух має місце при виконанні таких умов:

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

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



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

**Рис.2.5.** Схема досліду Міллікена з вимірювання елементарного заряду: 1) – розпорощувач масляних краплин, 2) – масляні краплини у плоскому конденсаторі, 3) – мікроскоп, 4) – джерело світла.

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

Отже, вимірявши експериментально  $v_g$  - швидкість падіння краплини при  $\mathcal{E} = 0$  і  $v_{\mathcal{E}}$  при  $\mathcal{E} \neq 0$ , коли величина і напрямок  $\mathcal{E}$  підібраний так, щоб краплинка рухалася рівномірно вгору, можна визначити за формулою (2.11) заряд краплинки  $q_k$ .

Іонізуючи повітря між пластинами конденсатора, можна змінити заряд краплинки від  $q_k$  до  $q'_k$ . Залишаючи сталою величиною значення напруження електричного поля в конденсаторі  $\mathcal{E} = \text{const}$ , для частинки з зарядом  $q'_k$  отримаємо нове значення швидкості, яке можна виміряти і визначити за допомогою співвідношення (2.11). Знайдемо зміну заряду краплинки

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

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

Абсолютна величина мінімального заряду збігалася із зарядом, який визначив Гельмгольц. Більш досконалі вимірювання з урахуванням залежності сили внутрішнього тертя – сили в'язкості Стокса від розміру краплинки дозволили отримати  $e = 4,803 \times 10^{-10} \text{CGSE} = 1,602 \times 10^{-19} \text{Кл (C)}$ .

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

## 2. Особливості хвильового рівняння й хвильових функцій для стаціонарних станів..

Особливе місце у фізиці займають **стаціонарні стани**. Вони є фундаментальним вихідним положенням опису фізичного світу. У стаціонарних станах рух частинок не залежить від часу й відбувається при  $E = \text{Const}$ . У квантовій механіці, на відміну від класичної механіки, де корпускула рухається в просторі зі зміною часу (за певними траєкторіями), рух корпускул і їх систем розуміють у більш широкому філософському змісті (за Аристотелем<sup>9</sup>), як взагалі зміну стану. Рух у стаціонарному стані зв'язують не з перебуванням у ньому, а зі зміною цього стану. Тому фізику найбільш цікавлять переходи з одного в інший стаціонарний стан. *Якщо ми бачимо щось у Всесвіті, то це означає, що Всесвіт не знаходиться в стаціонарному стані, і ми сприймаємо сигнали від переходів між стаціонарними станами.*

Хвильові функції стаціонарного стану можуть залежати від часу  $t$ , тому що вони фізично не спостерігаємі величини. **Фізичний зміст має лише квадрат модуля хвильової функції**, тому вона має бути комплексною:

$$\psi(r,t) = \psi(r) \exp\{-i\omega t\} = \psi(r) \exp\{-iEt/\hbar\} \quad (7.5)$$

Тоді густина ймовірності визначається лише тією частиною хвильової функції, яка залежить від координат і не залежить від часу

$$|\psi(r,t)^* \psi(r,t)| = |\psi(r)^* \psi(r)| \quad (7.6)$$

Підстановкою виразу (7.5) у рівняння Шредінґера (7.4) знайдемо

$$i\hbar \left( -\frac{iE}{\hbar} \right) \psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ -\frac{iEt}{\hbar} \right\} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi(r) + U(r) \psi(r) \right] \exp \left\{ -i \frac{Et}{\hbar} \right\}$$

або

$$\Delta \psi(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)] \psi(r) = 0 \quad (7.7)$$

Рівняння (7.7) - це не релятивістське хвильове рівняння Шредінгера для стаціонарних станів. Окремі випадки визначаються виглядом функції  $U(r)$ .

З усіх можливих розв'язків рівняння (7.7) вибирають лише хвильові функції, які **задовольняють такі вимогам:**

- неперервності,
- однозначності,
- скінченності,
- ортонормованості

$$\int \psi_m^* \psi_n dV = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{для } m = n \\ 0 & \text{для } m \neq n \end{cases} \quad (7.8)$$

=====

У випадку трансляційної симетрії, коли  $\psi(x+L) = \psi(x)$ , частинка не вільна і її спектр дискретний. **Однак** і в цьому разі можна записати

$$\int \psi_{kx}(x)^* \psi_{kx1}(x) dx = A^2 \int \exp\{i(k_x - k_{x1})x\} dx = A^2 \delta(k_x - k_{x1}), \quad (7.8^*)$$

де  $\delta(k_x - k_{x1})$  - дельта функція Дірака.

Необхідно окремо розглянути випадок хвильової функції вільної частинки, що рухається в необмеженому просторі

$$\psi(x, t) = A_0 \exp\{-i(\omega t - kx)\}$$

Для фіксованого часу, коли  $\omega t = \text{Const}$ ,

$$\psi(x, t) = A \exp\{ikx\}$$

Нормування цієї функції дає

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^* \psi_k dx = \infty.$$

Розглянемо випадок різних  $k$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx &= \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L \psi_{k'}^*(x) \psi_k(x) dx = \lim_{L \rightarrow \infty} |A|^2 \int_{-L}^L e^{i(k-k')x} dx = \\ &= |A|^2 \lim_{L \rightarrow \infty} 2 \frac{\sin(k-k')L}{(k-k')} = 2\pi |A|^2 \cdot \delta(k-k') \end{aligned}$$

де  $\delta(k-k') = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin(k-k')L}{\pi(k-k')}$  - дельта функція Дірака, для якої

$$\int_a^b f(x)\delta(x-x_0)dx = \begin{cases} 0, & a > x_0, x_0 > b \\ f(x_0), & a < x_0 < b \end{cases}$$

Тоді умова нормування записується за

допомогою  $\delta(x)$  - дельта функції Дірака, яка має розмірність  $x$ :

$$\left. \begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{k'}^*(x)\psi_k(x)dx &= \delta(k-k') \\ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'}^*(x)\psi_p(x)dx &= \delta(p-p') \\ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^*(x')\psi_p(x)dp &= \delta(x-x') \end{aligned} \right\}$$

=====

Аналіз показує, що для випадків, коли  $U(r) \neq 0$ , задовольнити умовам скінченності, однозначності, неперервності й ортонормованості можна **лише при певних власних значеннях  $E$ , які можуть бути дискретними або неперервними**. Тому розв'язок рівняння Шредінґера дає:

- спектр власних значень  $E$  та

- набір ортонормованих хвильових функцій  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$

Перехід з одного стаціонарного стану із хвильовою функцією  $\psi_1$  і енергією  $E_1$  до іншого стаціонарного стану з  $\psi_2$  і  $E_2$  відбувається при зміні енергії стану на певну величину  $\hbar\omega_{12}$ , наприклад, з випромінюванням або поглинанням кванта електромагнітних хвиль із частотою  $\omega_{12}$ , енергія якого визначається правилом частот Бора:  $\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$  (7.9)

Для отримання цього правила у системі двох стаціонарних станів *користаємося принципом суперпозиції*. Крім станів з  $\psi_1$  і  $\psi_2$  існує також *змішаний стан*  $\psi_{12} = \psi_1 + \psi_2$  із густиною ймовірності

$$\psi_{12}^* \psi_{12} = (\psi_1^* + \psi_2^*)(\psi_1 + \psi_2) = \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 + \psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1.$$

Підставимо в цей вираз хвильові функції 1-го й 2-го стаціонарних станів у вигляді  $\psi_{1,2}(r,t) = \psi_{1,2}(r) \exp\{-i\omega_{1,2}t\}$ , тоді

$$\begin{aligned} \psi_{12}^* \psi_{12} &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_2^* \psi_1 \exp\{+i(\omega_2 - \omega_1)t\} + \psi_1^* \psi_2 \exp\{-i(\omega_2 - \omega_1)t\} = \\ &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2|\psi_1^* \psi_2| \cos\{(\omega_2 - \omega_1)t\}. \end{aligned} \quad (7.9^*)$$

Густина ймовірності стану  $\psi_{12}$  крім сталого члену  $|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2$  включає інтерференційний член, що гармонічно коливається з частотою Бора  $\omega_{1,2} = (E_2 - E_1)/\hbar$  від значення  $|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2$  до значення  $|\psi_1|^2 - |\psi_2|^2$ . Цей розгляд дозволяє допустити, що перехід між стаціонарними електронними станами супроводжується випромінюванням або поглинанням кванту світла із частотою  $\omega_{12}$ .

### 3. Від чого залежать коефіцієнти убирання світла.

Розглянемо розповсюдження світла в однорідному середовищі вздовж осі  $x$ . Обмежимося розглядом одновимірного випадку рис.13.2.

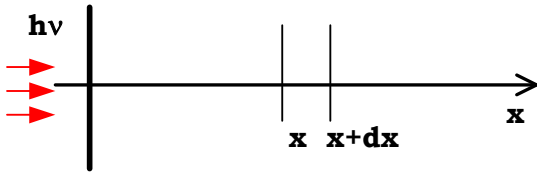


Рис.13.2. До виведення закону Бугера

Виберемо вздовж осі  $x$  такий тонкий шар товщиною  $dx$ , що в ньому можна знехтувати зміною кількості атомів у стані 1 (тобто  $N_1$  в інтервалі від  $x$  до  $x + dx$  не змінюється). Коли можна знехтувати спонтанним випромінюванням ( $Z_{1,2}^S \ll Z_{2,1}^R$ ), то зменшення кількості квантів при взаємодії випромінювання з шаром речовини товщиною  $dx = c \cdot dt$  визначається за

допомогою співвідношення:  $-d(N_1 \hbar \omega_{1,2}) = \hbar \omega_{1,2} (Z_{1,2}^A - Z_{2,1}^R) dx / c$ .

Підставимо в цей вираз значення  $Z$  із (13.1 - 13.3) і помножимо його ліву і праву частини на  $c / 4\pi$

$$-d(\hbar \omega_{1,2} N_1 c / 4\pi) = \frac{\hbar \omega_{1,2} B_{1,2} N_1 \rho(\nu) c}{4\pi c} \left( 1 - \frac{g_2 N_2}{g_1 N_1} \right) dx, \quad (13.23)$$

де  $d(\hbar \omega_{1,2} N_1 c / 4\pi) = dI$  - зміна інтенсивності світлового потоку після проходження шару речовини товщиною  $dx$ , а  $\rho(\nu) c \Delta \nu / 4\pi = I(x)$  - світловий потік у точці з координатою  $x$ . Інтегруванням (13.23) отримаємо закон Бугера  $I = I_0 \exp\{-\mu(\nu)x\}$ , (13.24)

де  $I_0$  світловий потік у точці з координатою  $x = 0$ , а  $\mu(\nu) [cm^{-1}]$  - лінійний коефіцієнт ослаблення інтенсивності світла після проходження ним шляху довжиною  $x$  у речовині

$$\mu(\nu) \Delta \nu = \frac{\hbar \omega_{1,2} B_{1,2} N_1}{c} \left( 1 - \frac{g_2 N_2}{g_1 N_1} \right). \quad (13.25)$$

Експериментально визначають площу під спектральною лінією поглинання, із якої за допомогою (13.25) можна знайти коефіцієнт Ейнштейна, якщо  $N_1 > N_2$

$$B_{1,2} \cong \frac{c}{N_1 \hbar \omega_{1,2}} \int \mu(\nu) d\nu \quad \text{коефіцієнт вбирання світла. } \mathbf{r}_{if} = \int \Psi_i^{0*} \mathbf{r} \Psi_f^0 d\mathbf{v} \text{ - матр. Елем. переходу.} \quad (13.25^*)$$

або силу осцилятора системи, використовуючи для цього (13.21).

Аналіз (13.25) показує, що є два випадки: малих і великих збуджень. При малих збудженнях, коли  $N_2 / N_1 \sim \exp\{-\hbar \omega_{1,2} / k_B T\} < 1$ , то  $T > 0$ ,  $\mu > 0$  і відбувається ослаблення інтенсивності світла при проходженні його у речовині.

**При великих рівнях збудження** - великих  $\rho(\nu)$ , коли  $N_2 > N_1$ , порушується термодинамічна рівновага й **виникає стан інверсної населеності**. Цей випадок умовно в літературі називається *випадком від'ємних температур*, бо стан  $(N_2 / N_1) > 1$  має місце тільки формально при  $T < 0$ . При « $T < 0$ », коефіцієнт поглинання світла стає негативним ( $\mu < 0$ ) і замість вбирання відбувається *підсилення світла*

$$I/I_0 = \exp\{|\mu|x\} > 0. \quad (13.26)$$

Явище підсилення світла в речовині, що знаходиться в стані інверсної населеності, знайшло широке застосування при побудові лазерів (розділ 13.7)

Може ще це: Коефіцієнти Ейнштейна характеризують даний електронний перехід. Вони визначають імовірності переходів, хоча і відрізняються від безрозмірних математичних ймовірностей, бо  $A_{2,1}$  і  $B_{1,2} \cdot \rho(\nu)$  - імовірності переходів за одиницю часу і тому мають розмірності  $[c^{-1}]$  і  $[cm^{-3} \cdot erg^{-1} \cdot c^{-2}]$  відповідно. Ці коефіцієнти зв'язані між собою, бо у стані рівноваги має місце співвідношення:

$$Z_{1,2}^A = Z_{2,1}^R + Z_{2,1}^S. \quad (13.4)$$

Для встановлення зв'язку між коефіцієнтами Ейнштейна підставимо у (13.4) вирази (13.1), (13.2) і (13.3), розв'яжемо систему рівнянь відносно  $\rho(\nu)$  і порівняємо з формулою Планка для спектральної густини випромінювання абсолютно чорного тіла:

$$\rho(\nu) = (A_{2,1}/B_{2,1}) / [(B_{1,2}N_1/B_{2,1}N_2) - 1] = (2\hbar\omega^3/\pi c^3) (\exp\{\hbar\omega_{2,1}/k_B T\} - 1)^{-1}.$$

З урахуванням, що за Больцманом  $N_1/N_2 = (g_1/g_2) \exp\{\hbar\omega_{1,2}/k_B T\}$ , остаточно отримуємо:

$$\frac{B_{1,2}}{B_{2,1}} = \frac{g_2}{g_1} \quad (13.5)$$

$$\frac{A_{2,1}}{B_{2,1}} = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3}, \quad (13.6)$$

де  $g_2$  і  $g_1$  - статистичні ваги (ступінь виродження) рівнів  $E_2$  і  $E_1$ . Із співвідношення (13.6) видно, що інтенсивність спонтанних переходів пропорційна кубу частоти, тому при дуже низьких частотах основну роль гратимуть вимушені переходи.

#### 4. . Чим відрізняються елементи 3 групи періодичної системи головної і побічної підгрупи.

Елементи однієї підгрупи мають подібні властивості, але у залежності від того, у якій підгрупі вони знаходяться по різному змінюють свої властивості при збільшенні атомного номера  $Z$ . Так у  $a$ -підгрупі збільшення  $Z$  супроводжується збільшенням хімічної активності елементів, тоді як у  $b$ -підгрупі - навпаки зменшенням

Розгляд заповнення електронних оболонок показує, що він відбувається дуже закономірно. В кожній підгрупі періодичної системи знаходяться елементи з однаковою кількістю електронів на зовнішній оболонці. Вони мають однаковий стан і подібні властивості, що, наприклад, ілюструє таблиця.

Таблиця 14.10. Електронні конфігурації у підгрупах									
	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	
2	<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be	<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne	1s <sup>1</sup>
3	<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg	<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
4	<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	-	-	-	-	-	-	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr	3d <sup>10</sup>
5	<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	-	-	-	-	-	-	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>51</sup> In	<sup>52</sup> Sn	<sup>53</sup> Sb	<sup>54</sup> Te	<sup>55</sup> I	<sup>54</sup> Xe	3d <sup>10</sup>
6	<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	-	-	-	-	-	-	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
7	<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra							6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	

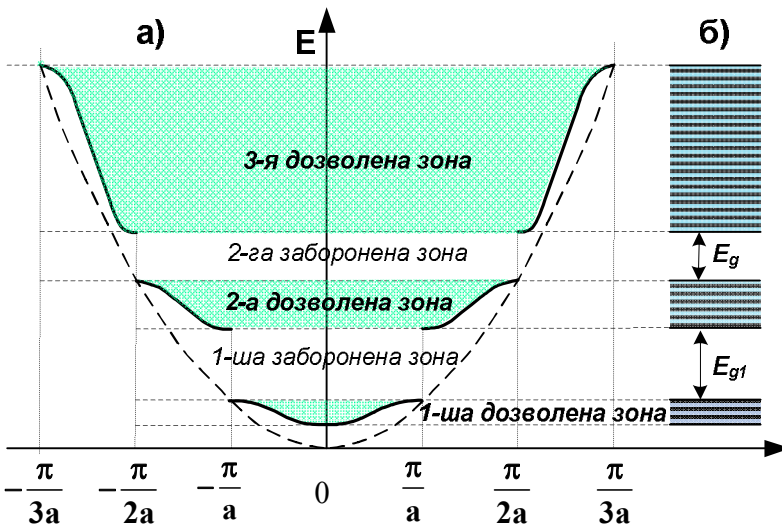
Так до третьої групи головної підгрупи належать *B, Al, Ga, In, Tl*. Вони мають заповнену  $np^6$  оболонку й два електрони на периферійній  $ns^2$  оболонці і один на  $np^1$ . Вони подібні за своїми хімічними та спектральними властивостями: трьохвалентні хімічні зв'язки, дублетні терми  $^2P_{1/2}$  тощо.

У елементів побічної підгрупи більш глибокій оболонці  $nd$  є тільки один електрон. Це елементи *Sc, Y, La, Ac*, див таблицю.

	<b>елемент</b>	<b>Ел. конфігурація</b>	<b>Основний стан</b>
<b>4</b>	$_{21}\text{Sc}$	$\text{Ar}^+ 3d^1 4s^2$	$^2D_{3/2}$
<b>5</b>	$_{39}\text{Y}$	$\text{Kr}^+ 4d^1 5s^2$	$^2D_{3/2}$
<b>6</b>	$_{57}\text{La}$	$\text{Xe}^+ 5d^1 6s^2$	$^2D_{3/2}$
<b>7</b>	$_{89}\text{Ac}$	$\text{Rn}^+ 6d^1 7s^2$	$^2D_{3/2}$

До елементів 3 побічної підгрупи належать *лантаніди і актиніди*. Електрону, починаючи з  $Z=58$ , енергетично вигідніше займати незаповнену  $4f$  оболонку, на якій може розміститись 14 електронів. Таким чином, утворюються елементи, що отримали назву *лантанідів*. З  $Z = 89$  починає заповнюватись  $6d^1$  оболонка (*Ac*), а з торію ( $Z = 90$ ), іде заповнення  $5f$  оболонки, і утворюється група з 14 елементів, що отримала назву *актинідів* ( $Z = 90 - 103$ ).

### 3. Приклади дослідів, зонна структура твердого тіла.



На рис. 20.4 наведена дисперсійна залежність  $E(\vec{k})$ , отримана в цій моделі. В її точках  $\vec{k} = \pm n\pi/a$ , де  $n$  - цілі числа, виникає розрив енергії, що вказує на появу заборонених зон.

Цей факт свідчить, як буде показано в наступному розділі, що розриви залежності  $E(\vec{k})$  в точках  $\vec{k} = \pm n\pi/a$ , внаслідок чого з'являються зони, зв'язані із хвильовими властивостями електронів. За цих умов відбувається відбиття квазічастинкових - електронних хвиль через дифракцію на періодичній структурі потенціального бар'єра. Ширини заборонених зон ( $E_g$ ) зменшуються, а дозволених збільшуються для зон із більшими  $E$  і  $\vec{k}$  відповідно. У межах дозвленої зони дисперсійна крива  $E(\vec{k})$  неперервна, але вона відрізняється від дисперсійної кривої  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  вільного електрона. При збільшенні висоти бар'єрів ( $U_0$ ) ширини дозволених зон зменшуються, і їх сукупність збігається із дискретними енергетичними рівнями для окремих потенціальних ям.

Розриви енергетичного спектра, що призводить до утворення заборонених зон, мають місце при умові

$$k_{\text{гр}} = n \frac{\pi}{a}, \quad (20.21)$$

де  $n$  - ціле число. Підставимо у (20.21) значення  $k$  через довжину хвилі де Бройля  $\lambda$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ). Тоді умова розриву зон стає подібною до формули Вульфа - Бреґґа для одновимірної ґратки ( $2a \cdot \sin \theta = n\lambda$  при  $\theta = \pi/2$  має вигляд  $2a = n\lambda$ )

$$2a = n\lambda. \quad (20.22)$$

Отже, розрив зон виникає, коли замість біжучої електронної хвилі виникає стояча хвиля внаслідок дифракції Бреґґа на періодичній структурі кристалу. Електрон із хвильовим вектором  $k = \pm n\pi/a$  знаходиться значний час біля атомних залишків або знаходиться в просторі між ними. *Області значень хвильових векторів квазічастинок-електронів (рис.20.5.а), у межах яких енергія електрона змінюється майже неперервно, а на її границях відбувається розрив, називаються*

Крім розширеної схеми зон (рис.20.4) використовують схему приведених зон. Виявляється, що хвильова функція (20.18) і функція Блоха (20.12) періодично змінюються з періодом  $k = k' + n(2\pi/a)$ . Ця обставина дозволяє переносити ділянки дисперсійної залежності  $E(k)$  на величину  $n(2\pi/a)$  до області значень квазіімпульсу першої зони Бріллюена, тобто до області значень  $0 < |k| < \pi/a$ . Схема приведених зон наведена на рис.20.12.

$$\begin{aligned} u_1(x) &= \psi_1 \cdot e^{-ikx} = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha-k)x} \\ u_2(x) &= \psi_2 \cdot e^{-ikx} = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x} \end{aligned} \quad (20.18) \quad \psi(\vec{r}) = \exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\} \quad (20.12)$$

## Білет 49

**1.Ефект Комптона.Інтенсивність розсіяних частинок.Від чого залежить довжина розсіювання.**

// Ефект Комптона – (раздел 5.1.4 стр. 93). В білеті те, що в лекціях, але урізано.

**2.Основні результати дослідів Резерфорда.**

// Досліди Резерфорда з розсіяння  $\alpha$ -частинок – (раздел 3.1. стр. 47). Те, що в лекціях, урізано, нормально.

**3. Що означає комутатор двох фізичних величин не = 0.**

// Хто вчив кванти – все буде нормально©. Описано майже так само, як у Висоцького, стр. 64-69.

**4.Чому в 3 періоді таб. Менделєєва елементів 8, а не 18**

// Норм. Находкин

**5.Ефект Холла**

// Норм.



### Ефект Комптона

Фотон - квант електромагнітної енергії з енергією  $h\nu$ , що має певну масу  $mc^2$  і імпульс  $p$ , бо між енергією  $E$  і імпульсом існує зв'язок,  $E^2 = c^2 p^2 + (m_0 c^2)^2$ , де  $c$  – швидкість світла,  $m_0$  – маса спокою частинки, яка для фотона дорівнює нулеві ( $m_{0f}=0$ ). Тоді

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

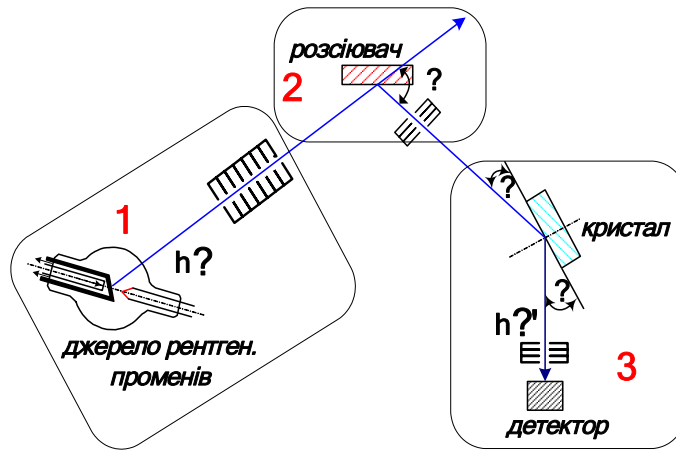


Рис.5.3. Схема апаратури для спостереження ефекту Комптона: **1** - джерел рентгенівських променів, **2** - розсіювач і діафрагми, що виділяють розсіяні промені під кутом  $\varphi$ , **3** - система для спектрального аналізу й детектування розсіяних рентгенівських променів.

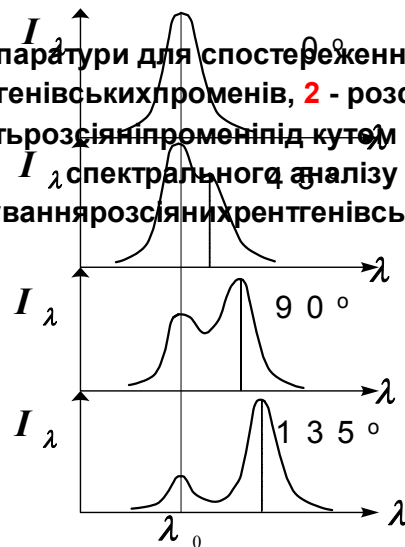


Рис.5.4. Спектральний розподіл розсіяних рентгенівських променів при різних кутах розсіяння  $\varphi$ .

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

Джерелом рентгенівських променів був молібденовий антикатод<sup>10</sup> рентгенівської трубки. Вузкий рентгенівський промінь формувався діафрагмами. Промінь з енергією квантів  $h\nu$  крізь діафрагми надходив до поверхні речовини-розсіювача. Після розсіювання під кутом  $\varphi$  рентгенівські промені надходили до системи збору, аналізу й детектування. Спектральний розподіл розсіяних рентгенівських променів вимірювався за допомогою їх дифракції на грані кристалевої ґратки. Зв'язок між довжиною хвилі рентгенівських променів  $\lambda$  або частотою  $\nu$  і кутом ковзання до поверхні грані кристалла  $\theta$  встановлювався за допомогою формули Вульфа - Бреґга

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

де  $d$ -відстань між сітковими площинами в кристалі, яка залежить від типу кристала та його грані,  $\lambda$  - довжина хвилі,  $\theta$  - кут ковзання до площини грані кристаллу (§5.3.2). Вивчався спектральний розподіл інтенсивності розсіяних рентгенівських променів в залежності від довжин хвиль падаючих променів, матеріалу, що розсіює, і кута розсіяння  $\varphi$ .

Цими дослідями Комптон відкрив нове фізичне явище – **розсіяння рентгенівських променів зі збільшенням їх довжини хвилі**. Розсіяні рентгенівські промені мають більші довжини хвиль ( $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda > \lambda_0$ ), ніж ті, що падають ( $\lambda_0$ ). Це явище було назване **ефектом Комптона**. У дослідях були **встановлені такі факти**:

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

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

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

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

<sup>10</sup>Антикатод - анод рентгенівської трубки, на який подається, напруга, що прискорює електрони. Вони входять в його речовину, гальмуються і випромінюють гальмівний неперервний спектр рентгенівських променів.

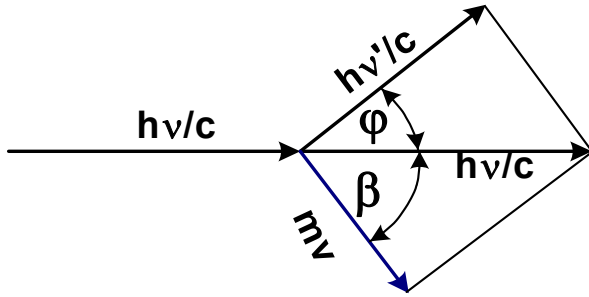


Рис.5.7. Схема складання імпульсів в ефекті Комптона.

Комбінуючи формули (5.6) і (5.7), знаходимо

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

Скориставшись тим, що

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

Зробимо деякі перетворення в (5.8).

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

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

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

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

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

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

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

Тут  $\Lambda$  - універсальна стала, яка називається комптонівською довжиною електрона. Вона чисельно дорівнює

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

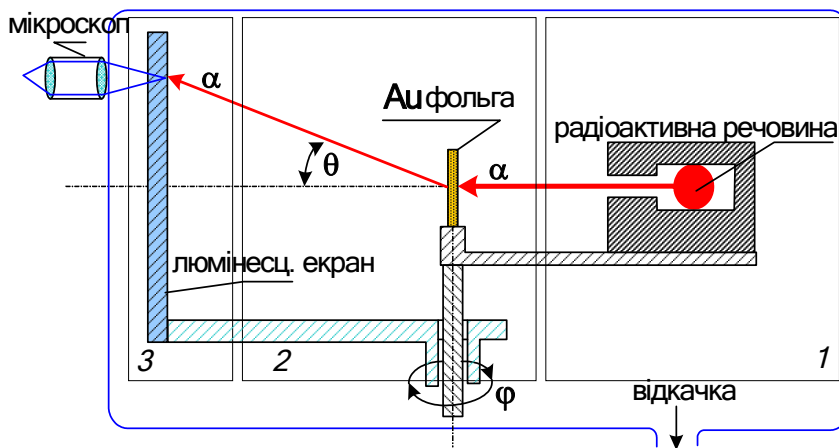
Зрозуміти якісно, чому ефект Комптона спостерігається при значних енергіях рентгенівських квантів, тому що, по-перше, при збільшенні  $h\nu$  зменшується довжина хвилі рентгенівських променів і стає легше вимірювати малі зсуви  $\Delta\lambda$ , коли вони наближаються до  $\lambda_0$ , по-друге, при енергіях квантів значно більших, ніж енергія зв'язку електронів в атомі, можна знехтувати зв'язком і наближено вважати вільним електрон, що розсіює, по-третє, ефект Комптона спостерігається тоді, коли довжина хвилі стає значно меншою розміру атома, тобто, коли виконується умова  $r/\lambda > 1$ .

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

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

## 2. Основні результати дослідів Резерфорда.

Для знаходження розмірів ядра **Ернест Резерфорд** у 1911 році, разом **Гансом Гейгером**<sup>11</sup> і **Ернестом Марсденом**<sup>12</sup> вирішили використати для цього розсіювання  $\alpha$ -частинок.



$\alpha$ -частинки це двічі іонізовані атоми гелію ( $\text{He}^{++}$ ), що мають заряд  $q = +2e = 2 \times 4,803 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$  і масу  $M_\alpha = 4m_p = 4m_{\text{H}^1} = 4 \times 1836,1525 \times m_0 = 4 \times 1836,1525 \times 9,1095 \times 10^{-28} e = 6,69 \times 10^{-24} e$ , більшу за масу електрона ( $M_\alpha > m_0$ ).

Резерфорд розглядав таку **модель розсіювання**:

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

Таким чином, з дослідів Резерфорда можна зробити такі висновки :

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

Наступні досліді з пружного розсіювання швидких електронів з енергіями 500 MeV показали, що ці оцінки розміру атомних ядер були вірогідними. З'ясувалось, що  $r_{\text{ядра}} = (1,2 \div 1,3) \times 10^{-13} \times A^{1/3} \text{ см}$ , де  $A$

<sup>11</sup>Ганс Гейгер (1882-1949) - німецький фізик, асистент Е. Резерфорда, винахідник першого лічильника елементарних частинок.

<sup>12</sup>Ернест Марсден - англійський фізик, асистент Е. Резерфорда.

- масове число, а густина заряду в центрі ядра стала і швидко зменшується до нуля на його периферії.

- **По-третє**, застосування формули Резерфорда для обробки експериментальних даних з пружного розсіяння  $\alpha$ -частинок атомними ядрами **дозволило визначити величину  $Z$** . Виявилось, що  $Z$  збігається з атомним номером елемента в періодичній таблиці елементів Д.І. Менделєєва. Оскільки атом нейтральний, то **атомний номер  $Z$  визначає також число електронів в атомі**.

### 3. Що означає комутатор двох фізичних величин не = 0.

Оператори фізичних величин повинні задовольняти двом умовам:

по-перше, лінійності, бо їх власні функції задовольняють принципу суперпозиції

по-друге, самоспряженості  $\left( \int \psi^* \hat{f} \psi dv = \int (\psi \hat{f})^* \psi dv \right)$ , бо їх середні значення – це дійсні спостережувальні фізичні величини. Такі оператори називаються **ермітовими операторами**.

Таким чином, у **квантовій механіці зв'язок між числовими значеннями фізичних величин замінюється операторним зв'язком цих величин**. При цьому визначаються власні значення й власні функції відповідних операторів. Рецепт побудови оператора фізичної величини  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z, t)$  полягає в тому. Що для операторів координат вибирають координати, а для імпульсів згідно (7.45)  $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ . Наприклад, величина  $E$  це можливе значення енергії частинки в силовому полі  $U(r)$ , яке вимірюється з імовірністю, що визначатиметься квадратом модуля відповідної власної хвильової функції  $|\psi^* \psi|$ . Сукупність власних значень оператора дасть спектр допустимих значень фізичної величини цього оператора. Коли оператори фізичних величин комутують, тобто виконується співвідношення

$$(\widehat{AB} - \widehat{BA})\Psi = 0, \quad (7.50)$$

то можливе одночасне вимірювання фізичних величин цих операторів. Якщо ці оператори не комутують, тобто

$$(\widehat{AB} - \widehat{BA})\psi \neq 0, \quad (7.51)$$

то не можливо одночасно вимірювати відповідні фізичні величини з довільним ступенем точності. Зокрема, оператори **імпульсу й координати не комутують, у чому просто впевнитись на прикладі плоскої хвилі де Бройля:**

$$\left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} x + x i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi = -i\hbar \psi - i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \psi + i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \psi = -i\hbar \psi$$

**Не комутують й інші оператори, наприклад, оператори енергії й часу (t) тощо. Не комутативність операторів є проявом співвідношень невизначеності.**

### 4. Чому в 3 періоді таб. Менделєєва елементів 8, а не 18

**Третій період** починається з лужного металу натрію, в якому 11-й електрон починає заповнювати 3-й період, тобто М-шар із головним квантовим числом  $n=3$ . На трьох 3s, 3p і 3d оболонках цього шару може бути розміщено 18 електронів, бо найбільша кількість можливих станів цього шару є  $2n^2=2 \times 3^2=18$ . Проте **третій період включає, як це видно з таблиці Менделєєва, лише 8 елементів**. Тут уперше зустрічається **розбіжність між експериментом і моделлю атома**. Основною

причиною цієї розбіжності є те, що в моделі не врахований енергетичний внесок орбітального руху електронів. Він залежить від  $L^2/2m_0r^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2/2m_0r^2$  - «відцентрової енергії електронів», де  $r$  – відстань електрона від ядра. Кулонівська й «відцентрова» енергії мають різні знаки (дивись радіальну частину рівняння Шредінґера формула (8.48)), тому внесок «відцентрової» енергії може порушити плавне зменшення енергії електронів зі збільшенням  $Z$ . Він відіграє більш важливу роль при більших зарядах ядра  $Z$ , бо при більших  $Z$  можливі стани з більшими орбітальними квантовими числами  $\ell$ . Ця обставина є причиною того, що після заповнення оболонки  $3p$  у атомі аргону  $Z=18$ , наступний 9-й електрон в атомі калію починає заповнювати оболонку  $4s$ , а не  $3d$  оболонку.

## 5.Ефект Холла

Ефект Холла - явище, при якому виникає поперечна різниця потенціалів під час розміщення провідника з постійним струмом в магнітному полі.

Безпосередній експериментальний доказ існування квазічастинок із від'ємною ефективною масою - дірок (або квазічастинок із позитивною ефективною масою, але додатнім зарядом) дає ефект Холла. В ефекті Холла вимірюється різниця потенціалів  $V_{\text{хол}}$ , що виникає в провіднику зі струмом у перпендикулярному до напрямку проходження струму магнітному полі  $\mathbf{B}$ . На рис 20.13 зображена схема для вимірювання ефекту Холла.

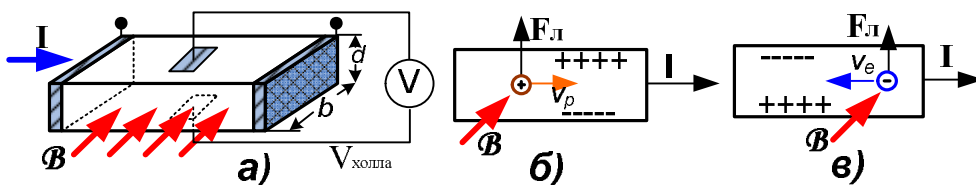


Рис.20.14. Схема вимірювання ефекту Холла (а), дія магнітного поля на дірки (б) та на електрони (в).

Нехай струм густиною  $j$ , що тече вздовж осі  $x$  провідника, створюється рухом позитивних зарядів (рис.20.11.б). Сила Лоренца  $F = evB/c$ , що виникає під дією магнітного поля  $B_y \neq 0$ , відхиляє позитивні заряди до нижньої поверхні зразка. Виникає електричне поле  $E_z \neq 0$ , що називається полем Холла, яке врівноважує дію сили Лоренца (відхиляючий вплив магнітного поля)

$$eE_z = \frac{evB}{c} = \frac{evnB}{cn} = \frac{jB}{cn}, \quad (20.34)$$

або

$$V_{\text{хол}} = \frac{jBd}{cne} = \frac{I \cdot B}{cneb} = R_{\text{хол}} \cdot I, \quad (20.35)$$

де  $I$  - струм,  $R_{\text{хол}}$  - опір Холла,  $b$  – розмір провідника в напрямку вздовж магнітного поля, а  $d$  – товщина зразка. Отже, з (20.35) бачимо: знак напруги Холла визначається за даними умовами дослідження знаком носіїв струму, а величина опору Холла дозволяє визначити концентрацію цих носіїв. Досліди показали, що є такі речовини, у яких струм створюють дірки (позитивні заряди). Якщо в проходженні струму беруть участь одночасно електрони та дірки, то ефект Холла стає більш складним, і може навіть дорівнювати нулеві за умовою, що  $n_e = n_p$ .

## Білет 50

1. Чи можна за допомогою моделі атомі Бора пояснити його магнітні властивості?
2. Який фізичний механізм відповідає за автоелектронну емісію? = оже-електронна емісія
3. У чому полягає перехід від нормального до j-j зв'язку?
4. Яку кількість елементів могли б утворити атоми, що мають електрони із квантовим числом  $n=5$ ?
5. Причини виникнення спонтанної намагнічуваності в твердих тілах?

### 1. Чи можна за допомогою моделі атомі Бора пояснити його магнітні властивості?

Можна, користуючись квантуванням Бора-Зоммерфельда (тобто виходячи з того що орбіти електронів еліптичні)

Новою рисою еліптичних орбіт є  $n$  - кратне виродження стаціонарних станів. Воно полягає в тому, що при заданому які відрізняються одна від другої значенням орбітального квантового  $n_\phi$  або величиною малої півосі еліптичної орбіти.

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

$$\mu = -\frac{e}{2m_0c} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau L_\phi dt = -\frac{e}{2m_0c} L_\phi . \quad (4.21)$$

Вираз дає надзвичайно важливе гіромагнітне співвідношення між магнітним і механічним моментами

$$\frac{\mu_\phi}{L_\phi} = -\frac{e}{2m_0c} . \quad (4.21^*)$$

Знак мінус у (4.21\*) вказує на те, що магнітний момент електрона направлений протилежно напрямку його орбітального моменту.

Енергія системи у магнітному полі буде дорівнювати:

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

Підставимо в цю формулу вираз для  $\mu$  із (4.21), тоді

$$\Delta E = \frac{e}{2m_0c} L_\phi \mathcal{H} \cos \alpha = \frac{e}{2m_0c} n_\phi \hbar \mathcal{H} \frac{n_\psi}{n_\phi} = m \mu_0 \mathcal{H} . \quad (4.25)^{13}$$

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

електрона в атомі, яку він набуває в магнітному полі (формула (4.25)). В формулі (4.25) вираз

$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_0c}$  - називається **магнетон Бора**. Чисельно він дорівнює  $0.927 \cdot 10^{-20}$  ерг/Гс.

**Магнітне квантове число  $m = n_\psi$  набуває такі значення  $m = n_\phi, n_\phi-1, n_\phi-2, \dots, -n_\phi$ , тобто має  $2n_\phi+1$  значень.**

## 2. Який фізичний механізм відповідає за автоелектронну емісію? = оже-електронна емісія

В першу чергу – тунельний ефект.

Автоелектронна емісія (холодна емісія) — випромінювання електронів з катода під дією зовнішнього електричного поля. При автоелектронній емісії електрони проникають крізь потенційний бар'єр, який існує на поверхні катода.

Згідно з квантово-механічними уявленнями, електрони, енергія яких менша за висоту потенціального бар'єру, мають певну імовірність проникнути крізь бар'єр. Ця імовірність залежить від ширини бар'єру і збільшується із збільшенням напруженості зовнішнього електричного поля на поверхні катода, бо це поле зумовлює зменшення ширини бар'єру і полегшує проникнення електронів крізь нього.

Автоелектронну емісію називають холодною, оскільки вона відбувається при будь-якій температурі і сила струму не залежить від неї. Автоелектронну емісію може спричинити електричний пробій високого вакууму. На автоелектронній емісії ґрунтується робота електронних проекторів і вакуумних випрямлячів струму з холодним катодом, вона застосовується для розрядки елементів флеш-пам'яті.

## 3. У чому полягає перехід від нормального до j-j зв'язку?

У моделі норм зв'язку спершу знаходять векторні суми обрiт та спiн моментiв окремих електронiв, отримують сумарнi моменти, пiсля чого знаходиться iх векторна сума яка дає вектор внутр. Магн моменту.

У моделі j-j зв'язку спочатку знаходять внутр. Моменти окремих електронів, а потім внутр. Мех. Момент усіх валентних електронів.

**Нормальним** називається зв'язок, коли енергії взаємодії орбітальних ( $E_{\ell-\ell}$ ) і спінових моментів ( $E_{s-s}$ ) кількості руху, в основі яких лежить електростатична квантова взаємодія, більші за енергію спін-орбітальної взаємодії ( $E_{\ell-s}$ ), магнітна взаємодія якої згідно (9.31) пропорційна квадрату сталої тонкої структури,

$$|E_{\ell-\ell}| \text{ та } |E_{s-s}| > |E_{\ell-s}|. \quad (11.1)$$

**J-J зв'язком** називається випадок, коли енергії орбітальної ( $E_{\ell-\ell}$ ) та спін-спінової ( $E_{s-s}$ ) взаємодій менші за енергію спін-орбітальної взаємодії ( $E_{\ell-s}$ )

$$|E_{\ell-\ell}| \text{ та } |E_{s-s}| < |E_{\ell-s}|. \quad (11.2)$$

Жодна із розглянутих моделей не дає точного уявлення про справжній стан, тому що завжди існує внутрішня конкуренція між різними типами взаємодій. Навіть в одному атомі різні електрони взаємодіють за різними схемами. Але для легких атомів, у яких незначна спін-орбітальна взаємодія,



нормальна (Рассел-Саундерса) модель дозволяє описувати поведінку валентних електронів. У важких атомів, здебільшого, переважає  $j$ - $j$  зв'язок, бо у них суттєво збільшується спин-орбітальна взаємодія. Взагалі векторна модель відіграє допоміжну роль **мнемонічного правила**.

#### 4. Яку кількість елементів могли б утворити атоми, що мають електрони із квантовим числом $n=5$ ?

При даному  $n$  може бути  $2n^2$  станів із різними квантовими числами  $\ell$ , бо

$$\sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} 2(2\ell + 1) = \frac{2[1 + 2(n-1) + 1]}{2} n = 2n^2 = 50$$

Електронний стан із головним квантовим числом  $n$  називається **шаром**.

З 37-го елемента починається **5-й період** періодичної системи елементів. 37 елемент утворюється при заповненні О-шару із квантовим числом  $n=5$ . Цей шар має 4 оболонки 5s, 5p, 5d, 5f, на яких можна розмістити 50 електронів.

Спочатку в 5-тому періоді починає заповнюватись 5s - оболонка, утворюючи лужний Rb ( $Z=37$ ) і лужноземельний Sr ( $Z=38$ ) елементи. Потім, як і в попередньому 4-му періоді, починає заповнювати 10 станів незаповненої 4d оболонки, утворюючи підгрупу перехідних d-металів із 10-ти елементів (I ( $Z=39$ ), Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag до Cd ( $Z=48$ )), й лише після цього будується 5p оболонка, утворюючи елементи In, Sn, Sb, Te, I, Xe ( $Z=54$ ). П'ятий період закінчується 54 елементом ксеноном. Усього п'ятий період має 18 елементів.

#### 5. Причини виникнення спонтанної намагнічуваності в твердих тілах?

Є клас твердих тіл - **ферромагнетиків**, які мають значний спонтанний магнітний момент у відсутності магнітного поля.

*Ферромагнетизм притаманний лише конденсованому стану речовини.* Сукупність вільних атомів ферромагнетиків не мають ферромагнітних властивостей. Їхні атомні магнітні моменти майже не відрізняються від магнітних моментів інших атомів. Значні спонтанні магнітні моменти одиниці об'єму конденсованих фаз ферромагнетиків свідчать, що в них існують внутрішні взаємодії, внаслідок чого виникають внутрішні поля, які спричиняють появу спонтанних магнітних моментів.

*Наявність незаповнених d оболонок і позитивного обмінного інтеграла є умовами появи ферромагнітних властивостей твердих тіл.*



**Рис. 20.23. Різновиди впорядкування спінів: 1 - ферромагнетик; 2 - антиферромагнетик; 3 - феримагнетик.**

Крім ферромагнетиків існують ще два різновиди магнетиків: *антиферромагнетики* і *феримагнетики* (рис.20.23). В антиферромагнетиках утворюються дві просторові підґратки з протилежно орієнтованими спінами. Такі кристали будуються з молекул Mn, MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тощо. При  $T=0$  дві спінові підґратки компенсують одна одну, і намагніченість стає рівною нулю. При підвищенні температури у цих кристалах з'являється спонтанна намагніченість, бо порушується взаємна компенсація двох підґраток з протилежними спінами. Найбільші зміни намагніченості відбуваються в околі температури  $T_N$ , яка називається температурою Нееля. При  $T > T_N$  енергія теплового руху стає більшою за обмінну енергію і антиферромагнетик переходить до парамагнітного стану. У цьому стані він має типову температурну залежність Кюрі – Вейса

Ферромагнетики навіть за відсутності зовнішнього магнітного поля спонтанно розбиваються *домени*<sup>14</sup> - окремі області намагнічені до насичення внаслідок паралельної орієнтації спінів під дією обмінних сил. Поява доменів це вторинний ефект, зв'язаним з переходом кристала до стану з меншою вільною енергією.

Домени з'являються внаслідок того, що при поділі кристала на два домени з протилежно орієнтованими векторами спонтанної намагніченості відбувається зменшення магнітної енергії кристала, бо частина магнітного потоку, що виходить із одного домену, замикається на інший домен.

---

<sup>14</sup> Домени в магнітних кристалах (від франц. *domine* - володіння) - області кристала з однорідною магнітною структурою.

## Оглавление

Білет 3 .....	1
Білет 4 .....	4
Білет 5 .....	15
Білет 6 .....	17
Білет 8 .....	19
Білет 9 .....	26
Білет 12 .....	32
Білет 21 .....	37
Білет 24 .....	38
Білет 25 .....	44
Білет 31 .....	53
Білет 33 .....	55
Білет 43 .....	58
Білет 46 .....	61
Білет 47 .....	64
Білет 49 .....	72
Білет 50 .....	79