

Э.А. НЕРСЕСОВ

**ОСНОВНЫЕ
ЗАКОНЫ**

**АТОМНОЙ
И ЯДЕРНОЙ
ФИЗИКИ**

Учебное пособие

**Издательство
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»**

Э.А. НЕРСЕСОВ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ АТОМНОЙ И ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

**Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов физических
специальностей вузов**



**Москва
„Высшая школа“ 1988**

ББК 22.38

Н54

УДК 539.1

Рецензенты:

кафедра теоретической физики Московского физико-технического института; проф. В. Г. Зелевинский (Новосибирский государственный университет им. Ленинского Комсомола)

Нерсесов Э. А.

Н54 Основные законы атомной и ядерной физики: Учеб. пособие для вузов. — М.: Высш. шк., 1988. — 288 с.: ил. ISBN 5—06—001249—2

Основные законы атомной и ядерной физики рассмотрены в пособии с квантовой точки зрения. Сначала изложены основы нерелятивистской квантовой механики, а затем разобраны основные закономерности и явления в физике атомов, молекул твердого тела, а также атомного ядра. Большое внимание уделено обсуждению физической интерпретации различных явлений атомной и ядерной физики.

Н 1704070000(4309000000)—239—53—88
001(01)—88

ББК 22.38
530.4

ISBN 5—06—001249—2 © Издательство «Высшая школа», 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение явлений микромира представляет собой сложную методическую задачу, так как при этом приходится не только формировать новые закономерности, но и пересматривать многие устоявшиеся положения и понятия классической физики. Кроме того, адекватное объяснение ряда явлений физики микромира требует использования аппарата квантовой механики, который, как правило, не изучают в обычных технических вузах. Замена же строгих доказательств качественными соображениями часто приводит к вульгаризации, а нередко и к ошибочным выводам.

Чтобы по возможности обойти эти трудности при отборе материала книги, автор стремился исключить все второстепенное и неактуальное, с тем чтобы сконцентрировать внимание читателя на основных законах атомной и ядерной физики, таких, как статистические особенности описания и проблема квантования физических величин, принцип Паули и законы квантовой статистики, законы взаимодействия атомов с полем излучения, закономерности поведения электронов в твердых телах и т. д. Акцентированное обращение к этим фундаментальным вопросам физики микромира, как представляется автору, необходимо и для того, чтобы читатель легче ориентировался в достижениях современной научно-технической революции.

Отличительной чертой пособия является то, что изложение основных закономерностей атомной физики ведется в нем с несколько более широким, чем это принято в существующих учебных пособиях по общей физике для вузов, привлечением элементов квантовой механики. Поскольку при этом предполагается, что читатель не знаком с математическим аппаратом квантовой механики, гл. 3 содержит, по существу, описание его основ. Полученные в ней результаты в значительной мере использованы в последующих главах, так что изложение основного материала книги ведется с квантовой точки зрения.

Разумеется, в учебном пособии по общей физике невозможно изложить все вопросы в достаточно строгой математической форме. Отдельные положения предлагается принять на веру, но такие случаи сравнительно редки и обязательно сопровождаются качественными рассуждениями, с тем чтобы у читателя не создалось впечатления, что ему не досказали что-то важное.

Настоящее пособие написано на основе лекций, которые читались автором студентам III курса МИФИ. Оно предназначено в первую очередь студентам вузов с расширенной программой по

физике. Автором использован также опыт преподавания атомной физики слушателями ФПКП при МИФИ, поэтому пособие может оказаться полезным и преподавателям, ведущим курсы общей физики в вузах.

В книге в качестве основной использована система единиц СГСЭ, как более удобная в задачах атомной физики. Формулы, записанные в этой системе, имеют ясный физический смысл, поскольку в них в явном виде присутствуют постоянные c и \hbar . Числовые оценки, однако, даны в единицах СИ.

В заключение автор выражает искреннюю признательность проф. В. Г. Зелевинскому и д-ру физ.-мат. наук В. П. Смилге за тщательное рецензирование книги, в значительной мере способствовавшее ее улучшению. Автор благодарен также проф. Л. П. Горбачеву, прочитавшему пособие в рукописи и сделавшему ряд ценных критических замечаний.

Автор

Чисто логически нельзя получить никакого знания о реальном мире — всякое знание реальности начинается с опыта и кончается им.

А. Эйнштейн

ВВЕДЕНИЕ

Физические законы устанавливаются на основе обобщения экспериментальных фактов, результатов практической деятельности людей, и эти законы выражают собой объективные закономерности, существующие в природе. Научные исследования постоянно расширяют и углубляют физическую картину мира. Такое развитие науки на современном этапе возможно лишь в результате целенаправленного *эксперимента*, т. е. наблюдения исследуемого явления в точно контролируемых условиях, позволяющих воспроизводить результаты опыта при повторении этих условий. Поэтому в своей основе физика является экспериментальной наукой, а физические теории с необходимостью вытекают из попыток дать адекватное объяснение явлениям, обнаруживаемым в наблюдениях и экспериментах.

Наиболее существенный прогресс в понимании физической картины мира происходит в двух случаях: во-первых, когда наблюдаемые экспериментально явления не получают полного и последовательного объяснения в рамках существующей теории; во-вторых, когда открывается совершенно новый класс явлений, для которых вообще нет соответствующих теоретических объяснений.

В первом случае существующие физические теории нуждаются в основательном пересмотре, а иногда и в замене новыми. Если такая замена сопровождается пересмотром основных физических представлений об устройстве мира, то говорят о революции в физике. Во втором случае открытие принципиально новых явлений сопровождается возникновением новых разделов физики.

Прекрасной иллюстрацией к сказанному служит история становления и развития физики микромира на рубеже XIX и XX вв. Классическая физика конца XIX в. в окружающем нас мире различала две принципиально непохожие категории объектов: *вещество* и *излучение*. Вещество понималось как система частиц, поведение которых подчинялось законам механики И. Ньютона. Характерным для вещества было *корпускулярное* движение с локализацией объекта в пространстве и существованием определенной траектории его движения. Под излучением понималось электромагнитное излучение, подчиняющееся законам электромагнитной теории света Д. Максвелла. Было принято, что в от-

лично от вещества излучение не допускает описания в терминах корпускул, а должно рассматриваться как *волновой процесс*, приводящий к таким явлениям, как *интерференция* и *дифракция*.

Прямых наблюдений атомных и субатомных частиц не было, но молекулярная гипотеза строения вещества была общепризнана, поскольку основанные на ней статистическая кинетическая теория газов и статическая термодинамика давали прекрасные результаты. Открытие Дж. Дж. Томсоном в 1897 г. электрона привело к пересмотру представлений о строении атома, считавшегося неделимым. Новая глава физики была начата после обнаружения естественной радиоактивности вещества А. Беккерелем (1896).

Здание классической физики казалось прочно и надежно выстроенным, и основные усилия физиков конца XIX в. были направлены на уточнение законов взаимодействия корпускул между собой и электромагнитным излучением. Однако конец XIX и начало XX в. прошли под знаком важнейших открытий, поставивших неразрешимые проблемы перед классической физикой. Итогом физических исследований тех лет явилось понимание исключительных особенностей в поведении микрообъектов (электронов, атомов, молекул и т. д.). Это привело с необходимостью к пересмотру сложившихся представлений о пространстве и времени, об истинном строении вещества и формулированию новых понятий и принципов, чуждых существу классической физики.

Начало XX в. ознаменовалось рождением двух высочайших вершин физической мысли: **специальной теории относительности** (1905) и **общей теории относительности** (1915) А. Эйнштейна, а также **квантовой механики** (1926).

Процесс становления и развития квантовой механики оказался достаточно сложным и длительным, а рождение ее первого основополагающего принципа — **принципа квантования физических величин** — следует отнести к работам М. Планка (1900). Как известно, Планку для вывода формулы, описывающей закон распределения энергии в равновесном спектре излучения абсолютно черного тела, пришлось высказать гипотезу, коренным образом противоречащую всей системе представлений классической физики о взаимодействии излучения с веществом. Существо этой гипотезы сводилось к следующему: атом или молекула вещества, взаимодействующие со световой волной частоты ω , могут поглотить или испустить не произвольную порцию энергии, а только целое число элементарных порций $\hbar\omega$. Постоянная пропорциональности \hbar впоследствии получила название *постоянной Планка*. Ее экспериментально определенное значение составило $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с = $0,659 \cdot 10^{-15}$ эВ \cdot с.

Дальнейшее развитие идеи квантования было дано Эйнштейном (1905), который, не ограничившись постулатом Планка о квантовом характере процессов излучения и поглощения света атомными системами, предложил считать, что квантовые свой-

ства объективно присущи свету вообще. В соответствии с гипотезой Эйнштейна следует рассматривать свет не как волну, а как поток квантов (*фотонов*), каждый из которых обладает энергией $\epsilon = \hbar\omega$ и импульсом $p = \hbar\omega/c$. В гносеологическом плане эта гипотеза снимала представление классической физики о принципиальном различии между веществом и излучением и утверждала второй основополагающий принцип физики микромира — **принцип корпускулярно-волнового дуализма**. Отсюда, в частности, следует, что постоянная Планка \hbar связана как с принципом квантования, так и с идеей корпускулярно-волнового дуализма, осуществляя органическую связь между корпускулярным и волновым описаниями движения микрочастиц. Этот факт с несомненностью указывает на внутреннее единство двух фундаментальных принципов физики микромира.

В 1913 г. Н. Бор, применив идею квантования энергии к ядерной модели атома Э. Резерфорда, сформулировал **квантовые постулаты**, характеризующие особенности движения электронов в атоме. Основной руководящей идеей Бора была идея о неприменимости законов классической электродинамики для описания поведения микрочастиц в явлениях внутриатомного масштаба. «Что касается законов движения электронов, то представляется необходимым ввести в эти законы чуждую классической электродинамике величину, а именно постоянную Планка», — писал Бор во введении к своей работе «О строении атомов и молекул» в 1913 г. Теория Бора, получившая впоследствии название «старой квантовой теории», явилась крупным достижением в развитии теории строения атома. Она, с одной стороны, отчетливо показала неприменимость классических представлений к внутриатомным явлениям, а с другой — указала на главную особенность физики микромира — характерную дискретность физических величин, связанную с существованием элементарного кванта действия (постоянной Планка).

Однако со временем после несомненных успехов в объяснении рентгеновских спектров, спектров щелочных металлов, тонкой структуры спектра атома водорода, эффекта Штарка и Зеемана стала явной ограниченность теории Бора. Те модели, которые приходилось строить в рамках этой теории для объяснения экспериментальных данных, становились все более вычурными и искусственными. Открытие и развитие новых квантовых принципов прошло ряд сложных этапов и наконец к 1926 г., к моменту создания квантовой механики, была построена последовательная и непротиворечивая теория микромира. Последующие годы с полным основанием можно считать триумфом квантовой механики, достигшей значительных успехов как в физике атомов и ядер вещества, так и в физике элементарных частиц высоких энергий.

Глава 1

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ

§ 1.1. Эффект Комптона

Хорошо известно, что существует широкий класс явлений, в которых электромагнитное излучение взаимодействует с заряженными частицами. Мы рассмотрим одно из этих явлений, получившее название *эффекта Комптона*, поскольку в нем особенно ярко демонстрируются недостаточность волновой теории и корпускулярные свойства света. В 1923 г. американский физик А. Комптон, исследуя рассеяние рентгеновского излучения различными веществами, обнаружил, что в нем наряду с излучением первоначальной длины волны λ содержится также излучение с большей длиной λ' .

Разность $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$, получившая название *комптоновского сдвига*, оказалась зависящей только от угла Θ между направлениями рассеянного и первичного лучей. Сдвиг $\Delta\lambda$ от длины волны λ и от природы рассеивателя не зависит и определяется формулой

$$\Delta\lambda = \lambda_c (1 - \cos \Theta), \quad (1.1.1)$$

где измеренное экспериментальное значение постоянной λ_c оказалось равным $2,43 \cdot 10^{-2}$ нм.

Из того факта, что $\Delta\lambda$ не зависит от природы рассеивающего вещества, с несомненностью следует, что рассеяние лучей происходит не на атомах, а на электронах мишени. С точки зрения классического волнового описания механизм рассеяния состоит в следующем: электрическое поле падающей волны с частотой ω «раскачивает» электроны в мишени с той же самой частотой. При этом электроны излучают, подобно элементарному диполю, вторичные волны с той же самой частотой симметрично относительно плоскости, нормальной к направлению первичного излучения. Таким образом, в классической волновой картине рассеянное излучение независимо от угла рассеяния должно обладать одной и той же частотой — частотой ω падающей волны. Этот результат противоречит эксперименту, что говорит о недостаточности волнового описания рассеяния света очень коротких длин волн на веществе.

Комптон интерпретировал свои экспериментальные результаты, постулировав, что падающее на мишень рентгеновское излучение должно описываться не как волна с частотой ω , а как поток квантов, каждый с энергией $\epsilon = \hbar\omega$. Процесс рассеяния в этой модели представляет собой упругое столкновение фотона со свободным покоящимся электроном вещества. Налетающий фотон передает при столкновении часть своей энергии электрону, поэтому рассеянный квант обладает меньшей энергией ϵ' , а следовательно, рассеянное излучение — меньшей частотой $\omega' = \epsilon'/\hbar$.

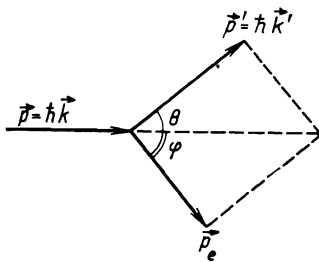


Рис. 1.1

Изложим аргументы в пользу модели свободного и покоящегося до рассеяния электрона мишени. Справедливость этих предположений следует из того, что энергия рентгеновского кванта (десятки килоэлектрон-вольт) на несколько порядков превосходит энергию связи электрона в атоме. Условие, при выполнении которого электрон может считаться покоящимся и свободным, достаточно очевидно: энергия, переданная электрону в акте рассеяния, должна значительно превосходить как его кинетическую энергию, так и энергию связи в атоме. Наиболее слабо связанные электроны внешних оболочек атомов (кинетическая энергия и энергия связи порядка нескольких электрон-вольт) заведомо удовлетворяют этому условию.

Импульсы фотона до и после рассеяния составляют соответственно

$$p = \epsilon/c = \hbar\omega/c = \hbar k \quad \text{и} \quad p' = \epsilon'/c = \hbar\omega'/c = \hbar k', \quad (1.1.2)$$

где ω , ω' и k , k' — соответственно частоты и волновые числа падающей и рассеянной волн. Поскольку фотон летит в направлении распространения электромагнитной волны, направление его импульса \mathbf{p} совпадает с \mathbf{k} . Следовательно, соотношения (1.1.2) можно представить в векторной форме:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad \text{и} \quad \mathbf{p}' = \hbar\mathbf{k}'. \quad (1.1.3)$$

На рис. 1.1 изображена диаграмма импульсов для упругого столкновения фотона со свободным покоящимся до столкновения электроном. Здесь \mathbf{p} — импульс налетающего фотона; \mathbf{p}' — импульс фотона, рассеянного под углом Θ ; φ и \mathbf{p}_e — угол вылета и импульс электрона отдачи.

До столкновения импульс электрона равен нулю, а его энергия равна $m_e c^2$, где m_e — инвариантная масса электрона («масса покоя» частицы). После столкновения электрон приобретает импульс \mathbf{p}_e и энергию $E_e := (\mathbf{p}_e^2 c^2 + m_e^2 c^4)^{1/2}$ (так как в общем случае

скорость электрона отдачи значительна, мы используем релятивистские формулы).

Из законов сохранения энергии и импульса системы следуют два равенства:

$$\hbar\omega + m_e c^2 = \hbar\omega' + c(p_e^2 + m_e^2 c^2)^{1/2}, \quad (1.1.4)$$

$$\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}_e + \hbar\mathbf{k}'. \quad (1.1.5)$$

Разделим обе части равенства (1.1.4) на c и перегруппируем члены:

$$(p_e^2 + m_e^2 c^2)^{1/2} = \hbar(k - k') + m_e c.$$

Возведение этой формулы в квадрат даст

$$p_e^2 = \hbar^2(k^2 + k'^2 - 2kk') + 2\hbar m_e c(k - k'). \quad (1.1.6)$$

В равенстве (1.1.5) перенесем налево слагаемое $\hbar\mathbf{k}'$ и возведем в квадрат обе части получившегося при этом уравнения:

$$p_e^2 = \hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 = \hbar^2(k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \Theta), \quad (1.1.7)$$

где Θ — угол между \mathbf{k} и \mathbf{k}' . Из сравнения (1.1.6) и (1.1.7) получим

$$m_e c(k - k') = \hbar k k' (1 - \cos \Theta).$$

Умножим обе части этого равенства на 2π и разделим на $m_e c k k'$. В итоге найдем, что

$$\frac{2\pi}{k'} - \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{m_e c} (1 - \cos \Theta). \quad (1.1.8)$$

Если теперь учесть, что $2\pi/k = \lambda$, из (1.1.8) последует формула

$$\Delta\lambda = \lambda_C (1 - \cos \Theta), \quad (1.1.9)$$

где величину

$$\lambda_C = 2\pi\hbar/(m_e c) \quad (1.1.10)$$

называют *комптоновской длиной волны* той частицы, масса m которой фигурирует в формуле. В рассматриваемом нами явлении λ_C — комптоновская длина волны электрона: $m = m_e$. Подстановка в определении (1.1.10) числовых значений \hbar , m_e и c дает для электрона значение $\lambda_C = 2,43 \cdot 10^{-2}$ нм, совпадающее с экспериментальным.

Таким образом, в рамках корпускулярного описания электромагнитного излучения мы получили одну из основных закономерностей эффекта Комптона, выражаемую формулой (1.1.1). Обратим внимание на то, что в пределе $\hbar \rightarrow 0$ комптоновская длина волны λ_C частицы, а следовательно, и комптоновский сдвиг $\Delta\lambda$ обращаются в нуль, что совпадает с выводом классической теории. Такое совпадение не случайно и в дальнейшем нам не

раз придется столкнуться с формальным переходом результатов квантовой механики в результаты классической при $\hbar \rightarrow 0$. Отсюда следует важный вывод о том, что наличие в некотором выражении постоянной Планка является характерным признаком его «квантово-механической природы». Так, в частности, *эффект Комптона представляет собой сугубо квантовое явление*.

За открытие и объяснение эффекта А. Комптон был удостоен Нобелевской премии по физике в 1927 г.

Числовой пример. Пусть падающее излучение имеет длину волны $\lambda = 0,5$ мкм (оптический диапазон). Положив для определенности $\theta = \pi$ в формуле (1.1.9), получим $\Delta\lambda/\lambda \approx 1 \cdot 10^{-4}$. Это очень малый относительный сдвиг, который с трудом поддается измерению. Если же в эксперименте использовать рентгеновское излучение с длиной волны $\lambda = 0,5$ нм (в классическом опыте Комптона использовалась интенсивная узкая K_{α} -линия так называемого *характеристического спектра молибдена* с $\lambda = 0,071$ нм), относительный сдвиг длины волны рассеянного излучения составит уже $\Delta\lambda/\lambda \approx 1 \cdot 10^{-1}$ и его легко измерить экспериментально.

Подводя общий итог, отметим, что, как показывает эксперимент, *чем больше частота излучения ω (чем короче длина волны λ) и чем меньше его интенсивность, тем ярче проявляются явления, в которых электромагнитное излучение ведет себя не как волна, а как поток квантов с энергией $\epsilon = \hbar\omega$ и импульсом $p = \hbar\omega/c = \hbar k$* .

§ 1.2. Гипотеза де Бройля. Волновые свойства вещества

Из курса оптики известно, что целый ряд оптических явлений удается последовательно описать с волновой точки зрения; примерами служат хорошо известные явления интерференции и дифракции света. С другой стороны (сошлемся на рассмотренный в предыдущем параграфе эффект Комптона), свет столь же явно демонстрирует свою корпускулярную природу. Этот дуализм «волна — частица» надо рассматривать как экспериментальный факт, и поэтому последовательная теория света должна быть корпускулярно-волновой. Разумеется, в каких-то предельных случаях могут оказаться достаточными только волновое или только корпускулярное описание.

Оказывается, и при этом мы вновь сошлемся на эксперимент, что и частицы вещества с ненулевой массой (к ним относятся, например, электроны, протоны, нейтроны, атомы, молекулы и т. д.) также обнаруживают волновые свойства, так что между ними и фотонами нет принципиального различия.

В этом пункте при переходе от макро- к микрообъектам возникает известная трудность в понимании существа физических явлений. Действительно, на уровне макроявлений корпускулярное и волновое описание четко разграничены. На уровне микроявлений эта граница в значительной степени размывается и движение микрообъекта становится одновременно и волновым, и корпускулярным. Иными словами, более адекватной действительности становится ситуация, при которой микрообъект в ка-

кой-то мере похож на корпускулу, в какой-то мере — на волну, причем эта мера зависит от физических условий наблюдения микрообъекта.

Последовательной теорией, учитывающей эту особенность всех микрочастиц, является квантовая теория. Но прежде чем перейти к изложению ее основных идей, необходимо установить, каким образом один и тот же физический объект в принципе может проявлять то корпускулярные, то волновые свойства и какая существует сопоставимость этих двух различных способов описания.

Вновь обратимся к оптическим явлениям. Из оптики известно, что волновая природа света наиболее ярко проявляется при огибании светом препятствий, размеры которых сравнимы с длиной волны. С другой стороны, во многих практических случаях волновые свойства света становятся несущественными и их можно не учитывать. Здесь речь идет о *геометрической* (или *лучевой*) *оптике*, работающей в предположении, что как волновые поверхности световой волны, так и поверхности разделов сред представляют собой бесконечные плоскости. В действительности же эти поверхности не являются ни безграничными, ни плоскими. Однако если указанные предпосылки выполняются хотя бы приблизительно, т. е. если линейные размеры волновых и граничных поверхностей очень велики по сравнению с длиной волны света, законы геометрической оптики являются очень хорошим приближением к действительности.

В основе геометрической оптики лежит понятие *луча* как линии, ортогональной к семейству волновых поверхностей, или поверхностей постоянной фазы. Световая энергия волны переносится вдоль лучей, и в рамках применимости геометрической оптики (пока имеет смысл говорить о световом луче) между корпускулярной и волновой картинами имеется однозначная взаимная сопоставимость: *световой луч можно рассматривать в качестве траектории фотона*.

Наиболее наглядным примером, иллюстрирующим эту связь, служит монохроматическая плоская волна, распространяющаяся в однородной прозрачной среде. Световые лучи в такой волне представляют собой систему параллельных прямых, столь же прямолинейно перемещались бы и фотоны в однородной нерассеивающей среде.

Законы геометрической оптики строго точны лишь в пределе бесконечно малой длины световой волны, когда $\lambda \rightarrow 0$. Чем существеннее реальная ситуация отличается от этого условия, тем заметнее проявляются отклонения от геометрической оптики. Так, геометрическая оптика оказывается несостоятельной в задачах о распространении света в оптически неоднородной среде с резко изменяющимся (на расстояниях порядка длины волны) показателем преломления, например при прохождении света вблизи края экрана, сквозь малые отверстия и т. д. Очевидно, что в этих

случаях линейные размеры волновых поверхностей нельзя считать бесконечно большими по сравнению с длиной волны λ . В приведенных примерах утрачивается однозначное соответствие между волновой поверхностью и направлением волновой нормали, а следовательно, теряет смысл понятие луча и направления его распространения. При этом мы приходим к классу явлений, называемых дифракцией света.

Теория дифракции, основанная на точных волновых уравнениях Максвелла, позволяет установить критерий применимости геометрической оптики. В том случае, когда оптические свойства неоднородной среды, в которой распространяется свет, остаются практически постоянными на расстояниях порядка нескольких длин волн, амплитуда волны $a(\mathbf{r})$ меняется в пространстве не очень быстро, так что неравенство

$$\left| \lambda \frac{da}{dx} \right| \ll a \quad (1.2.1)$$

имеет место для любого направления x . При выполнении этого условия поверхности постоянной фазы на достаточно малых участках могут рассматриваться как плоские.

Таким образом, в оптических явлениях установлен критерий применимости понятия луча (т. е. корпускулярной картины) и найдены правила перехода от волновых понятий к корпускулярным. Продолжая рассуждения в этом направлении, можно надеяться, что здесь же лежит переход в обратном направлении: от корпускулярных понятий классической механики к волновым представлениям квантовой механики.

Соответствующие идеи, использующие оптико-механическую аналогию, были высказаны французским физиком Л. де Бройлем в 1924 г. Де Бройль выдвинул смелую гипотезу о том, что дуализм «волна — частица» не является особенностью одних только оптических явлений, но имеет универсальную применимость во всей физике микромира. В своей книге «Революция в физике» он писал: «В оптике в течение столетия слишком пренебрегали корпускулярным способом рассмотрения по сравнению с волновым; не делалось ли в теории материи обратной ошибки? Не думали ли мы слишком много о картине «частиц» и не пренебрегали ли чрезмерно картиной волн?».

К допущению волновых свойств у материальных частиц его привели также следующие соображения. В конце 20-х годов XIX в. В. Гамильтон обратил внимание на удивительную аналогию между геометрической оптикой и классической (ньютонической) механикой. Было показано, что основные законы этих столь непохожих на первый взгляд разделов физики представимы в математически тождественной форме. В результате вместо того, чтобы рассматривать движение частицы во внешнем поле с потенциальной энергией $U(\mathbf{r})$, можно изучать распространение светового луча в оптически неоднородной среде с подобранным

соответствующим образом показателем преломления $n(\mathbf{r})$. Разумеется, эта эквивалентность описаний допускает и обратный переход.

Отмеченная аналогия распространялась Гамильтоном только на геометрическую оптику и классическую механику. Но, как уже отмечалось, геометрическая оптика является приближением более общей волновой оптики и не описывает сугубо волновых свойств света. В свою очередь, классическая механика также имеет ограниченную область применимости; она, как известно, не может объяснить существование дискретных уровней энергии в атомных системах.

Идея де Бройля заключалась в том, чтобы расширить аналогию между оптикой и механикой и волновой оптике сопоставить волновую механику, попытавшись применить последнюю к внутриатомным явлениям. «Попытка приписать электрону, и вообще всем частицам, подобно фотонам, двойственную природу, наделить их волновыми корпускулярными свойствами, связанными между собой квантом действия (постоянной Планка \hbar , — *Авт.*), — такая задача представлялась крайне необходимой и плодотворной... Необходимо создать новую механику волнового характера, которая будет относиться к старой механике как волновая оптика к геометрической оптике», — писал де Бройль в книге «Революция в физике».

За открытие волновых свойств вещества Л. де Бройль в 1929 г. был удостоен Нобелевской премии.

Обратимся теперь к формальной стороне вопроса. Пусть мы имеем микрочастицу (например, электрон) с массой m , движущуюся в вакууме с постоянной скоростью v . Пользуясь корпускулярным описанием, припишем частице энергию E и импульс \mathbf{p} в соответствии с формулами (рассмотрим общий случай релятивистской частицы)

$$E = mc^2/[1 - (v/c)^2]^{1/2}; \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v}/[1 - (v/c)^2]^{1/2}. \quad (1.2.2)$$

С другой стороны, в волновой картине мы используем понятия частоты ω и длины волны λ (или волнового числа $k = 2\pi/\lambda$). Если оба описания являются различными аспектами одного и того же физического объекта, то между ними должна быть однозначная связь. Следуя де Бройлю, перенесем на случай частиц вещества те же правила перехода от одной картины к другой, справедливые в применении к свету:

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1.2.3)$$

Соотношения (1.2.3) получили название **формул де Бройля**. Длина волны, связанная с частицей, определяется выражением

$$\lambda = 2\pi/k = 2\pi\hbar/p, \quad (1.2.4)$$

ее называют *длиной волны де Бройля*. Нетрудно сообразить по аналогии со светом, что именно эта длина волны должна фигу-

рировать в критериях применимости волновой или корпускулярной картин.

Наиболее простым типом волны в вакууме с определенной частотой ω и волновым вектором \mathbf{k} является *плоская монохроматическая волна*

$$\exp[-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})].$$

Поэтому в соответствии с формулами (1.2.3) свяжем с движением частицы волну вида

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})\right]. \quad (1.2.5)$$

Такую волну называют *волной де Бройля*. Непростой вопрос о физической природе этой волны и о толковании ее значений отложим на последующие параграфы.

Из определения (1.2.4) получим ряд полезных соотношений, связывающих длину волны де Бройля с параметрами движущейся частицы. Подставив формулу (1.2.2) для импульса частицы \mathbf{p} в (1.2.4), получим зависимость λ от скорости v частицы:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mc} \frac{[1 - (v/c)^2]^{1/2}}{v/c} = \lambda_c \frac{[1 - (v/c)^2]^{1/2}}{v/c}. \quad (1.2.6)$$

Выразив с помощью соотношения $E = [p^2c^2 + m^2c^4]^{1/2}$ импульс частицы \mathbf{p} через ее полную энергию E , найдем, что

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{[E^2 - m^2c^4]^{1/2}} = \frac{2\pi\hbar c/E}{[1 - (mc^2/E)^2]^{1/2}}. \quad (1.2.7)$$

Обозначим T кинетическую энергию частицы. Воспользовавшись определением $T = E - mc^2$, из (1.2.7) получим формулу

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{[T(T + 2mc^2)]^{1/2}} = \frac{2\pi\hbar}{(2mT)^{1/2}} \frac{1}{1 + T/(2mc^2)}, \quad (1.2.8)$$

выражающую дебройлевскую длину волны частицы через ее кинетическую энергию.

В предельном случае нерелятивистской частицы, когда отношение $T/(mc^2) \ll 1$, из (1.2.8) получим выражение для дебройлевской длины волны в нерелятивистском приближении:

$$\lambda = 2\pi\hbar/(2mT)^{1/2} = 2\pi\hbar/(mv). \quad (1.2.9)$$

Разумеется, выражение (1.2.9) можно было получить непосредственно из формулы (1.2.6) в пределе, когда отношение $v/c \rightarrow 0$.

§ 1.3. Экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля

Нам необходимо решить два вопроса. Во-первых, в какой степени гипотеза де Бройля о существовании волн материи согласуется с твердо установившимися понятиями макроскопической

физики. Во-вторых, какие именно экспериментальные методы должны быть использованы для обнаружения волновых свойств микрочастиц. При этом мы вновь прибегнем к аналогии с оптикой, заметив, что для наблюдения волн вещества необходимо создать такие условия, при которых геометрические параметры устройства прибора, взаимодействующего с частицами, окажутся сравнимыми с дебройлевской длиной волны этих частиц.

Числовой пример. Рассмотрим классическую частицу, достаточно малую с макроскопической точки зрения. Пусть масса частицы $m=10^{-6}$ кг, а ее скорость $v=10^{-2}$ м/с. В соответствии с формулой (1.2.9) дебройлевская длина волны этой частицы

$$\lambda = \frac{2\pi \cdot 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{10^{-6} \text{ кг} \cdot 10^{-2} \text{ м/с}} \approx 6,6 \cdot 10^{-26} \text{ м.}$$

Чрезвычайная малость этой величины объясняет хорошо установленный экспериментальный факт, что волны материи не наблюдают в явлениях макроскопического масштаба.

Для микрочастиц ситуация совершенно иная. Так, для нерелятивистского электрона с энергией E из (1.2.9) получим оценку

$$\lambda_e = 2\pi\hbar/p = 2\pi\hbar/(2m_e E)^{1/2} = 1,225/E^{1/2}, \quad (1.3.1)$$

где λ_e выражена в нм, а E — в эВ. При энергии электрона $E=150$ эВ его дебройлевская длина волны $\lambda_e=0,1$ нм; эта оценка дает порядок длины волны мягкого рентгеновского излучения. Отсюда следует, что для обнаружения волновых свойств электронов следует использовать те же методы, которые применяют в случае рентгеновских лучей, — дифракцию в кристаллах, имеющих характерные межатомные расстояния 0,3—0,5 нм.

Если вместо электронов использовать нейтроны (масса нейтрона $m_n \approx 1840m_e$), длину волны де Бройля нужно вычислять по формуле

$$\lambda_n = 2,86 \cdot 10^{-2}/E^{1/2}, \quad (1.3.2)$$

где также λ_n выражена в нм, а энергия E — в эВ. Из приведенного выражения следует, что в экспериментах на кристаллах можно применять только медленные нейтроны с энергией порядка 0,03 эВ (так называемые «тепловые нейтроны»). Именно такие нейтроны широко используют в настоящее время для исследования кристаллографической структуры твердых тел.

Американские физики К. Дэвиссон и Л. Джермер (1927) установили, что при отражении электронных пучков от поверхности металлов имеет место *избирательное* (или, как говорят, *селективное*) *отражение* на определенные углы.

Схема опытов Дэвиссона и Джермера представлена на рис. 1.2. Параллельный моноэнергетический пучок, получаемый с помощью электронно-лучевой трубки Tp , направляли на мишень M (в опытах использовали кристаллические никелевые пластинки). Отраженные электроны улавливались коллектором K , соединенным с гальванометром. Коллектор можно было устанавливать под любым углом относительно падающего пучка, и при этом он все время оставался в одной плоскости.

Измеряя ток отраженных электронов при различных положениях коллектора (вариации угла Θ) и различных скоростях электронов (изменение ускоряющего напряжения U на электрон-

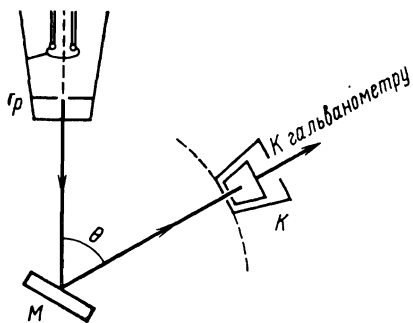


Рис. 1.2

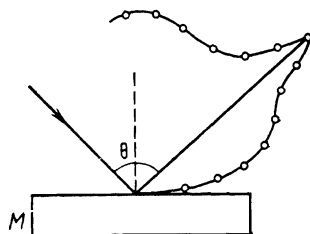


Рис. 1.3

но-лучевой трубке), можно было судить об интенсивности отражения в различных направлениях. Результат представляли в виде полярной диаграммы: на радиусах-векторах, проводимых под различными углами, соответствующими углам Θ отражения электронов от мишени M , откладывали отрезки, пропорциональные интенсивности отражения электронов под этими углами (рис. 1.3).

Нетрудно видеть, что опыт с избирательным отражением электронов от поверхности кристалла представляет собой аналогию дифракционного отражения рентгеновских лучей от кристалла по методу Брэгга (рис. 1.4, а). При отражении от кристалла рентгеновские лучи, интерферируя, образуют дифракционные максимумы в направлениях, определяемых **формулой Брэгга — Вульфа**

$$2d \sin \varphi = n\lambda, \quad (1.3.3)$$

где d — расстояние между атомными плоскостями в кристалле; λ — длина волны излучения; φ — угол скольжения падающих лучей; n — порядок максимума отраженных лучей ($n=1, 2, \dots$).

Формула (1.3.3) — рис. 1.4, б является ее иллюстрацией — лежит в основе экспериментов двух сортов: во-первых, можно направить на кристалл лучи с определенной длиной волны λ и, поворачивая кристалл, убедиться в том, что отражения происходят только при углах скольжения $\varphi_1, \varphi_2, \dots$, соответствующих значениям $n=1, 2, \dots$; во-вторых, можно, сохраняя неизменным угол φ , непрерывно менять длину волны λ и установить, что отражение возникает лишь в тех случаях, когда

$$\lambda_n = 2d \sin \varphi / n. \quad (1.3.4)$$

Экспериментальные значения брэгговских длин волн для электронов, следующие из (1.3.4), в классических опытах Дэвиссона и Джермера оказались в прекрасном согласии с теми значениями λ_e , которые получали по формуле де Бройля (1.3.1).

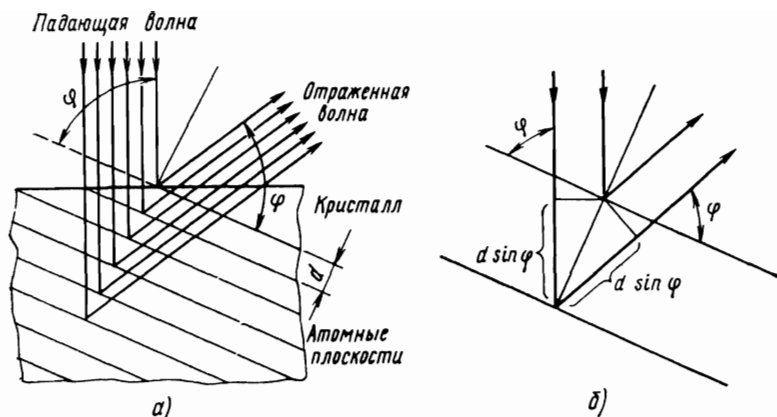


Рис. 1.4

Применяя методику, разработанную Дебаем и Шеррером для рентгеновских лучей, Г. П. Томсон и П. С. Тартаковский (1928) показали, что прохождение электронов сквозь тонкие поликристаллические пленки (металлические, слюдяные) сопровождается возникновением дифракционных картин точно такого же вида, что и рентгенограммы Дебая — Шеррера. При этом экспериментальные значения дебройлевской длины волны электронов также оказались в согласии с формулой (1.3.1).

В 1937 г. К. Дэвиссон, Л. Джермер и Г. П. Томсон были удостоены Нобелевской премии за экспериментальное доказательство существования волн материи.

Важные экспериментальные доказательства существования подобных волн были получены и в более поздних опытах И. Эстермана и О. Штерна (1929). Было показано, что отражение молекулярных пучков (атомов He и молекул H₂) от поверхности кристаллов LiF также сопровождается дифракционными явлениями. Применимость формулы де Бройля к таким частицам подтвердилась с большой точностью. Принципиальная научная ценность дифракционных опытов 1929 г. состояла в том, что в них было показано, что волновые свойства не являются уникальной особенностью лишь электронов, а в той же степени присущи также атомам и молекулам вещества, входящим в состав тел.

§ 1.4. Волновые пакеты. Фазовая и групповая скорости

В § 1.2 в соответствии с идеей де Бройля мы связали со свободно движущейся частицей, обладающей энергией E и импульсом p , волну вида

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})\right]. \quad (1.4.1)$$

Рассмотрим основные свойства этой волны. Для упрощения формул выберем направление ее распространения вдоль оси Ox ; тогда вместо (1.4.1) имеем

$$\Psi(x, t) = A \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - px)\right]. \quad (1.4.2)$$

Найдем скорость перемещения в пространстве поверхностей постоянной фазы (для волны (1.4.2) они представляют собой плоскости, перпендикулярные оси Ox). Зафиксируем определенное значение фазы, например

$$(Et - px)/\hbar = \varphi_0. \quad (1.4.3)$$

Из (1.4.3) видно, что с течением времени координата x поверхности фазы φ_0 растет. Значение производной dx/dt определяет скорость перемещения в пространстве поверхностей постоянной фазы, т. е. *фазовую скорость волны*:

$$u_\phi = dx/dt = E/p. \quad (1.4.14)$$

Подставив в (1.4.4) выражения (1.2.2), получим, что $u_\phi = c^2/v$. Так как скорость v частицы не может быть больше скорости света c в вакууме, то фазовая скорость волны де Бройля оказывается больше c , т. е. $u_\phi > c$. Полученный результат не должен нас смущать, поскольку фазовая скорость волны не измеряется на опыте: эта скорость не характеризует ни скорости сигнала, ни скорости переноса энергии.

Значительную гносеологическую сложность представил вопрос о пространственной локализации частицы в рамках волнового описания ее движения (необходимость волнового описания принимается нами как экспериментальный факт). Волны де Бройля (1.4.2) или в общем случае (1.4.1) неограниченно распространяются во все стороны в пространстве и существуют неограниченное время, не имея, так сказать, ни начала, ни конца. Свойства этих волн везде и всегда одинаковы: постоянны их амплитуда и частота, неизменны расстояния между волновыми поверхностями и т. д. С другой стороны, и этому учит эксперимент, в известных условиях микрочастицы ведут себя как обычные классические частицы, т. е. позволяют проследить свое перемещение со временем вдоль определенных траекторий.

Для того чтобы выйти из создавшегося положения, частицам стали сопоставлять не монохроматические волны де Бройля, а наборы волн с близкими частотами (или, что то же, с близкими волновыми числами). Покажем, что с помощью набора (суперпозиции) волн де Бройля можно осуществить волновой процесс, в котором амплитуда всюду обращается в нуль, за исключением небольшой области пространства. Эту область можно попытаться связать с местоположением частицы.

Итак, в рамках волнового подхода сопоставим частице так называемый *волновой пакет*, образованный непрерывной совокупностью монохроматических плоских волн де Бройля с импульсами p' , заключенными в интервале $(p - \Delta p/2) \leq p' \leq (p + \Delta p/2)$. Ширину интервала Δp уточним впоследствии, здесь же предположим, что она значительно меньше «несущего» импульса p , отвечающего центру интервала: $\Delta p \ll p$. Для простоты вычислений будем считать одинаковыми амплитуды складываемых волн, так что амплитуда волны с импульсом p' равна $dA(p') = (A/\Delta p) dp'$.

Суперпозиция волн дается интегралом по всем отдельным составляющим волнам вида (1.4.2):

$$\Psi(x, t) = \int dA(p') e^{-\frac{i}{\hbar} (E't - p'x)} = (A/\Delta p) \int_{p-\Delta p/2}^{p+\Delta p/2} e^{-\frac{i}{\hbar} (E't - p'x)} dp' \quad (1.4.5)$$

Нетрудно видеть, что фазовые соотношения между складываемыми волнами таковы, что максимум результирующей волны достигается в точке с координатой $x=0$ в момент времени $t=0$ и равен A .

Для вычисления интеграла в (1.4.5) удобно перейти к новой переменной интегрирования p'' , отсчитываемой от центра интервала p , т. е. $p' \rightarrow p'' = p' - p$. Легко видеть, что $dp' = dp''$, а область изменения p'' : $-\Delta p/2 \leq p'' \leq \Delta p/2$.

Воспользовавшись сильным неравенством $\Delta p \ll p$, разложим энергию $E' = (p'^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2}$ в ряд по p'' возле средней точки $p' = p$ (или $p'' = 0$). Мы при этом получим

$$E' = c(p'^2 + m^2 c^2)^{1/2} = c[(p + p'')^2 + m^2 c^2]^{1/2} = c(p^2 + m^2 c^2)^{1/2} + \frac{1}{1!} \frac{dE'}{dp'} \Big|_{p'=p} \cdot p'' + \frac{1}{2!} \frac{d^2 E'}{d p'^2} \Big|_{p'=p} \cdot p''^2 + \dots \quad (1.4.6)$$

По смыслу разложения первый член в правой части выражения (1.4.6) дает значение энергии, отвечающей центру интервала импульсов $E = (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2}$, а производные, вычисляемые в точке $p' = p$, равны

$$\frac{dE'}{dp'} \Big|_{p'=p} = \frac{dE}{dp}, \quad \frac{d^2 E'}{d p'^2} \Big|_{p'=p} = \frac{d^2 E}{d p^2} \text{ и т. д.}$$

Ограничимся пока нулевым и линейным членами разложения (1.4.6). Подставив их в (1.4.5) и перейдя к переменной p'' , получим

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= (A/\Delta p) \int_{-\Delta p/2}^{\Delta p/2} e^{-\frac{i}{\hbar} \left[\left(E + \frac{dE}{dp} p'' \right) t - (p + p'') x \right]} dp'' = \\ &= (A/\Delta p) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - px) \right] \int_{-\Delta p/2}^{\Delta p/2} e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{dE}{dp} t - x \right) p''} dp'' \quad (1.4.7) \end{aligned}$$

(мы вынесли из-под знака интеграла экспоненту с фазой, не зависящей от p''). Интеграл в (1.4.7) равен

$$\begin{aligned} & \int_{-\Delta p/2}^{\Delta p/2} e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{dE}{dp} t - x \right) p''} p'' dp'' = \\ & = \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{dE}{dp} t - x \right) p''} \Big|_{-\Delta p/2}^{\Delta p/2}}{-i \left(\frac{dE}{dp} t - x \right) / \hbar} = \frac{\sin \left[\left(\frac{dE}{dp} t - x \right) \frac{\Delta p}{2\hbar} \right]}{\left(\frac{dE}{dp} t - x \right) / (2\hbar)} \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

(на заключительном этапе вычислений мы воспользовались известной формулой $\sin \alpha = (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}) / (2i)$).

Подставив (1.4.8) в (1.4.7), получим окончательное выражение для результирующей волны:

$$\Psi(x, t) = A \frac{\sin \left[\left(\frac{dE}{dp} t - x \right) \frac{\Delta p}{2\hbar} \right]}{\left(\frac{dE}{dp} t - x \right) \Delta p / (2\hbar)} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - px) \right]. \quad (1.4.9)$$

Выражение (1.4.9) состоит из двух сомножителей. Один из них, $\exp[-i(Et - px)/\hbar]$, представляет собой бегущую монохроматическую волну де Бройля с энергией и импульсом, отвечающими центру набора импульсов. Амплитуда результирующей волны (1.4.9) модулируется вторым сомножителем:

$$\frac{\sin \left[\left(\frac{dE}{dp} t - x \right) \frac{\Delta p}{2\hbar} \right]}{\left(\frac{dE}{dp} t - x \right) \frac{\Delta p}{2\hbar}} \equiv \sin \zeta / \zeta, \quad (1.4.10)$$

где смысл обозначения очевиден:

$$\zeta \equiv \left(\frac{dE}{dp} t - x \right) \frac{\Delta p}{2\hbar}. \quad (1.4.11)$$

Ввиду того что ζ пропорциональна малой величине Δp , выражение (1.4.10) медленно меняется со временем t и координатой x . Собственно, именно это обстоятельство и позволяет рассматривать выражение $A |\sin \zeta / \zeta|$ как амплитуду результирующей волны.

На рис. 1.5 представлен график этой амплитуды. Наибольшее значение имеет центральный максимум; он достигается в точке $\zeta = 0$. Остальные максимумы гораздо меньше и достаточно быстро ($\sim 1/\zeta$) убывают к периферии.

Определим координату x точки пространства, в которой результирующая амплитуда максимальна. Эту точку называют

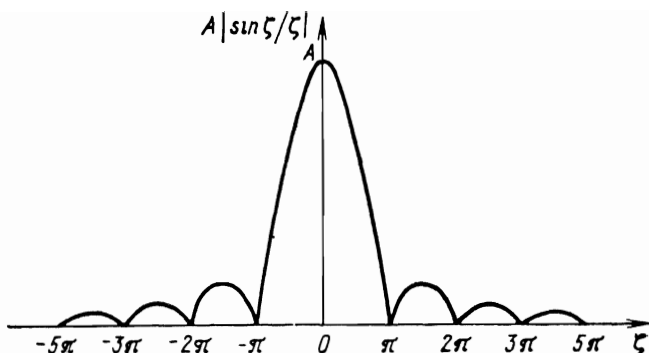


Рис. 1.5

центром волнового пакета. Из формулы (1.4.11) и условия $\zeta=0$ видно, что центр пакета с координатой

$$x = \frac{dE}{dp} t$$

перемещается в пространстве с постоянной скоростью

$$u_{гр} = dE/dp, \quad (1.4.12)$$

называемой *групповой скоростью*.

Воспользовавшись формулой, выражающей энергию релятивистской частицы через ее импульс, из (1.4.12) получим

$$u_{гр} = \frac{d}{dp} (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2} = \frac{pc^2}{E} = v. \quad (1.4.13)$$

Интересно отметить, что для фотонов в вакууме ($m=0$) фазовая и групповая скорости совпадают и равны: $u_{ф} = u_{гр} = c$.

Приведем выражение для групповой скорости для нерелятивистской частицы ($v \ll c$). В этом случае, как известно, $E \approx mc^2 + p^2/(2m)$ и

$$u_{гр} = dE/dp = p/m = v. \quad (1.4.14)$$

Формулы (1.4.13) и (1.4.14) выражают важный физический результат: *групповая скорость волнового пакета из волн де Бройля равна скорости частицы* v .

Обратимся теперь к выражению (1.4.11) и проанализируем характер пространственного распределения волнового пакета. Произведя «моментальную фотографию», например, в момент $t=0$, получим, что

$$\zeta = -\frac{\Delta p}{2\hbar} x. \quad (1.4.15)$$

Поскольку пакет практически сосредоточен в области центрального максимума шириной $\Delta\xi \sim \pi$ (рис. 1.5), для пространственного размера пакета получим оценку:

$$\Delta p \Delta x \sim 2\pi\hbar. \quad (1.4.16)$$

Из соотношения (1.4.16) следует, что для образования волнового пакета заданной протяженности Δx интервал импульсов образующих его волн де Бройля Δp должен удовлетворять условию $\Delta p \sim 2\pi\hbar/\Delta x$. Отсюда, в частности, следует, что для создания пакета с малой пространственной протяженностью Δx необходимо располагать монохроматическими волнами с широким интервалом импульсов Δp .

Полученный результат легко обобщается на случай трехмерного пакета. Приведенные выше соображения справедливы для любой из трех осей координат, поэтому для образования волнового пакета с размерами по осям координат Δx , Δy и Δz необходимо выполнение условий

$$\Delta p_x \Delta x \sim 2\pi\hbar, \quad \Delta p_y \Delta y \sim 2\pi\hbar, \quad \Delta p_z \Delta z \sim 2\pi\hbar, \quad (1.4.17)$$

где Δp_i определяют необходимые ширины интервалов соответствующих проекций импульсов монохроматических волн де Бройля.

Аналогичным образом можно исследовать временную протяженность пакета. Полагая $x=0$ в (1.4.11), найдем, что

$$\zeta = \frac{\Delta p}{2\hbar} \frac{dE}{dp} t \approx \frac{\Delta E}{2\hbar} t. \quad (1.4.18)$$

Проведя рассуждения, подобные тем, что привели нас к соотношению (1.4.16), получим

$$\Delta E \Delta t \sim 2\pi\hbar. \quad (1.4.19)$$

Здесь Δt имеет смысл времени прохождения пакета шириной Δx мимо точки с координатой $x=0$. Предлагаем проверить условие $\Delta t \sim \Delta x/v$.

На первый взгляд, сопоставление волнового пакета (1.4.9) частице приводит в свете соотношений (1.4.16), и (1.4.19) к парадоксальным результатам. Действительно, необходимость, с одной стороны, в волновом описании движения частицы (экспериментальный факт), а с другой — требование ее пространственной локализации в конечной области пространства Δx с неизбежностью ведут к тому, что частица не характеризуется определенным импульсом. Однако этот парадокс кажущийся и заключается в новом, отличном от классического, способе измерения импульса, а также в свойствах самих волн. В соответствии с формулой де Бройля (1.2.4) импульс частицы дается соотношением $p = 2\pi\hbar/\lambda$ и требует для своего определения измерения с помощью классических приборов длины волны λ волнового процесса, сопоставляемого частице.

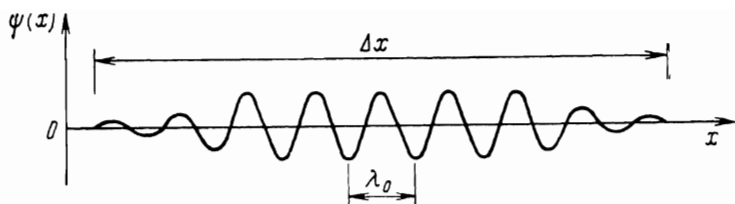


Рис. 1.6

В случае монохроматической волны де Бройля (1.2.5) точно определены как длина волны, так и импульс частицы. Однако в такой волне ввиду ее неограниченной пространственно-временной протяженности и одинаковости всех ее свойств пространственное расположение частицы везде и всегда оказывается совершенно неопределенным.

Как это уже отмечалось выше, необходимость ответа на вопрос о пространственной локализации частицы в рамках волнового описания заставляет нас прибегать к волновым процессам конечной протяженности, например в форме волнового пакета, описывающего состояние частицы в некоторый момент времени (рис. 1.6). Теперь положение частицы определено существенно лучше, хотя по-прежнему сохраняется некоторая неопределенность в ее координате x порядка пространственной длины пакета Δx .

Зададимся вопросом: можем ли мы (а если да, то с какой точностью) говорить об импульсе частицы, связанной с таким пакетом? Очевидно, что ответ на вопрос заключается в возможности измерения длины волны волнового пакета на рис. 1.6. Так как этот пакет имеет конечную протяженность, то он уже не является монохроматической волной с определенной длиной волны λ_0 . Разумеется, результат измерения окажется близок к λ_0 , но тем не менее пакету будет отвечать некий набор длин волн. Приведем грубую оценку ширины $\Delta\lambda$ этого набора. Для этого подсчитаем полное число периодов, укладывающихся на длине интервала Δx . Если это число равно n , то, по определению длины волны, мы найдем ее значение:

$$\lambda = \Delta x / n. \quad (1.4.20)$$

Однако, как это видно из рис. 1.6, число n невозможно определить точно, так как на концах пакета существует неопределенность порядка $\pm 1/2$ периода, связанная с невозможностью точного установления его границ. Разумеется, если число n достаточно велико, то относительная ошибка, связанная с неопределенностью в один период, мала. Однако эта неопределенность всегда присутствует и в соответствии с выражением (1.4.20) приводит к конечной ширине $\Delta\lambda$ набора длин волн:

$$\Delta\lambda / \lambda = \Delta n / n \approx 1/n. \quad (1.4.21)$$

Если теперь воспользоваться формулой де Бройля (1.2.4), то неопределенность импульса частицы

$$\Delta p \approx \frac{2\pi\hbar}{\lambda^2} \Delta\lambda \approx \frac{2\pi\hbar}{\lambda v} \approx \frac{2\pi\hbar}{\Delta x}. \quad (1.4.22)$$

Мы вновь пришли к результату, сформулированному выше в виде соотношения (1.4.16).

Отметим, что рассуждения, приведшие нас к условию (1.4.22), носят в основном иллюстративный характер, поскольку основаны на анализе конкретного волнового процесса. Соотношение же (1.4.16) в применении к квантовой частице имеет принципиальный характер и реализуется и в тех случаях, когда состояние частицы задается волновой функцией в виде пакета конечной протяженности Δx , но с точно обрезанными границами и без какой-либо неопределенности на его концах (более подробно это обсуждается ниже в § 2.6).

§ 1.5. Волновой пакет и частица. Интерпретация волн де Бройля

На первых порах развития квантовой механики была сделана заманчивая попытка разрешить корпускулярно-волновой дуализм частиц, рассматривая частицы как образования из волн де Бройля. В свете этого подхода модель частицы выглядит так: волновой пакет (1.4.9) отождествляется со структурой частицы, так что ее вещество, грубо говоря, «размазано» по пространству в соответствии с интенсивностью волны $I \sim |\Psi(x, t)|^2$ и перемещается со скоростью $u_{гр}$. Привлекательность подобной модели связана с основными свойствами функции (1.4.9). Во-первых, групповая скорость пакета совпадает со скоростью частицы v (см. (1.4.13)). Во-вторых, как показано в § 1.4, выбором ширины интервала импульсов можно, хотя бы в принципе, строить волновые пакеты со сколь угодно малой пространственной протяженностью (см. (1.4.16)).

Однако от подобной интерпретации волн де Бройля, предложенной Э. Шредингером, пришлось быстро отказаться. Основное возражение заключается в том, что при выводе формулы (1.4.9) не учитывались все особенности этих волн. Действительно, как следует из определения (1.4.4), фазовая скорость монохроматических волн, образующих пакет, зависит от импульса. Поэтому даже в вакууме поверхности постоянной фазы различных волн должны перемещаться с разными скоростями:

$$u_{\phi} = E/p = c [p^2 + m^2 c^2]^{1/2}/p. \quad (1.5.1)$$

Имеет место явление, называемое в оптике *дисперсией волн*. Как следствие, более быстрые волны в пакете «забегают» вперед, а более медленные отстают. В результате подходящие для образования пакета фазовые соотношения между волнами нарушаются

и пакет расплывается со временем. Отождествленная с пакетом частица является крайне неустойчивой: даже при движении в вакууме ее размеры неограниченно возрастают со временем.

Оценим время расплывания пакета. Напомним, что при выводе формулы (1.4.9) в разложении (1.4.6) удерживались нулевой и линейный по p'' члены (в этом приближении пакет «работает» как единое целое и сохраняет при движении свою форму). Оставим теперь в (1.4.6) слагаемое, пропорциональное p''^2 (этого достаточно для наших целей). Интеграл в (1.4.7) примет вид

$$\int_{-\Delta p/2}^{\Delta p/2} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{dE}{dp} p'' t + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dp^2} p''^2 t - p'' x \right) \right] dp'' = \\ = \int_{-\Delta p/2}^{\Delta p/2} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{dE}{dp} t - x \right) p'' - \frac{i}{2\hbar} \frac{d^2E}{dp^2} p''^2 t \right] dp''. \quad (1.5.2)$$

В отличие от интеграла в формуле (1.4.7) в показателе экспоненты добавилась фаза, зависящая от времени:

$$\frac{1}{2\hbar} \frac{d^2E}{dp^2} p''^2 t. \quad (1.5.3)$$

Часть фазы $\left(\frac{dE}{dp} t - x \right) p''$, содержащая t и x , дает, как мы это видели, закон перемещения волнового пакета как целого (рост t в этой части фазы компенсируется соответствующим ростом x , так что параметр ζ (1.4.11) удерживается в области центрального максимума $\Delta \zeta \sim \pi$). В добавке (1.5.3) нет такого компенсирующего взаимного влияния пространственной и временной координат, а потому она растет неограниченно со временем. Считая, что в начальный момент $t=0$ центр пакета находится в точке $x=0$ и хорошо локализован в ее окрестности, за время расплывания пакета τ примем время, за которое добавочная фаза (1.5.3)

$$\frac{1}{2\hbar} \frac{d^2E}{dp^2} (\Delta p)^2 \tau$$

(в качестве характерного значения p'' выбрана величина Δp) станет порядка π :

$$\frac{1}{2\hbar} \frac{d^2E}{dp^2} (\Delta p)^2 \tau \sim \pi. \quad (1.5.4)$$

Из выражения (1.5.4) получается, что

$$\tau \sim 2\pi\hbar \left/ \left[\frac{d^2E}{dp^2} (\Delta p)^2 \right] \right. . \quad (1.5.5)$$

Ограничимся для простоты случаем нерелятивистской частицы, когда $E = p^2/(2m)$. В этом случае $d^2E/dp^2 = 1/m$ и из (1.5.5) следует оценка времени расплывания пакета

$$\tau \sim 2\pi\hbar m/(\Delta p)^2.$$

Используя (1.4.16), выразим ответ через начальный пространственный размер пакета:

$$\tau \sim m(\Delta x)^2/(2\pi\hbar). \quad (1.5.6)$$

Числовой пример. В случае макроскопической частицы с массой $m = 10^{-6}$ кг и размером $\Delta x = 10^{-3}$ м время расплывания, как это следует из (1.5.6), чрезвычайно велико:

$$\tau \approx \frac{10^{-6} \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{м}^2}{2\pi \cdot 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \approx 10^{21} \text{ с}.$$

В случае же электрона $m = 0,9 \cdot 10^{-30}$ кг и $\Delta x = 2,8 \cdot 10^{-15}$ м (так называемый *классический радиус электрона*) пакет расплывается практически мгновенно:

$$\tau \approx \frac{0,9 \cdot 10^{-30} \cdot (2,8)^2 \cdot 10^{-30} \text{ кг} \cdot \text{м}^2}{2\pi \cdot 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \approx 10^{-26} \text{ с}.$$

Полученная оценка, конечно же, противоречит всему тому, что известно из эксперимента о поведении электрона.

В настоящее время принята другая, а именно *статистическая интерпретация* функций, описывающих движение микрочастиц, предложенная М. Борном в 1926 г. Для того чтобы уяснить физическое содержание этой интерпретации, обратимся к опыту по дифракции частиц. Пусть интенсивность источника частиц настолько мала, что они проходят через дифракционный прибор (например, сквозь фольгу или кристалл) поодиночке. Такой опыт с электронами осуществили в 1949 г. советские физики Л. М. Биберман, Н. Г. Сушкин и В. А. Фабрикант. Ценность этого опыта заключалась в том, что в классических экспериментах Дэвиссона, Джермера, а также Томсона и Тартаковского интенсивность электронных пучков была настолько большой, что сквозь дифракционную мишень проходило одновременно очень большое число электронов. Поэтому можно было бы думать, что дифракционные картины возникают вследствие взаимной интерференции большого числа электронов, а отдельно взятый электрон, пройдя через устройство, дифракции не обнаружит. В опыте 1949 г. интенсивность пучка была настолько ничтожной, что электроны проходили сквозь дифракционное устройство (слой кристалликов оксида магния) заведомо поодиночке. Промежуток времени между двумя последовательными прохождениями электронов сквозь мишень примерно в $3 \cdot 10^4$ раз превышал время прохождения электроном всей приборной базы. При достаточно длительной экспозиции (время экспозиции составило 3 ч) была получена дифракционная картина, тождественная той, что получалась при обычной интенсивности электронного пучка. Та-

ким образом, было доказано, что волновыми свойствами обладает каждый отдельно взятый электрон.

Вернемся к опыту 1949 г. Каждая из частиц, пройдя сквозь дифракционное устройство, должна обнаружиться в каком-нибудь месте регистрирующей фотопластинки и произвести там фотохимическое действие. При небольшом числе пропущенных частиц распределение точек на фотопластинке, в которые попадают электроны, не проявляет какой-либо регулярности. Однако при длительной экспозиции одиночные точки начинают постепенно сливаться, образуя в совокупности дифракционную картину, совпадающую с той, что возникает при дифракции световых волн с соответствующей длиной волны. Хотя точно указать ту точку, в которую попадет очередная частица, невозможно ввиду отсутствия классических траекторий движения, но статистический результат опыта однозначно предсказуем. При этом одинаково поставленные дифракционные опыты с достаточно большим числом электронов, имеющих равные скорости (одинаковые дебройлевские длины волн), всегда дают одинаковые картины. Отсюда ясно, что причинная закономерность движения микрочастиц несомненна, но она носит статистический характер, проявляясь в очень большом числе отдельных опытов.

Такое поведение микрочастиц привело Борна к статистическому толкованию волн де Бройля, позволяющему органически сочетать атомизм частиц с волновыми явлениями. Согласно статистическому толкованию, *интенсивность волн де Бройля в каком-либо месте пространства пропорциональна вероятности обнаружить частицу в этом месте.*

Такая интерпретация волн не затрагивает структуры частицы, которая, как и в классической физике, остается точечной. Возвращаясь к рассмотренному выше дифракционному эксперименту, следует считать, что при большом числе прошедших сквозь устройство частиц количество тех, что попадает в определенное место фотопластинки, пропорционально интенсивности волн де Бройля, распространяющихся в направлении этого места. Если же речь идет от отдельной частице, то интенсивность этих волн указывает лишь на вероятность попадания частицы в ту или иную точку. Поэтому эти волны следует интерпретировать как *волны вероятности*; они определяют вероятность обнаружения частицы в данном месте пространства в данный момент времени.

За пионерские работы по квантовой механике М. Борн в 1954 г. был удостоен Нобелевской премии.

§ 1.6. Вероятность местоположения микрочастицы

До сих пор речь шла о движении свободной частицы и о волне де Бройля (1.2.5) или волновом пакете (1.4.9), с которыми связывалось это движение. Отметим, что только в специальных и притом идеализированных случаях состояние частицы описы-

вается плоскими монохроматическими волнами. В общем же случае оно задается некоторой сложной (вообще говоря, комплексной) функцией координат частицы x, y, z и времени t . Эту функцию принято обозначать греческой буквой «пси» (ψ или Ψ) и называть ее *пси-функцией* частицы:

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t). \quad (1.6.1)$$

В современной физической литературе для обозначения функции (1.6.1) широко используют также термин *волновая функция* частицы.

На основании статистической интерпретации пси-функции полагают, что *вероятность местонахождения (локализации) частицы определяется интенсивностью этой функции, т. е. квадратом Ψ* . Имея в виду, что в общем случае Ψ может быть комплексной величиной, а вероятность должна быть всегда действительной и неотрицательной, примем за меру интенсивности не Ψ^2 , а $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$, где Ψ^* обозначает функцию, комплексно сопряженную Ψ (во всех дальнейших обозначениях «звездочка» будет означать комплексно сопряженную величину).

Координаты частицы меняются непрерывно, поэтому, как и в классической статистике, более корректно ставить вопрос о вероятности найти частицу в малой окрестности точки x, y, z . Рассматривая бесконечно малую область $x, x+dx; y, y+dy; z, z+dz$, можно считать Ψ внутри нее постоянной, а поэтому вероятность найти частицу пропорциональна объему $dV = dx dy dz$ этой области.

Обозначив элементарную вероятность найти частицу в объеме dV в окрестности точки x, y, z в момент времени t через $dP(x, y, z, t)$, запишем статистическую интерпретацию пси-функции в виде равенства

$$dP(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV. \quad (1.6.2)$$

Величину

$$dP/dV = |\Psi(x, y, z, t)|^2 \quad (1.6.3)$$

называют *плотностью вероятности*.

Вероятность найти частицу в момент времени t в конечном объеме V , согласно теореме сложения вероятностей, составляет

$$P(V, t) = \int_V dP = \int_V |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV. \quad (1.6.4)$$

Если произвести интегрирование в бесконечных пределах, мы получим полную вероятность нахождения частицы в момент t где-нибудь в пространстве. Это вероятность достоверного события, поэтому положим ее равной единице и из (1.6.4) получим равенство

$$\int_{(\infty)} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV = 1. \quad (1.6.5)$$

Условие, выражаемое этой формулой, называют *нормировкой*, а функцию Ψ , удовлетворяющую ему, *нормированной*.

Следует отметить, что не для всякой функции Ψ удастся сформулировать условие нормировки в такой простой форме; интеграл, взятый в бесконечных пределах от $|\Psi|^2$, может оказаться расходящимся. В условиях реального эксперимента движение даже свободных частиц всегда происходит в ограниченной области пространства, задаваемой геометрическими размерами установки и конечной скоростью частицы. Поэтому вероятность найти ее всегда отлична от нуля лишь в конечной области пространства, а пси-функция, описывающая состояние частицы, должна быть интегрируема. Однако в некоторых случаях с целью упрощения математической записи формул приходится прибегать к идеализации, которая приводит к неинтегрируемым функциям. Примером может служить волна де Бройля (1.2.5), описывающая, как мы это увидим в дальнейшем, состояние свободной частицы с точно определенным импульсом. В следующей главе будет указана рациональная нормировка и для такой волны.

§ 1.7. Принцип суперпозиции состояний

Хорошо известно, что в определенных физических условиях частица может находиться в различных состояниях в зависимости от способа, каким она попала в эти условия. Так, например, состояния свободной частицы в вакууме могут различаться как модулем, так и направлением импульса. Каждое из этих состояний может быть реализовано само по себе. Однако существуют и более сложные случаи, примером которых служат рассмотренные в § 1.3 дифракционные опыты. Действительно, падающий на дифракционное устройство параллельный пучок моноэнергетических частиц может быть описан волной де Бройля с определенным значением импульса. После взаимодействия с мишенью частицы вновь движутся в свободном от полей пространстве, но теперь они разбиваются на систему дифрагированных пучков и задаются совокупностью волн де Бройля, отличающихся друг от друга направлением распространения. Вся эта совокупность волн образует единое волновое поле и описывается пси-функцией довольно сложного вида. Таким образом, состояние, возникающее при дифракции частиц, представляет собой суперпозицию (наложение) состояний свободного движения, каждое из которых дается волной де Бройля. Рассмотренный пример является частным выражением общего **принципа суперпозиции** состояний — одного из основных положений атомной физики.

Сформулируем принцип суперпозиции состояний следующим образом: *если какая-либо система (частица или совокупность частиц) может находиться в физически различных состояниях, описываемых функциями $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$, она может быть об-*

наружена и в состоянии, определяемом функцией Ψ такой, что

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \dots + C_n\Psi_n + \dots = \sum_n C_n\Psi_n, \quad (1.7.1)$$

где C_1, C_2, \dots — произвольные, вообще говоря, комплексные числа (так называемые *амплитуды частных состояний* Ψ_1, Ψ_2, \dots).

Нетрудно видеть, что сформулированный в виде равенства (1.7.1) принцип линейного сложения функций совершенно аналогичен закону сложения амплитуд волн в оптике, приводящему при определенных условиях к интерференционным картинам.

Если состояния, входящие в суперпозицию, отличаются друг от друга какой-либо непрерывно меняющейся физической величиной, формальное выражение для суперпозиции таких функций видоизменяется: вместо суммы (1.7.1) мы имеем интеграл

$$\Psi = \int C(L)\Psi_L dL, \quad (1.7.2)$$

где L — значение непрерывно меняющейся физической величины; пси-функция отдельного состояния Ψ_L зависит от L как от параметра. Величина $C(L)dL$ дает значение амплитуды частного состояния Ψ_L , с которым это состояние представлено в разложении (1.7.2). Функция $C(L)$ представляет плотность амплитуды.

Важным примером суперпозиции такого рода является представление произвольной функции $\Psi(x, y, z, t)$ в виде разложения по плоским волнам де Бройля:

$$\Psi_p = A \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})\right] \quad (1.7.3)$$

(индекс \mathbf{p} у обозначения функции (1.7.3) явно подчеркивает ее параметрическую зависимость от импульса \mathbf{p}).

Волновую функцию любого, сколь угодно сложного состояния частицы можно представить в виде разложения:

$$\Psi(x, y, z, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} C(p_x, p_y, p_z, t)\Psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t) dp_x dp_y dp_z, \quad (1.7.4)$$

где $C(p_x, p_y, p_z, t)$ — плотность амплитуды волны де Бройля, имеющей импульс $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$. Отметим, что с более частным случаем подобного представления мы встречались ранее при рассмотрении волнового пакета в § 1.4.

§ 1.8. Вероятность импульса микрочастицы

В § 1.6 мы сформулировали правило, позволяющее на основе статического толкования волновой функции находить вероятность пространственной локализации частицы. Сейчас мы покажем, как

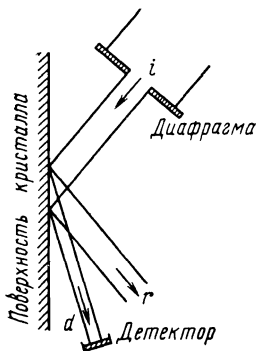


Рис. 1.7

принцип суперпозиции состояний позволяет расширить статистическое толкование, так что оказывается возможным определять не только вероятности тех или иных значений координат частицы, но и вероятности различных значений ее импульса. В следующей главе мы убедимся в том, что и другие механические величины, характеризующие состояние частицы, такие, как энергия, момент импульса и т. д., также определяются пси-функцией. Таким образом, задание этой функции полностью определяет (в квантово-механическом смысле) статистическое распределение любой физической величины, характеризующей систему (частицу

или совокупность частиц).

Начнем с предварительного замечания о процедуре измерения импульса микрочастицы. Имея дело с классической частицей и пытаясь определить ее импульс, например, в рамках кинематики, мы должны были бы анализировать характер ее траектории, направление и модуль ее скорости. Действуя же в духе идей де Бройля и связывая с частицей волновой процесс, мы получаем совершенно иной способ измерения импульса, основанный на формуле де Бройля:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda. \quad (1.8.1)$$

Формула (1.8.1) и аналогия с оптикой подсказывают, что устройством, измеряющим импульс частиц, может служить дифракционная решетка. Действительно, дифракционная решетка разлагает в спектр волны с различными \mathbf{k} и λ , а следовательно, может производить «сортировку» частиц по импульсам $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$.

Обратимся к схеме опыта Дэвиссона и Джермера по дифракции электронов на поверхности кристаллов (рис. 1.7). Суперпозиция волн де Бройля, образующая волновое поле $\Psi(x, y, z, t)$, изображена на рисунке схематически в виде падающей (i), зеркально отраженной (r) и одной из возможных дифрагированных волн (d). Предположим, что падающий пучок электронов хорошо коллимирован. Если поперечный размер диффрагмы гораздо больше дебройлевской длины волны частицы, то в пренебрежении краевыми эффектами состояние падающих частиц описывается плоской волной де Бройля (1.7.3) с некоторым начальным импульсом.

Пучки частиц, расходящиеся от поверхности кристалла, мы можем описать посредством волн де Бройля $\Psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t)$ с соответствующими значениями импульса \mathbf{p} . Все волновое поле Ψ представится в виде суперпозиции функций, принадлежащих отдельным пучкам:

$$\Psi = \sum_{\mathbf{p}} C(\mathbf{p}, t) \Psi_{\mathbf{p}}, \quad (1.8.2)$$

где сумма берется по всем пучкам.

В целом совокупность электронов у поверхности кристалла не характеризуется определенным импульсом, так как их состояние представляется суперпозицией функций $\Psi_{\mathbf{p}}$ с различными импульсами. В актах измерения импульса мы с той или иной вероятностью можем получить одно из любых значений \mathbf{p} , содержащих в сумме (1.8.2).

Ставится вопрос: какова вероятность того, что в процессе измерения у наугад взятой частицы мы получим значение импульса, равное \mathbf{p} ? Очевидно, что ответ на этот вопрос даст статистический подсчет числа частиц, имеющих определенные значения импульса. С этой целью у поверхности кристалла расположим детектор частиц, положение которого может произвольно меняться. Вероятность того, что детектор, имеющий координаты x, y, z (мы считаем размеры входного отверстия детектора сколь угодно малыми), зафиксирует частицу, согласно статистической интерпретации волновой функции, пропорциональна $|\Psi(x, y, z, t)|^2$.

Пусть детектор не искажает существенным образом поле дифрагированных частиц и установлен достаточно далеко от кристалла, так что в месте его нахождения отдельные пучки частиц разделяются друг от друга. В этом случае при возведении в квадрат формулы (1.8.2) отдельные слагаемые в сумме не интерферируют друг с другом и $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ определяется простым выражением

$$\begin{aligned} |\Psi(x, y, z, t)|^2 &= \sum_{\mathbf{p}} |C(\mathbf{p}, t)|^2 |\Psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t)|^2 \approx \\ &\approx |C(\mathbf{p}, t)|^2 |\Psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t)|^2. \end{aligned} \quad (1.8.3)$$

В конечном результате (1.8.3) фигурирует одна определенная функция $\Psi_{\mathbf{p}}$, описывающая состояние частиц того пучка, по ходу которого установлен детектор. Вклад остальных волн в $|\Psi|^2$ несуществен.

Подставляя в (1.8.3) выражение для $\Psi_{\mathbf{p}}$ из (1.7.3), получим важный результат, смысл которого заключается в том, что *вероятность обнаружить среди всех дифрагированных частиц электрон с определенным импульсом \mathbf{p} пропорциональна величине $|C(\mathbf{p}, t)|^2$* :

$$dP(\mathbf{p}, t) \sim |C(\mathbf{p}, t)|^2. \quad (1.8.4)$$

Нормированную постоянную A в выражении (1.7.3) можно включать в $C(\mathbf{p}, t)$ до тех пор, пока мы не произвели нормировку этой функции.

Имея в виду, что элементарная вероятность обнаружить при измерении импульс частицы, лежащий в интервале от p_x, p_y, p_z

до соответственно $p_x + dp_x$, $p_y + dp_y$, $p_z + dp_z$, пропорциональна элементу объема $dp_x dp_y dp_z$, мы приходим к следующей из (1.8.4) статистической формулировке для искомой вероятности:

$$dP(p_x, p_y, p_z, t) = |C(p_x, p_y, p_z, t)|^2 dp_x dp_y dp_z. \quad (1.8.5)$$

Плотность вероятности распределения импульса дается формулой

$$dP/(dp_x dp_y dp_z) = |C(p_x, p_y, p_z, t)|^2 \quad (1.8.6)$$

и должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |C(p_x, p_y, p_z, t)|^2 dp_x dp_y dp_z = 1. \quad (1.8.7)$$

Более общая формулировка вероятности различных значений физических величин приведена в § 2.5.

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 21. Операторы в квантовой механике

В предыдущей главе мы установили фундаментальные выражения для вероятности местоположения частицы, находящейся в состоянии Ψ (формулы (1.6.2) и (1.6.3)), и вероятности различных значений ее импульса в этом же состоянии (выражения (1.8.5) и (1.8.6)). По известным формулам теории вероятности отсюда можно находить любые моменты, характеризующие распределения координат и проекций импульса частицы. Так, например, среднее значение декартовой координаты x частицы в состоянии $\Psi(x, y, z, t)$ вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int x dP(x, y, z, t) = \int x |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = \\ &= \int \Psi^*(x, y, z, t) x \Psi(x, y, z, t) dx dy dz. \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

Выражение (2.1.1) естественным образом обобщается для отыскания среднего значения любой функции координат частицы $f(x, y, z)$:

$$\begin{aligned} \langle f(x, y, z) \rangle &= \int f(x, y, z) |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = \\ &= \int \Psi^*(x, y, z, t) f(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) dx dy dz. \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

Совершенно аналогично выглядит выражение для среднего значения произвольной функции $\varphi(p_x, p_y, p_z)$ импульса частицы, находящейся в состоянии $\Psi(x, y, z, t)$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi(p_x, p_y, p_z) \rangle &= \int \varphi(p_x, p_y, p_z) dP(p_x, p_y, p_z, t) = \\ &= \int \varphi(p_x, p_y, p_z) |C(p_x, p_y, p_z, t)|^2 dp_x dp_y dp_z = \\ &= \int C^*(p_x, p_y, p_z, t) \varphi(p_x, p_y, p_z) C(p_x, p_y, p_z, t) dp_x dp_y dp_z. \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

Например, среднее значение p_x вычисляется по формуле

$$\langle p_x \rangle = \int p_x |C(p_x, p_y, p_z, t)|^2 dp_x dp_y dp_z. \quad (2.1.4)$$

Отметим, что во всех приводимых выражениях интегралы вычисляются по всей области изменения соответствующих переменных x, y, z или p_x, p_y, p_z .

Сравнение (2.1.2) и (2.1.3) указывает на то, что при одинаковой в целом структуре эти формулы неравноправны. Действительно, если среднее значение функции $f(x, y, z)$, зависящей от координат частицы, ищется непосредственно по заданной функции $\Psi(x, y, z, t)$ (формула (2.1.2)), то вычисление $\langle \varphi(p_x, p_y, p_z) \rangle$ по (2.1.3) предполагает предварительное отыскание функции $C(p_x, p_y, p_z, t)$, фигурирующей в разложении $\Psi(x, y, z, t)$ по волнам де Бройля (см. (1.7.4)).

Возникает вопрос: нельзя ли находить среднее значение произвольной функции импульса частицы непосредственно по волновой функции Ψ , описывающей ее состояние? Утвердительный ответ на этот вопрос дает известная теорема об интегралах Фурье, которую мы будем использовать здесь без доказательства. В соответствии с этой теоремой правая часть формулы (2.1.3) допускает следующее преобразование:

$$\langle \varphi(p_x, p_y, p_z) \rangle = \int \Psi^*(x, y, z, t) \varphi\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right) \Psi(x, y, z, t) dx dy dz. \quad (2.1.5)$$

Смысл выражения (2.1.5) заключается в следующем: для того чтобы найти среднее значение функции $\varphi(p_x, p_y, p_z)$ непосредственно с помощью Ψ , необходимо заменить аргументы φ символами дифференцирования по соответствующим пространственным координатам, умноженным на $(-i\hbar)$. При этом в подынтегральной функции (2.1.5) выполняется дифференцирование над стоящей позади φ функцией Ψ .

Например, для среднего значения проекции импульса p_x по формуле (2.1.5), принимая $\varphi(p_x, p_y, p_z) = p_x$ и заменяя p_x на $(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$, получим

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi^*(x, y, z, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \Psi(x, y, z, t) dx dy dz = \\ = (-i\hbar) \int \Psi^*(x, y, z, t) \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial x} dx dy dz. \quad (2.1.6)$$

Теперь выражениям (2.1.2) и (2.1.5) можно придать совершенно одинаковый вид, если изобразить проекции импульса частицы p_x, p_y, p_z дифференциальными операторами по формулам

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.1.7)$$

и записать (2.1.5) в соответствии с этим как

$$\langle \varphi(p_x, p_y, p_z) \rangle = \int \Psi^*(x, y, z, t) \varphi(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) \times \\ \times \Psi(x, y, z, t) dx dy dz. \quad (2.1.8)$$

Таким образом, мы приходим к важному результату: *в задачах о нахождении среднего значения произвольной функции $\varphi(p_x, p_y, p_z)$, зависящей от импульса частицы, с помощью функции $\Psi(x, y, z, t)$ функция $\varphi(p_x, p_y, p_z)$ изображается операторной функцией $\varphi(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$.*

Общее утверждение квантовой механики состоит в том, что *среднее значение $\langle L \rangle$ любой физической величины L (координаты, импульса, момента импульса, энергии и т. д., а также любой функции этой величины) находят по формуле*

$$\langle L \rangle = \int \Psi^*(x, y, z, t) \hat{L} \Psi(x, y, z, t) dx dy dz, \quad (2.1.9)$$

где \hat{L} — оператор, отвечающий величине L ; состояние квантовой системы описывается известной функцией $\Psi(x, y, z, t)$. В этом состоит фундаментальное значение операторов, понятие которых было введено в квантовую механику М. Борном и Н. Винером в 1926 г.

Обратимся теперь к формальной стороне вопроса. Под оператором \hat{L} мы будем понимать в широком смысле этого слова некий символ, показывающий, каким способом одной функции $\varphi(x)$ сопоставляется другая функция $f(x)$. Это символически записывается в виде умножения \hat{L} на $\varphi(x)$:

$$f(x) = \hat{L}\varphi(x). \quad (2.1.10)$$

Условимся в (2.1.10) и во всех последующих формулах для упрощения записи буквой x обозначать полный набор переменных, от которых зависят функции. Операторы мы будем обозначать буквами со «шляпкой» над ними.

Из всего многообразия операторов для изображения физических величин в квантовой механике используют только один определенный класс — так называемые *линейные самосопряженные* (иначе — *эрмитовы*) операторы.

Оператор \hat{L} называют линейным, если он удовлетворяет следующему равенству:

$$\hat{L}(C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2) = \hat{L}C_1\varphi_1 + \hat{L}C_2\varphi_2 = C_1\hat{L}\varphi_1 + C_2\hat{L}\varphi_2 = C_1f_1 + C_2f_2, \quad (2.1.11)$$

где φ_1 и φ_2 — произвольные функции; C_1 и C_2 — произвольные постоянные (постоянные числа C_1 и C_2 могут выноситься из-под знака действия оператора). Ограничение линейными операторами вытекает из принципа суперпозиции состояний. Действительно,

в (2.1.11) суперпозиция исходных функций φ_1 и φ_2 в результате действия \hat{L} переводится в суперпозицию новых функций f_1 и f_2 .

Линейный оператор \hat{L} называют самосопряженным (эрмитовым), если имеет место интегральное равенство

$$\int \varphi_1^*(x) \hat{L} \varphi_2(x) dx = \int \varphi_2(x) \hat{L}^* \varphi_1^*(x) dx \quad (2.1.12)$$

(напомним, что символ «звездочка» означает операцию комплексного сопряжения над соответствующей величиной).

На примере введенного выше оператора проекции импульса $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ покажем свойство эрмитовости (2.1.12). Пусть мы имеем две произвольные функции $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$, зависящие от декоративной координаты x частицы. Не ограничивая общности рассмотрения, примем, что при стремлении $x \rightarrow \pm\infty$ функции обращаются в нуль: $\varphi_1(\pm\infty) = \varphi_2(\pm\infty) = 0$. Если в левой части равенства (2.1.12) под оператором \hat{L} понимать \hat{p}_x , то после интегрирования по частям найдем, что

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1^* \hat{p}_x \varphi_2 dx &= (-i\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1^* \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} dx = (-i\hbar) \left[\varphi_1^*(x) \varphi_2(x) \right]_{-\infty}^{\infty} - \\ &- \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2 \frac{\partial \varphi_1^*}{\partial x} dx = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2 \frac{\partial \varphi_1^*}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2 \hat{p}_x^* \varphi_1^* dx. \end{aligned}$$

§ 2.2. Вычисление среднего значения и среднего квадратичного отклонения физической величины

Перед выводом формул сделаем некоторые предварительные замечания. В гл. 1, рассматривая некоторые фундаментальные эксперименты атомной физики, мы убедились в том, что квантовая механика по своему характеру — статистическая теория. Задание пси-функции определяет тот квантовый статистический ансамбль, к которому принадлежит наша система (частица или их совокупность), и дает полное (в квантово-механическом смысле) описание состояния этой системы.

Обратимся теперь к формуле (2.1.9), переписав ее в виде

$$\langle L \rangle = \int \Psi^*(x) \hat{L} \Psi(x) dx, \quad (2.2.1)$$

где под x , как мы условились выше, понимается полный набор переменных, от которых зависит пси-функция, а dx — элемент объема в пространстве этих переменных. Ввиду исключительной важности этой формулы проинтерпретируем ее в духе статистической обработки результатов измерений. Итак, мы имеем квантовый ансамбль, описываемый функцией $\Psi(x)$, и физическую величину L , многократные повторные измерения которой должны быть обработаны. Этой величине L сопоставляется эрмитов оператор \hat{L} , для которого по формуле (2.2.1) находят среднее значе-

ние $\langle L \rangle$. Это среднее значение совпадает со средним, полученным статистической обработкой результатов измерений.

Покажем, что *среднее значение физической величины, изображаемой эрмитовым оператором, вещественно*, т. е.

$$\langle L \rangle = \langle L \rangle^*. \quad (2.2.2)$$

Действительно, применив операцию комплексного сопряжения к обеим частям выражения (2.2.1), а также воспользовавшись формулой (2.1.12) с заменой $\varphi_2 = \Psi$, $\varphi_1^* = \Psi^*$, получим, что

$$\begin{aligned} \langle L \rangle^* &= \left(\int \Psi^*(x) \hat{L} \Psi(x) dx \right)^* = \int \Psi(x) \hat{L}^* \Psi^*(x) dx = \\ &= \int \Psi^*(x) \hat{L} \Psi(x) dx = \langle L \rangle \end{aligned}$$

(величина dx вещественна).

Знание среднего значения величины L в состоянии $\Psi(x)$ не дает ее полного статистического описания. Более детальные сведения об этой величине дает дисперсия $\langle (\Delta L)^2 \rangle$, показывающая, насколько результаты отдельных измерений в среднем отклоняются от среднего значения. По аналогии с классической статистикой отклонению от среднего $\Delta L = L - \langle L \rangle$ сопоставим оператор $\Delta \hat{L} = \hat{L} - \langle L \rangle$. Тогда квадрату отклонения $(\Delta L)^2 = (L - \langle L \rangle)^2$ должен отвечать оператор $(\Delta \hat{L})^2 = (\hat{L} - \langle L \rangle)^2$.

По общей формуле для среднего значения (2.2.1) найдем дисперсию:

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \int \Psi^*(x) (\Delta \hat{L})^2 \Psi(x) dx. \quad (2.2.3)$$

Из выражения (2.2.3) получим важную в дальнейшем приложении формулу. Для этого заметим, что так как $\langle L \rangle$ — действительное число, то оператор $\Delta \hat{L}$ эрмитов. Поэтому, пользуясь формулой (2.1.12) и полагая в ней $\varphi_1^* = \Psi^*$ и $\varphi_2 = \Delta \hat{L} \Psi$, получим

$$\begin{aligned} \langle (\Delta L)^2 \rangle &= \int \Psi^* (\Delta \hat{L})^2 \Psi dx = \int \Psi^* \Delta \hat{L} (\Delta \hat{L} \Psi) dx = \\ &= \int (\Delta \hat{L} \Psi) (\Delta \hat{L}^* \Psi^*) dx = \int (\Delta \hat{L} \Psi) (\Delta \hat{L} \Psi)^* dx = \int |\Delta \hat{L} \Psi|^2 dx. \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

§ 2.3. Собственные значения и собственные функции операторов

Среди задач о нахождении пси-функций различных состояний квантовой системы особенно важна задача о состояниях, в которых какая-либо физическая величина имеет определенное значение. Такие состояния принято называть *собственными состояниями* этой величины.

Одно из основных утверждений квантовой механики состоит в том, что *состояние, в котором физическая величина имеет оп-*

ределенное значение L , описывается функцией Ψ_L , являющейся решением уравнения

$$\hat{L}\Psi_L = L\Psi_L, \quad (2.3.1)$$

где L — оператор, отвечающий данной физической величине.

Покажем, что уравнение (2.3.1) дает правильный способ для нахождения функции Ψ_L с требуемыми свойствами. Найдем среднее значение L в состоянии, описываемом функцией Ψ_L . В соответствии с формулой (2.2.1)

$$\langle L \rangle = \int \Psi_L^* \hat{L} \Psi_L dx = \int \Psi_L^* L \Psi_L dx = L \int |\Psi_L|^2 dx = L. \quad (2.3.2)$$

При выводе (2.3.2) было использовано уравнение (2.3.1) и условие нормировки волновой функции (формула (1.6.5)).

Из выражения (2.2.4), в котором вместо произвольной Ψ берется функция Ψ_L , а также из равенства (2.3.2) следует, что в состоянии $\Psi_L \langle (\Delta L)^2 \rangle = 0$. Полученные результаты $\langle L \rangle = L$ и $\langle (\Delta L)^2 \rangle = 0$ означают, что в состоянии Ψ_L интересующая нас физическая величина не имеет распределения, а принимает определенное единственное значение.

В качестве примера, использующего уравнение (2.3.1), найдем волновую функцию для свободного движения частицы с заданной проекцией импульса $p_x = p_0$. Подставляя в (2.3.1) в качестве \hat{L} оператор проекции импульса $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, а в качестве параметра L — величину p_0 , получим

$$-i\hbar \frac{\partial \psi_{p_0}(x)}{\partial x} = p_0 \psi_{p_0}(x). \quad (2.3.3)$$

Решением такого дифференциального уравнения является функция

$$\psi_{p_0}(x) = A \exp[(i p_0 x)/\hbar], \quad (2.3.4)$$

представляющая собой пространственную часть бегущей в сторону положительных значений x (при $p_0 > 0$) монохроматической волны де Бройля.

Уравнение (2.3.3) легко обобщается на случай произвольно направленного импульса \mathbf{p} свободной частицы. В соответствии с формулами (2.1.7) оператор импульса дается дифференциальным оператором

$$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{e}_x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) + \mathbf{e}_y \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) + \mathbf{e}_z \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla, \quad (2.3.5)$$

где $\nabla = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z}$ — оператор «набла».

В этом случае уравнение (2.3.1) имеет вид

$$-i\hbar \nabla \psi_{p_0}(\mathbf{r}) = p_0 \psi_{p_0}(\mathbf{r}); \quad (2.3.6)$$

его решение, описывающее состояние свободной частицы с импульсом \mathbf{p}_0 , представляется функцией

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = A \exp[i(\mathbf{p}_0 \mathbf{r})/\hbar]. \quad (2.3.7)$$

Среди операторов в квантовой механике основную роль играют два типа линейных операторов:

а) дифференциальные операторы $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$, $\frac{\partial}{\partial t}$ и

б) операторы вида $f(\mathbf{r}, t)$, действие которых сводится к умножению функции $f(\mathbf{r}, t)$ на функцию Ψ .

Особенный интерес представляют дифференциальные операторы, для которых уравнение (2.3.1) является в общем случае дифференциальным уравнением в частных производных. Из математики известно, что для получения частных решений таких уравнений необходимо задать граничные условия. В качестве примера можно сослаться на хорошо известные задачи об упругих колебаниях в сплошных ограниченных средах.

Условия, которые накладывает квантовая механика на решения уравнения (2.3.1), существенно отличаются от тех, что сравнительно просто формулируются в классических задачах. Связано это с тем, что в квантовой механике пси-функция всегда определяется во всей области изменения тех переменных, от которых она зависит, например для функции $\psi(x, y, z)$, аргументами которой являются декартовы координаты частицы, — в области $-\infty < x, y, z < +\infty$. Поэтому в квантовой механике условия на пси-функцию формулируются в виде трех требований: 1) однозначности, 2) непрерывности, 3) конечности (за исключением, быть может, некоторых особых точек). Кроме того, пси-функция должна иметь непрерывную и конечную (за исключением, быть может, некоторых особых точек) первую производную.

Совокупность перечисленных требований, предъявляемых к волновой функции, носит название *стандартных условий*. Эти условия вытекают из основного физического смысла пси-функции и приводят к тому, что во многих случаях решения уравнения (2.3.1), удовлетворяющие им, существуют не при любых значениях параметра L , а лишь при некоторых определенных $L = L_1, L_2, \dots$. Соответствующие этим значениям решения Ψ_1, Ψ_2, \dots называют *собственными функциями* оператора \hat{L} , а сами значения L_1, L_2, \dots , при которых решения существуют, — *собственными значениями* оператора.

В § 2.9 рассмотрены некоторые простые примеры решения уравнения (2.3.1).

Возникает вопрос: какая связь существует между собственными значениями оператора и числовыми значениями физической величины (связанной с данным оператором), наблюдаемыми на опыте?

Ответ на этот вопрос дает следующий постулат: *совокупность всех собственных значений оператора \hat{L} тождественна с совокупностью всех возможных результатов измерений механической величины L , изображаемой оператором \hat{L} .*

Совокупность собственных значений оператора \hat{L} называют *спектром оператора* или *спектром величины L* . Спектр может быть *дискретным*, когда он состоит из дискретных значений: $L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$. Если совокупность собственных значений образует непрерывную последовательность, то спектр называют *непрерывным* или *сплошным*. В общем случае спектр может включать как дискретные, так и непрерывные области.

В том случае, когда возможные значения физической величины представляются дискретным спектром, говорят, что величина имеет *квантованные значения*.

§ 2.4. Основные свойства собственных значений и собственных функций операторов

Обратимся к изучению основных свойств собственных значений и собственных функций эрмитовых операторов. Рассмотрим вначале более простой случай дискретного спектра физической величины. Уравнение (2.3.1) на собственные значения и функции может быть представлено в виде

$$\hat{L}\Psi_n = L_n\Psi_n. \quad (2.4.1)$$

Здесь индекс n нумерует последовательность собственных значений и функций оператора \hat{L} .

Сформулируем одно из важнейших свойств собственных функций. С этой целью введем понятие об *ортогональности функций*. Пусть мы имеем две произвольные функции φ_1 и φ_2 . Эти функции называют ортогональными, если имеет место условие

$$\int \varphi_1^*(x) \varphi_2(x) dx = 0. \quad (2.4.2)$$

Здесь интеграл взят по всей области изменения переменных, от которых зависят функции (для простоты записи мы вновь обозначили полный набор переменных через x).

Покажем, что собственные функции эрмитова оператора $\hat{L}\Psi_n$ и Ψ_m , принадлежащие различным собственным значениям L_n и L_m , ортогональны между собой, т. е.

$$\int \Psi_n^*(x) \Psi_m(x) dx = 0, \text{ если } n \neq m. \quad (2.4.3)$$

Так как Ψ_n и Ψ_m — собственные функции, они являются решениями уравнений

$$\hat{L}\Psi_n = L_n\Psi_n \text{ и } \hat{L}\Psi_m = L_m\Psi_m. \quad (2.4.4)$$

Получим от первого уравнения (2.4.4) комплексно сопряженное

$$\widehat{L}^* \Psi_n^* = L_n \Psi_n^* \quad (2.4.5)$$

(в (2.4.5) мы использовали вещественность L_n).

Умножим второе уравнение (2.4.4) слева на Ψ_n^* , а (2.4.5) — слева на Ψ_m , вычтем второе получившееся при этом уравнение из первого. Тогда будем иметь

$$\Psi_n^* \widehat{L} \Psi_m - \Psi_m \widehat{L}^* \Psi_n^* = (L_m - L_n) \Psi_n^* \Psi_m.$$

Проинтегрировав обе части этого уравнения по всей области изменения переменных, получим

$$\int \Psi_n^* \widehat{L} \Psi_m dx - \int \Psi_m \widehat{L}^* \Psi_n^* dx = (L_m - L_n) \int \Psi_n^* \Psi_m dx. \quad (2.4.6)$$

В силу эрмитовости оператора \widehat{L} левая часть (2.4.6) равна нулю (для того чтобы в этом убедиться, достаточно в определении (2.1.12) положить $\varphi_1 = \Psi_n$ и $\varphi_2 = \Psi_m$), а следовательно,

$$(L_m - L_n) \int \Psi_n^* \Psi_m dx = 0.$$

Так как, по допущению, $L_m \neq L_n$, то отсюда следует справедливость (2.4.3).

В дальнейшем на ряде примеров и задач мы увидим, что основные свойства квантовых систем определяются поведением собственных функций оператора энергии (более подробно об этом см. в § 2.8). При этом в квантовой механике доказываются ряд результатов о свойствах этих функций, которые мы примем как данные, но будем иметь возможность проверить их на различных примерах. Собственные функции одномерного движения частицы, отвечающие дискретному спектру оператора энергии, обращаются в нуль при устремлении переменной, от которой они зависят, к бесконечности. Согласно статистическому толкованию, это означает, что вероятность найти частицу на бесконечности равна нулю. Следовательно, дискретный спектр в случае одномерного движения частицы лежит в области таких значений энергии, при которых частица в данных физических условиях не может уйти на бесконечность. Говорят, что такая частица *локализована* в конечной области пространства или находится в *связанном состоянии*.

В этом случае интеграл $\int |\Psi_n(x)|^2 dx$ в бесконечных пределах сходится и, следовательно, пси-функцию можно нормировать к единице:

$$\int |\Psi_n(x)|^2 dx = \int \Psi_n^*(x) \Psi_n(x) dx = 1.$$

Это равенство можно объединить с формулой (2.4.3) в одно:

$$\int \Psi_n^*(x) \Psi_m(x) dx = \delta_{nm}, \quad (2.4.7)$$

где δ_{nm} — так называемый дельта-символ Кронекера:

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 1, & \text{если } n = m, \\ 0, & \text{если } n \neq m. \end{cases} \quad (2.4.8)$$

Функции, удовлетворяющие условию (2.4.7), называют *ортонормированными* и *нормированными (ортонормированными)*.

В том случае, когда спектр собственных значений оператора \hat{L} непрерывен, доказанные теоремы в той форме, в какой они сформулированы выше, непосредственно неприменимы. Однако и в этом случае собственные значения эрмитовых операторов вещественны, а уравнение на собственные значения и функции имеет вид

$$\hat{L}\Psi_L(x) = L\Psi_L(x), \quad (2.4.9)$$

где функция $\Psi_L(x)$ зависит от L как от параметра.

Собственные функции оператора энергии с непрерывным спектром не обращаются в нуль на бесконечности; их асимптотическое поведение (т. е. поведение при больших значениях аргумента) аналогично плоской волне де Бройля $\exp(ikr)$. Точнее говоря, $|\Psi(x)|$ стремится к конечной, отличной от нуля постоянной, а интеграл $\int |\Psi(x)|^2 dx$, вычисленный по всей области изменения переменных, расходится. Частица в этом случае находится в инфинитном движении, или, иначе, находится в *несвязанном состоянии*. В § 2.7 подробно обсуждается проблема квантования энергии и поведения собственных функций оператора Гамильтона.

Свойства ортонормированности волновых функций непрерывного спектра выражаются в специальной форме с помощью особого символа $\delta(L-L')$, называемого *функцией Дирака* или *δ -функцией*. Основные свойства этой функции рассмотрены в приложении.

Мы проиллюстрируем нормировку пси-функции непрерывного спектра на простом примере волн де Бройля, являющихся собственными функциями оператора импульса (см. формулы (2.3.3) — (2.3.7)). Начнем с простейшей одномерной задачи, считая, что импульс частицы направлен вдоль оси Ox . В этом случае волновая функция дается формулой (2.3.4) и нормировочный интеграл для таких функций равен

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^*(x) \psi_{p'}(x) dx = A^2 \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \int_{-\alpha}^{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar}(p-p')x} dx =$$

$$\begin{aligned}
&= A^2 \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(p-p')x} \Big|_{-\alpha}^{\alpha}}{-i(p-p')/\hbar} = 2A^2 \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin\left(\frac{p-p'}{\hbar}\alpha\right)}{(p-p')/\hbar} = \\
&= 2\pi A^2 \delta[(p-p')/\hbar] = 2\pi \hbar A^2 \delta(p-p'). \quad (2.4.10)
\end{aligned}$$

Окончательный результат в (2.4.10) получен с использованием формул приложения (П. 7) и (П. 4).

Из (2.4.10) находим значение нормировочного коэффициента:

$$A = 1/(2\pi\hbar)^{1/2}, \quad (2.4.11)$$

т. е. нормированная на δ -функцию волновая функция, описывающая состояние свободной частицы с заданным импульсом p , имеет вид

$$\psi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} px\right]. \quad (2.4.12)$$

Условие ортонормированности для таких функций выражается равенством, следующим из (2.4.10):

$$\int \psi_p^*(x) \psi_{p'}(x) dx = \delta(p-p'). \quad (2.4.13)$$

В трехмерном случае, когда импульс частицы направлен произвольно относительно осей координат, вместо (2.4.12) имеем

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\mathbf{r}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y + p_z z)}. \quad (2.4.14)$$

Нормировка в этом случае дается условием

$$\int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) dV = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \quad (2.4.15)$$

где трехмерная δ -функция определяется выражением

$$\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \delta(p_x - p'_x) \delta(p_y - p'_y) \delta(p_z - p'_z). \quad (2.4.16)$$

Если теперь отвлечься от волн де Бройля, то в общем случае собственных функций $\Psi_L(x)$ непрерывного спектра условие ортонормированности выглядит так:

$$\int \Psi_L^*(x) \Psi_{L'}(x) dx = \delta(L - L'). \quad (2.4.17)$$

В математике доказывается, что система собственных функций операторов образует полную систему. Это означает, что любую функцию $\Psi(x)$, определенную в той же области переменных, можно представить в виде ряда по собственным функциям:

$$\Psi(x) = \sum_n C_n \Psi_n(x), \quad (2.4.18)$$

где C_n — постоянные, в общем случае комплексные, коэффициенты разложения (амплитуды частных состояний).

Пользуясь свойством (2.4.7) функций $\Psi_n(x)$, можно найти коэффициенты разложения C_n . Для этой цели умножим выражение (2.4.18) на $\Psi_m^*(x)$ и проинтегрируем по всей области переменных

$$\int \Psi_m^*(x) \Psi(x) dx = \sum_n C_n \int \Psi_m^*(x) \Psi_n(x) dx.$$

В силу ортонормированности функций $\Psi_n(x)$ интегралы справа дают дельта-символ δ_{nm} (см. 2.4.7)). Используя его определение (2.4.8), получим

$$\int \Psi_m^*(x) \Psi(x) dx = \sum_n C_n \delta_{nm} = C_m.$$

Меняя в последнем выражении индекс m на n , находим, что

$$C_n = \int \Psi_n^*(x) \Psi(x) dx. \quad (2.4.19)$$

Мы получили важный результат, состоящий в том, что коэффициент разложения C_n определяется значением интеграла перекрытия исходной функции $\Psi(x)$ с функцией $\Psi_n(x)$ некоторого частного состояния. Если по каким-то причинам эти функции оказываются ортогональными друг другу (интеграл в (2.4.19) обращается в нуль), функция $\Psi_n(x)$ не представлена в разложении (2.4.18).

Частным случаем такого разложения по ортонормированным функциям является известный ряд Фурье (роль $\Psi_n(x)$ в нем играют гармонические функции).

Для собственных функций непрерывного спектра вместо суммы в (2.4.18) имеет место разложение в интеграл, подобный интегралу Фурье:

$$\Psi(x) = \int C(L) \Psi_L(x) dL, \quad (2.4.20)$$

где $C(L)$ представляет собой функцию непрерывной переменной L .

Не повторяя выкладок, приведших нас к формуле (2.4.19), запишем конечный результат для функции $C(L)$:

$$C(L) = \int \Psi_L^*(x) \Psi(x) dx. \quad (2.4.21)$$

Установленные нами представления любой функции в виде разложений (2.4.18) или (2.4.20) по собственным функциям операторов играют фундаментальную роль в квантовой механике. Они дают возможность любое состояние $\Psi(x)$ представить в виде суперпозиции состояний, относящихся к определенным значениям физической величины L (с дискретным или непрерывным спектром).

§ 2.5. Общий квантово-механический метод вычисления вероятностей результатов измерений

Пусть оператор L , представляющий некоторую физическую величину L , обладает дискретным спектром собственных значений L_1, L_2, \dots и отвечающих им собственных функций $\Psi_1(x); \Psi_2(x), \dots$. На основании свойства полноты этих функций представим произвольную функцию $\Psi(x)$, описывающую некоторое состояние квантовой системы, в виде суперпозиции

$$\Psi(x) = \sum_n C_n \Psi_n(x). \quad (2.5.1)$$

Для комплексно сопряженной функции $\Psi^*(x)$ получим аналогичное равенство

$$\Psi^*(x) = \sum_m C_m^* \Psi_m^*(x) \quad (2.5.2)$$

(индекс суммирования m пробегает тот же ряд значений, что и n).

Подставив разложения (2.5.1) и (2.5.2) в формулу (2.1.9), для среднего значения величины L в состоянии $\Psi(x)$ получим

$$\langle L \rangle = \int \Psi^* L \Psi dx = \sum_n \sum_m C_m^* C_n \int \Psi_m^* \hat{L} \Psi_n dx. \quad (2.5.3)$$

Так как Ψ_n есть собственная функция оператора L , то (см. (2.4.1))

$$\hat{L} \Psi_n = L_n \Psi_n.$$

Воспользовавшись этим уравнением и ортонормированностью функций Ψ_n , найдем из (2.5.3)

$$\langle L \rangle = \sum_n \sum_m C_m^* C_n L_n \delta_{nm} = \sum_n |C_n|^2 L_n. \quad (2.5.4)$$

Если теперь перемножить ряды (2.5.1) и (2.5.2), проинтегрировать результат по всему пространству, то из условия нормировки функции $\Psi(x)$ получим равенство

$$\begin{aligned} 1 &= \int \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \sum_n \sum_m C_m^* C_n \int \Psi_m^*(x) \Psi_n(x) dx = \\ &= \sum_n \sum_m C_m^* C_n \delta_{nm} = \sum_n |C_n|^2. \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

С другой стороны, если функция $P(L_n)$ дает вероятность того, что случайная величина L имеет одно из своих возможных значений L_n , то по определению среднего имеем

$$\langle L \rangle = \sum_n L_n P(L_n). \quad (2.5.6)$$

При этом вероятности $P(L_n)$ должны удовлетворять условию нормировки:

$$\sum_n P(L_n) = 1. \quad (2.5.7)$$

Непосредственное сравнение формул (2.5.4) и (2.5.5) с (2.5.6) и (2.5.7) показывает, что

$$P(L_n) = |C_n|^2. \quad (2.5.8)$$

Полученный результат может быть сформулирован следующим образом: *вероятность найти в акте измерения значение физической величины L равным одному из ее возможных значений L_n определяется квадратом модуля амплитуды собственного состояния Ψ_n , с которым это состояние представлено в разложении $\Psi(x)$* (2.5.1).

Совершенно аналогично находят вероятность того или иного значения величины, имеющей непрерывный спектр. В этом случае разложение произвольной функции $\Psi(x)$ по собственным функциям оператора \hat{L} с непрерывным спектром описывается формулой (2.4.20). Среднее значение величины L дается выражением

$$\langle L \rangle = \int |C(L)|^2 L dL \quad (2.5.9)$$

(сравните с формулой (2.5.4)).

Из нормировки функции $\Psi(x)$ следует условие на $C(L)$:

$$1 = \int |C(L)|^2 dL \quad (2.5.10)$$

(сравните с формулой (2.5.5)).

Если вероятность того, что значение непрерывной случайной величины лежит между L и $L+dL$, равна $dP(L)$, то

$$\langle L \rangle = \int L dP(L) \quad (2.5.11)$$

при условии, что

$$\int dP(L) = 1. \quad (2.5.12)$$

Сравнение формул (2.5.9) и (2.5.10) соответственно с (2.5.11) и (2.5.12) показывает, что

$$dP(L) = |C(L)|^2 dL \quad (2.5.13)$$

(сравните с формулой (2.5.8)).

Физическое содержание выражения (2.5.13) совершенно аналогично содержанию формулы (2.5.8).

Рассмотрим простой пример, иллюстрирующий полученные выше результаты. Допустим, что некоторое состояние частицы описывается волновой функцией $\Psi(x)$, заданной в виде функции от декартовой координаты x частицы. Уже известное нам выражение

$$dP(x) = |\Psi(x)|^2 dx \quad (2.5.14)$$

на основании статистической интерпретации пси-функции дает распределение вероятностей x -й координаты частицы.

Представим теперь, что нас интересует в заданном функцией $\Psi(x)$ состоянии распределение вероятностей проекции ее импульса p_x . В соответствии с принципом суперпозиции состояний разложим заданную волновую функцию по полному набору собственных функций оператора проекции импульса \hat{p}_x (по одномерным волнам де Бройля (2.4.12)):

$$\Psi(x) = \int C(p_x) \psi_{p_x}(x) dp_x, \quad (2.5.15)$$

где

$$C(p_x) = \int \psi_{p_x}^*(x) \Psi(x) dx \quad (2.5.16)$$

(мы воспользовались формулами (2.4.20) и (2.4.21), в которых роль функций $\Psi_L(x)$ играют $\psi_{p_x}(x)$; в этом пункте рассуждений нет необходимости в явном виде функций $\psi_{p_x}(x)$).

В соответствии с изложенным выше (см. (2.5.13)) элементарная вероятность того, что при измерении x -компонента импульса частицы окажется в интервале от p_x до $p_x + dp_x$, равна

$$dP(p_x) = |C(p_x)|^2 dp_x. \quad (2.5.17)$$

Бросается в глаза симметрия приводимых выше выражений. Так, если мы знаем явный вид функций $C(p_x)$, то по (2.5.15) знаем и $\Psi(x)$; справедливо и обратное — вид функции $\Psi(x)$ определяет в соответствии с (2.5.16) $C(p_x)$. В совершенно схожей форме записываются и выражения для элементарных вероятностей $dP(x)$ и $dP(p_x)$.

Поэтому функцию $C(p_x)$ можно рассматривать как пси-функцию частицы, аргументом которой является проекция импульса p_x . Разумеется, эта функция описывает в других терминах то же самое физическое состояние частицы, что и $\Psi(x)$.

В том случае, когда состояние частицы задано функцией $\Psi(x)$, говорят о задании состояния в *координатном*, или *x -представлении*; в том случае, когда это же состояние задано функцией $C(p_x)$, говорят об *импульсном*, или *p -представлении*. Формулы (2.5.15) и (2.5.16) представляют собой преобразование пси-функции соответственно от p -представления к x -представлению и наоборот.

§ 2.6. Соотношение неопределенностей Гейзенберга

В классической механике частица (материальная точка) в любой момент времени занимает строго определенное место в пространстве и обладает определенным импульсом. На возмож-

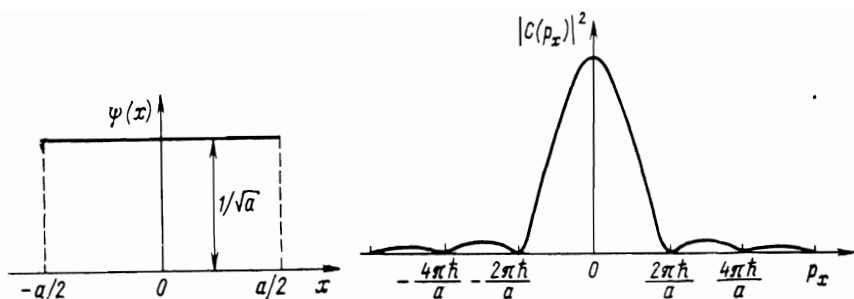


Рис. 2.1

Рис. 2.2

ности одновременного точного (или сколь угодно точного) определения координат и импульса частицы основана классическая механика, из динамических уравнений которой следует, что совокупности всех координат и всех соответствующих им импульсов полностью определяют состояние частицы (или системы частиц).

Своеобразие свойств микрочастиц вносит существенное ограничение на возможность такого детерминистического описания состояний. Действительно, как мы уже знаем, в определенных экспериментальных ситуациях микрочастицы проявляют то корпускулярные, то волновые свойства. Так как свойства частиц и волн не только слишком различны, но во многих отношениях исключают друг друга, а частицы тем не менее имеют единую природу, приходится признать, что более адекватной природе микрочастиц теорией является квантовая механика, основанная на статистическом (вероятностном) описании состояний частиц. Обратимся к вопросу о координате и импульсе частицы в рамках квантово-механического описания, используя для этого результаты § 2.5.

Рассмотрим частицу, обладающую одной степенью свободы и находящуюся где-то вблизи начала координат. Допустим, что при измерении ее координаты x с некоторой экспериментальной точностью a мы с достоверностью констатируем тот факт, что возможное положение частицы на оси x определяется условием $-a/2 \leq x \leq +a/2$. Отсюда следует, что пси-функция частицы отлична от нуля лишь в этой области от $-a/2$ до $+a/2$. Конкретный вид этой функции может быть различным и определяться теми физическими условиями, в которых находится частица. Поскольку наши дальнейшие рассуждения будут носить качественный характер, примем для простоты, что в области от $-a/2$ до $+a/2$ пси-функция частицы просто постоянна, т. е. дается законом

$$\Psi(x) = \begin{cases} 1/\sqrt{a} & \text{при } |x| \leq a/2, \\ 0 & \text{при } |x| > a/2. \end{cases} \quad (2.6.1)$$

График функции изображен на рис. 2.1. Высота на участке $|x| \leq a/2$ выбрана равной $1/\sqrt{a}$ для того, чтобы $\Psi(x)$ была нормирована на единицу.

Нетрудно видеть, что на отрезке $-a/2 \leq x \leq +a/2$, частица с равной вероятностью может быть найдена в любой точке, так что величина $\Delta x = a$ является мерой неопределенности ее координаты x .

Что можем мы сказать о проекции импульса этой частицы на ось x ? Пока только то, что функция, изображенная на рис. 2.1, не является волной де Бройля, а следовательно, частица в состоянии (2.6.1) не обладает определенным импульсом. В соответствии с общей идеологией, изложенной в § 2.5, по формуле

$$dP(p_x) = |C(p_x)|^2 dp_x$$

мы найдем при измерении значение проекции импульса частицы на ось x в интервале от p_x до $p_x + dp_x$ (см. (2.5.17)).

Подставив в формуле (2.5.16) выражение (2.4.12) для волны $\psi_{p_x}(x)$, найдем, что

$$\begin{aligned} C(p_x) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} \Psi(x) dx = \frac{1}{(2\pi\hbar a)^{1/2}} \int_{-a/2}^{a/2} e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} dx = \\ &= \left(\frac{a}{2\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{\sin[p_x a / (2\hbar)]}{p_x a / (2\hbar)} \end{aligned} \quad (2.6.2)$$

(при получении конечного результата мы воспользовались формулой (1.4.8)).

Кривая на рис. 2.2 изображает график функции $|C(p_x)|^2$, дающей плотность вероятности различных значений x -компоненты импульса частицы для функции, представленной на рис. 2.1 (с зависимостью подобного вида мы встречались ранее в § 1.4).

Как видно из приведенного рисунка, частица в состоянии (2.6.1) не характеризуется определенным импульсом. Поскольку, за исключением точек $p_x = \pm n(2\pi\hbar/a)$, плотность вероятности как функция p_x отлична от нуля, при измерении импульса частицы мы можем в принципе получить любое значение p_x от $-\infty$ до $+\infty$. Однако вне интервала $|p_x| \leq 2\pi\hbar/a$ функция $|C(p_x)|^2$ оказывается пренебрежимо малой, так что в качестве меры неопределенности значения импульса частицы примем $\Delta p_x \sim \hbar/a$ (речь здесь идет только о порядковой оценке). Отсюда произведение неопределенностей координаты и компоненты импульса частицы удовлетворяет условию

$$\Delta x \Delta p_x \sim a(\hbar/a) = \hbar. \quad (2.6.3)$$

Полученную связь величин Δx и Δp_x называют **соотношением неопределенностей**, она была установлена В. Гейзенбергом в 1927 г. (ниже мы приведем точную формулировку этого соотношения).

Физическое содержание условия (2.6.3) заключается в следующем: невозможны такие состояния микрочастиц, в которых они имели бы одновременно точные значения координаты x и компоненты импульса p_x . При этом чем меньше неопределенность одной из величин (x или p_x), тем больше неопределенность другой.

Проиллюстрируем это положение двумя предельными случаями. При $a \rightarrow \infty$ осцилляции функции $|C(p_x)|^2$ все чаще, центральный пик все выше и уже (его высота $\sim a$, а ширина $\sim 1/a$). Следовательно, спектр допустимых p_x сводится практически к одному значению $p_x = 0$. Таким образом, плохая локализация частицы в пространстве приводит к состоянию с хорошо определенным импульсом (рис. 2.3, а).

В обратном предельном случае, когда $a \rightarrow 0$, спектр p_x практически неограничен (рис. 2.3, б).

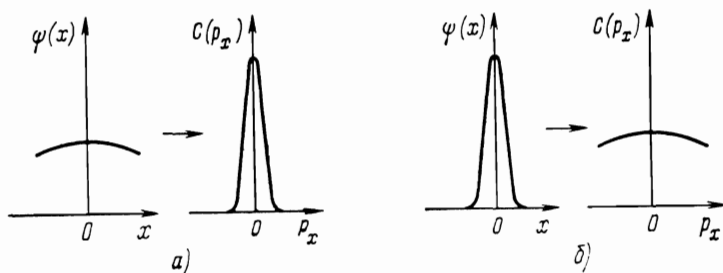


Рис. 2.3

Разумеется, полученные результаты справедливы не только для частного состояния (2.6.1), но имеют универсальный характер, поскольку выражают собой известные свойства интегралов Фурье. Это можно понять из качественной оценки интеграла

$$C(p_x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} dx.$$

В случае плавной функции $\Psi(x)$ (ее можно считать практически постоянной в очень широком интервале x и, следовательно, вынести из-под знака интеграла) под интегралом остается осциллирующая функция $\exp(-ip_x x/\hbar)$. Такой интеграл мал, если $p_x \neq 0$, значителен ($\sim \langle \Psi(x) \rangle a$) в точке $p_x = 0$ ($\langle \Psi(x) \rangle$ — среднее значение $\Psi(x)$ на области задания, a — характерная длина изменения $\Psi(x)$).

В случае очень резкой функции $\Psi(x)$ интеграл берется по узкой области переменной x вблизи, например, нуля. Если область, где $\Psi(x)$ отлична от нуля и примерно равна a , то в пределах этого участка функция $\Psi(x)$ вновь может быть вынесена в любой точке из-под знака интеграла. В оставшемся интеграле

все значения $p_x \neq 0$, для которых $p_x a / \hbar \ll 1$, дадут вклад в функцию $C(p_x)$.

Теперь обратимся к точной формулировке соотношения неопределенностей. Мы имеем два статистических распределения:

$$dP(x) = |\Psi(x)|^2 dx \text{ для координаты } x,$$

$$dP(p_x) = |C(p_x)|^2 dp_x \text{ для компоненты импульса } p_x$$

(напомним, что функции $\Psi(x)$ и $C(p_x)$ связаны между собой фурье-преобразованием (2.5.15) и (2.5.16)).

Средние значения величин даются формулами

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x)|^2 dx \text{ и } \langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p_x |C(p_x)|^2 dp_x. \quad (2.6.4)$$

Статистические разбросы отдельных результатов измерений от средних величин характеризуются *дисперсиями*:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 |\Psi(x)|^2 dx;$$

$$\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (p_x - \langle p_x \rangle)^2 |C(p_x)|^2 dp_x. \quad (2.6.5)$$

Для *средних квадратичных отклонений* $\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}$ и $\sqrt{\langle (\Delta p_x)^2 \rangle}$, определенных в соответствии с формулами (2.6.5), имеет место математическая теорема из теории интегралов Фурье, утверждающая, что

$$\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} \sqrt{\langle (\Delta p_x)^2 \rangle} \geq \hbar/2. \quad (2.6.6)$$

Это и есть точная формулировка соотношения неопределенностей Гейзенберга.

Соотношение, аналогичное (2.6.6), имеет место для y и p_y , для z и p_z , а также для ряда других пар величин (такие пары величин называют *канонически сопряженными*).

Соотношение неопределенностей не накладывает никаких ограничений на точность измерения координаты x и, например, проекции импульса на ось Y или Z .

Соотношение неопределенностей выражает один из фундаментальных законов физики микромира, и с его помощью можно получить ряд важных результатов. Как правило, в расчетах вместо точной формулировки (2.6.6) используют приближенный вариант записи

$$\Delta x \Delta p_x \sim \hbar, \quad (2.6.7)$$

который позволяет получать оценки по порядку величины. На примере двух задач продемонстрируем применение соотношения неопределенности.

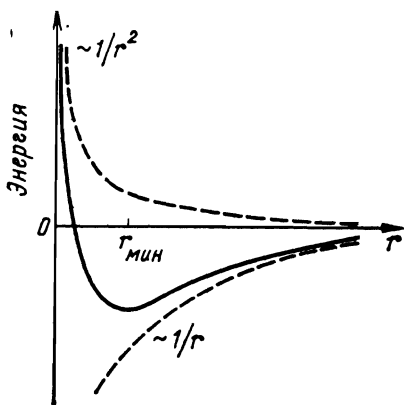


Рис. 2.4

1. Оценить исходя из соотношения неопределенностей (2.6.7) минимальную энергию и размер атома водорода.

Атом водорода представляет собой электронейтральную систему, состоящую из массивного ядра (протона) и электрона в связанном состоянии. Считая ядро неподвижным, поместим его в начале координат. Полная энергия атома складывается из кинетической энергии электрона и потенциальной энергии взаимодействия электрона с протоном:

$$E = p^2/(2m_e) - e^2/r, \quad (2.6.8)$$

где p и m_e — импульс и масса электрона; r — расстояние между частицами.

Если бы атом являлся классической системой, то его минимальная энергия

была бы равна $-\infty$ и соответствовала покоящемуся электрону, упавшему на ядро ($r=0$ и $p=0$).

В квантово-механической системе, какой является атом, состояние с точно определенными (нулевыми) значениями координаты и импульса электрона невозможно ввиду его несовместимости с соотношением неопределенностей. Следовательно, мы должны допустить, что в состоянии с минимальной энергией электрон локализован где-то вблизи нуля и обладает небольшим импульсом, так что неопределенность его координаты порядка самой координаты ($\Delta r \sim r$), а неопределенность импульса порядка самого импульса ($\Delta p \sim p$).

Тогда из условия (2.6.7) получим, что

$$rp \sim \hbar, \text{ или } p \sim \hbar/r. \quad (2.6.9)$$

Заменив согласно (2.6.9) p на r в выражении (2.6.8), найдем

$$E \sim \hbar^2/(2m_e r^2) - e^2/r. \quad (2.6.10)$$

Нетрудно видеть, что при некотором расстоянии электрона от ядра $r=r_{\text{мин}}$ энергия атома (2.6.10) минимальна (рис. 2.4).

Продифференцировав выражение (2.6.10) по r и приравняв производную нулю, придем к равенству

$$-\hbar^2/(m_e r^3) + e^2/r^2 = 0,$$

из которого следует, что

$$r_{\text{мин}} \sim \hbar^2/(m_e e^2). \quad (2.6.11)$$

Полученное значение размера атома совпадает с радиусом первой боровской орбиты водородного атома.

Подставив (2.6.11) в выражение (2.6.10), найдем минимальную энергию атома водорода:

$$E_{\text{мин}} \sim \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e e^2}{\hbar} \right)^2 - e^2 \frac{m_e e^2}{\hbar^2} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar}. \quad (2.6.12)$$

Как и следовало ожидать, величина (2.6.12) совпадает с энергией основного состояния атома водорода (см. § 2.9, п. 3).

2. Для частицы с массой m , находящейся в одномерном потенциальном поле $U(x) = \frac{1}{2} kx^2$ (гармонический осциллятор с собственной частотой $\omega = \sqrt{k/m}$), получить оценку минимально возможной энергии.

Полная энергия частицы складывается из ее кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}. \quad (2.6.13)$$

В классической задаче минимальная энергия была бы равна нулю и отвечала бы покоящейся на дне потенциальной ямы частице. Такое состояние с точно определенными (нулевыми) координатой и импульсом частицы несовместимо с соотношением неопределенностей. Поэтому в квантовом случае состояние с минимальной энергией реализуется тогда, когда частица находится где-то вблизи начала координат, имея при этом небольшой импульс, так что неопределенности координаты и импульса удовлетворяют условию $\Delta x \sim x$ и $\Delta p_x \sim p_x$.

Из соотношения (2.6.7) тогда следует, что $p_x \sim \hbar/x$ и

$$E \sim \hbar^2/(2mx^2) + kx^2/2. \quad (2.6.14)$$

Как наглядно видно из рис. 2.5, на котором приведена зависимость энергии одномерного гармонического осциллятора от координаты частицы, полученная с помощью соотношения неопределенности, выражение (2.6.14) имеет минимум при $|x| = x_{\text{мин}}$.

Продифференцировав (2.6.14) по x и приравняв производную нулю, получим равенство

$$-\hbar^2/(mx^3) + kx = 0,$$

откуда
$$x_{\text{мин}} = [\hbar^2/(km)]^{1/4}. \quad (2.6.15)$$

Подстановка (2.6.15) в (2.6.14) приводит к оценке минимально возможной энергии:

$$E_{\text{мин}} \sim \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\sqrt{km}}{\hbar} + \frac{k}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{km}} = \hbar \sqrt{k/m} = \hbar \omega. \quad (2.6.16)$$

Полученный результат совпадает по порядку величины с энергией основного состояния квантового осциллятора (см. § 2.9, п. 4).

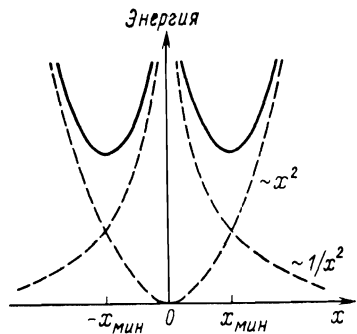


Рис. 2.5

§ 2.7. Уравнение Шредингера

Развивая идею де Бройля об оптико-механической аналогии в поведении микрочастиц и используя принцип Гамильтона классической механики, Э. Шредингер в 1926 г. установил свое знаменитое уравнение, являющееся основным уравнением квантовой механики.

Существует соответствие между теорией, построенной на основе уравнения Шредингера, и классической механикой Ньютона. При этом теория Шредингера есть общая формулировка, включающая теорию Ньютона как частный случай в макроскопическом пределе. Если прибегать к помощи аналогии, то ситуация подобна тому, как специальная теория относительности

включает в себя теорию Ньютона как частный случай движения тел со скоростью $v \ll c$.

Попробуем установить вид уравнения Шредингера. Сразу же подчеркнем, что ни о каком строгом или сколько-нибудь общем выводе этого уравнения не может быть и речи, поскольку фундаментальное уравнение новой теории является ее *аксиомой* (или *первопринципом*) и его нельзя построить исходя из какого-либо уравнения классической физики.

Однако относительно его возможного вида можно сформулировать ряд общих требований.

Во-первых, уравнение должно быть универсальным в том смысле, что любое состояние частицы в любых физических условиях должно описываться пси-функцией, являющейся решением этого уравнения. Это совершенно аналогично тому, как любое движение классической частицы может быть получено решением уравнения Ньютона, а любое явление электромагнетизма удовлетворяет уравнениям Максвелла.

Во-вторых, в общем случае это уравнение должно представлять собой дифференциальное уравнение в частных производных по координатам и времени, так как оно должно описывать изменяющиеся во времени и в пространстве состояния частиц.

В-третьих, оно должно быть совместно с уравнением

$$E = p^2/(2m) + U, \quad (2.7.1)$$

связывающим полную энергию E частицы массы m с ее кинетической $p^2/(2m)$ и потенциальной U энергиями (это условие вытекает из того факта, что в известных ситуациях микрочастица ведет себя как классическая частица).

В-четвертых, уравнение должно быть линейным по $\Psi(x, t)$. Это требование означает, что если $\Psi_1(x, t)$ и $\Psi_2(x, t)$ представляют собой два различных решения уравнения с данной потенциальной энергией U , то любая линейная комбинация этих решений $\Psi(x, t) = C_1\Psi_1(x, t) + C_2\Psi_2(x, t)$ также является его решением. Линейность уравнения с необходимостью следует из принципа суперпозиции состояний.

Попробуем вначале установить вид уравнения, решением которого является плоская волна де Бройля, описывающая, как известно, одно из возможных состояний частицы — свободную частицу с определенными значениями энергии E и импульса p . В простейшем случае, когда частица движется вдоль оси Ox в сторону положительных значений координаты, такое состояние задается волной

$$\Psi(x, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}. \quad (2.7.2)$$

Полезно заметить, что дифференцирование функции (2.7.2) по x приводит к ее умножению на ip/\hbar , а дифференцирование по t сводится к умножению на $-iE/\hbar$.

Соотношение $E = p^2/(2m)$, которое должно автоматически следовать из искомого уравнения, наводит нас на мысль, что это дифференциальное уравнение должно содержать первую производную по t и вторую по x :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \quad (2.7.3)$$

Подстановка функции (2.7.2) в (2.7.3) показывает, что волна де Бройля является решением уравнения (2.7.3) при выборе постоянной γ , равной

$$\gamma = i \hbar E / p^2 = i \hbar / (2m). \quad (2.7.4)$$

Таким образом, мы установили одномерное уравнение для свободной частицы с массой m , удовлетворяющее всем перечисленным выше требованиям. Согласно (2.7.3) и (2.7.4), его можно переписать в виде

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \quad (2.7.5)$$

Такая форма записи уравнения удобна тем, что при подстановке в него решения в виде волны де Бройля левая часть (2.7.5) становится равной $E\Psi$, а правая — равной $[p^2/(2m)]\Psi$.

Уравнение (2.7.5) очевидным образом обобщается на случай трех измерений, когда состояние свободной частицы описывается функцией

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})}. \quad (2.7.6)$$

Легко видеть, что эта функция является решением уравнения

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi, \quad (2.7.7)$$

в котором символом Δ обозначен дифференциальный оператор Лапласа: $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$.

Сравнение формулы (2.7.7) с классическим выражением для энергии $E = p^2/(2m)$ указывает на то, что для частицы энергия и импульс могут быть представлены дифференциальными операторами:

$$E \rightarrow i \hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \rightarrow -i \hbar \nabla. \quad (2.7.8)$$

Уравнение (2.7.7) получено нами для свободной частицы. Дальнейшее его обобщение сводится к учету возможного действия внешних сил. В случае частицы, находящейся в поле с потенциальной энергией $U(\mathbf{r}, t)$, энергия E и импульс \mathbf{p} частицы связаны равенством $E = p^2/(2m) + U$. Применяя в этом случае соотношения (2.7.8), получим обобщение уравнения (2.7.7):

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(\mathbf{r}, t) \Psi. \quad (2.7.9)$$

Это и есть основное уравнение квантовой механики — **уравнение Шредингера** *.

Если прибегнуть к записи с помощью операторов, то уравнение (2.7.9) можно представить в виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad (2.7.10)$$

где
$$\hat{H} = \hat{T} + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \quad (2.7.11)$$

— дифференциальный оператор, называемый *оператором Гамильтона* (или *гамильтонианом*).

Изложенные выше рассуждения, приведшие нас к уравнению (2.7.9), следует рассматривать как соображения, поясняющие установление уравнения Шредингера, а не как его вывод. Как и все фундаментальные уравнения физики, оно не имеет строгого вывода. Оно не выводится, но устанавливается, его справедливость следует из: а) внутренней непротиворечивости всей теории, построенной на его основе; б) совпадения результатов этой теории с экспериментальными данными.

Нерелятивистская, т. е. построенная на соотношении $E = p^2/(2m) + U$, квантовая механика является в своей области применимости такой же законченной теорией, как и классическая механика. Так же как и уравнение Ньютона, уравнение Шредингера справедливо при скоростях частиц $v \ll c$, но в этой области применимости оно установлено окончательно.

Используя уравнение Шредингера, получим важную формулу, которую будем широко использовать в дальнейших приложениях. Известно, что в электродинамике одним из основных является уравнение непрерывности, выражающее собой закон сохранения электрического заряда:

$$\frac{\partial \rho_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) = 0,$$

где ρ_e — плотность заряда, а \mathbf{j}_e — плотность тока в данной точке среды в данный момент времени.

Обратимся к уравнению Шредингера (2.7.9), записав его в виде

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \frac{i\hbar}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) + \frac{iU}{\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.7.12)$$

Аналогично, для комплексно сопряженного уравнения имеем

$$\frac{\partial \Psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{i\hbar}{2m} \Delta \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \frac{iU}{\hbar} \Psi^*(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.7.13)$$

* За создание волновой механики частиц Э. Шредингер в 1933 г. (вместе с П. Дираком) удостоен Нобелевской премии.

Умножив уравнение (2.7.12) слева на $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$, (2.7.13) на $\Psi(\mathbf{r}, t)$, а затем складывая почленно получившиеся при этом уравнения, найдем

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)) + \frac{i\hbar}{2m} [\Psi(\mathbf{r}, t) \Delta \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Delta \Psi(\mathbf{r}, t)] = 0. \quad (2.7.14)$$

Второе слагаемое в (2.7.14) можно записать иначе, если воспользоваться известным из векторного анализа выражением, связывающим оператор Лапласа Δ с дифференциальным оператором «набла»:

$$\Delta \varphi = (\nabla \nabla) \varphi = \nabla^2 \varphi.$$

В соответствии с этой формулой выражение в квадратных скобках (2.7.14) примет вид

$$\Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi = \nabla (\Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi). \quad (2.7.15)$$

Подставляя (2.7.15) в (2.7.14), получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)) + \frac{i\hbar}{2m} \nabla [\Psi(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t)] = 0. \quad (2.7.16)$$

В соответствии со статистической интерпретацией пси-функции плотность вероятности найти частицу в момент времени t в точке с радиусом-вектором \mathbf{r} равна $dP(\mathbf{r}, t)/dV = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)$. В системе из N одинаковых частиц число частиц dN , находящихся в момент времени t в элементе объема dV , окружающего точку \mathbf{r} , равно $dN(\mathbf{r}, t) = N |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$. Отсюда объемная плотность этих частиц $\rho(\mathbf{r}, t) = dN(\mathbf{r}, t)/dV = N |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$, а плотность заряда $\rho_e(\mathbf{r}, t) = e\rho(\mathbf{r}, t) = eN |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ (здесь e — заряд частицы).

Сравнение формулы (2.7.16) с уравнением непрерывности в свете сделанных замечаний приводит к выражению для плотности тока

$$\mathbf{j}_e = \frac{i\hbar}{2m} eN [\Psi(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi^*(\mathbf{r}, t) - \Psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \Psi(\mathbf{r}, t)]. \quad (2.7.17)$$

Теперь нетрудно сообразить, что вектор

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (2.7.18)$$

дает плотность потока вероятности (просто плотность потока).

§ 2.8. Основные свойства уравнения Шредингера и его решений

Если потенциальная энергия частицы в поле не зависит явно от времени, то решение уравнения Шредингера (2.7.9) можно искать в виде произведения функций, зависящих только от \mathbf{r} и только от t (такой метод отыскания решения называют в математике *методом разделения переменных*):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) f(t). \quad (2.8.1)$$

Подставляя функцию (2.8.1) в уравнение (2.7.9) и деля правую и левую части на произведение $\psi(\mathbf{r})f(t)$, получаем

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \right] \frac{1}{\psi(\mathbf{r})}. \quad (2.8.2)$$

Поскольку левая часть (2.8.2) включает в себя функции, зависящие только от t , а правая — только от \mathbf{r} , обе они должны быть равны одной и той же постоянной разделения, которую мы обозначим буквой E . Тогда из (2.8.2) следуют два уравнения для функций $f(t)$ и $\psi(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{df(t)}{dt} &= E f(t), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.8.3)$$

Уравнение для $f(t)$ легко интегрируется, так что

$$f(t) = C e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \quad (2.8.4)$$

где C — произвольная постоянная.

Уравнение (2.8.3) называют **стационарным уравнением Шредингера**. Его явный вид, как и вид его решений, определяется конкретной зависимостью $U(\mathbf{r})$. Таким образом, в случае стационарного потенциального поля состояние частицы описывается функцией

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (2.8.5)$$

(мы включили постоянную C в функцию $\psi(\mathbf{r})$).

Для того чтобы установить физический смысл постоянной разделения E , действуем на функцию (2.8.4) оператором (2.7.8), содержащим производную по времени и отвечающим полной энергии частицы. Мы получим уравнение

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi, \quad (2.8.6)$$

относящееся к классу уравнений на собственные значения и функции оператора (см § 2.3). Таким образом, параметр E —

полная энергия частицы, представляющая, как известно, интеграл движения в стационарном потенциальном поле.

Второе уравнение (2.8.3) также является уравнением на собственные значения и функции. Из него следует, что $\psi(\mathbf{r})$ представляет собой собственную функцию оператора Гамильтона $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r})$, принадлежащую тому же собственному значению E . Разумеется, этого результата следовало ожидать, так как в соответствии с уравнением (2.7.10) любая функция, являющаяся собственной функцией оператора дифференцирования по времени, в то же самое время является и собственной функцией гамильтониана.

Обратимся теперь к стационарному уравнению Шредингера (2.8.3) и, не конкретизируя явного вида функции $U(\mathbf{r})$, проанализируем некоторые общие свойства его собственных решений. Ограничимся простейшим одномерным случаем, когда (2.8.3) принимает вид

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

Перепишем это уравнение в более стандартной форме записи:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [U(x) - E] \psi(x). \quad (2.8.7)$$

Предположим, что потенциальная энергия $U(x)$ описывается кривой, изображенной на рис. 26. Подобная зависимость довольно широко распространена в задачах квантовой механики. В качестве примера можно сослаться на потенциальную энергию взаимодействия атомов в двухатомной молекуле. В этом случае x — расстояние между центрами атомов, а минимум $U(x)$ отвечает их положению равновесия.

Выберем полную энергию частицы E меньшей предельного значения U_0 , к которому стремится $U(x)$ при $x \rightarrow +\infty$. При таком

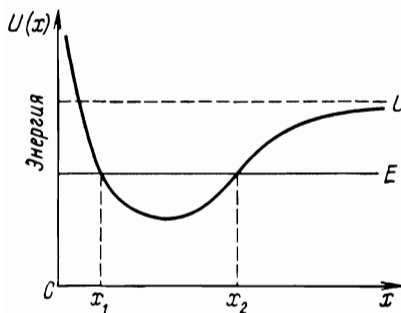


Рис 26

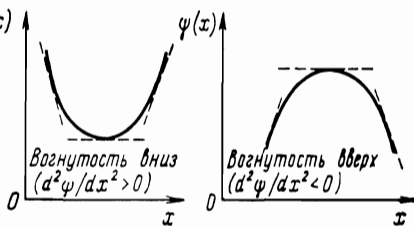


Рис 27

значении E классическая частица окажется захваченной потенциальной ямой и будет локализована в области $x_1 \leq x \leq x_2$.

Обсудим возможное поведение пси-функции, являющейся решением (2.8.7). Из (2.8.7) следует, что знак второй производной $d^2\psi/dx^2$ определяется знаком величины $2m[U(x) - E]/\hbar^2$ и самой функции $\psi(x)$. Разобьем ось Ox на три интервала: $x < x_1$, $x_1 \leq x \leq x_2$, $x > x_2$. В первом и третьем интервалах $[U(x) - E] > 0$, во втором $[U(x) - E] < 0$. Следовательно, знаки $d^2\psi/dx^2$ и ψ совпадают в первой и третьей областях, а во второй $d^2\psi/dx^2$ имеет знак, обратный ψ . Это означает, что в первой и третьей областях график ψ как функции x вогнут вниз (если $\psi > 0$) и вверх (если $\psi < 0$). Во второй области ситуация обратная. Рис. 2.7 иллюстрирует эти возможности (штриховыми линиями показаны касательные к кривым).

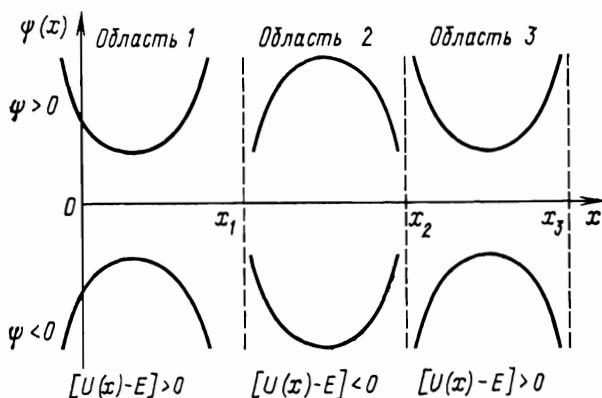


Рис. 2.8

На рис. 2.8 показаны возможные поведения пси-функций, являющихся решением уравнения (2.8.7).

Уравнение (2.8.7), связывающее $d^2\psi/dx^2$ с ψ , определяет, как и всякое дифференциальное уравнение, общее решение. Задание частного значения ψ и ее первой производной $d\psi/dx$ в произвольной точке $x = x_0$ определяет частное решение $\psi(x)$ для всех x . Ситуация аналогична тому, как задание смещения x и скорости \dot{x} в начальный момент времени $t = 0$ определяет закон колебания гармонического осциллятора.

Выберем точку x_0 , например, во второй области и зададим в ней произвольные значения $\psi(x_0)$ и $\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=x_0}$ (рис. 2.9). Так как мы выбрали исходное значение $\psi(x_0) > 0$, то во 2-й области получим вогнутость вверх (см. рис. 2.8). Проанализируем даль-

нейший ход $\psi(x)$ в направлении роста x на примере кривой 1 (рис. 2.9). Кривая остается вогнутой вверх, пока не достигнет третьей области (в точке $x=x_2$) величина $[U(x)-E]$ меняет знак, значение функции ψ остается положительным, а $d^2\psi/dx^2$ обращается в нуль. При вы-

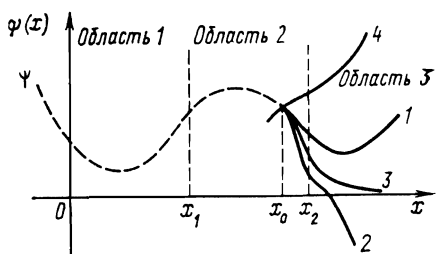


Рис. 2.9

бранном начальном значе $\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=x_0} < 0$ первая производная $d\psi/dx$

в точке $x=x_2$ достигает минимального отрицательного значения, а затем в третьей области начинает возрастать. Таким образом, в точке $x=x_2$ имеет место перегиб кривой; отрицательный наклон кривой вскоре в третьей области становится равным нулю, а затем положительным. Скорость изменения наклона, т. е. $d^2\psi/dx^2$, пропорциональна $[U(x)-E]$, а также расстоянию от оси Ox до кривой, т. е. $\psi(x)$. В итоге в третьей области кривая 1 начинает неограниченно возрастать.

Кривая 2 описывает поведение $\psi(x)$ при ином выборе исходных данных. Для нее мы сохраним без изменения значение $\psi(x_0)$, но значение $\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=x_0}$ выберем меньшим. Такой выбор также не дает требуемого поведения $\psi(x)$, так как при $x \rightarrow +\infty$ функция ψ теперь стремится к $-\infty$.

Кривая 3 дает пример правильного выбора исходного значения первой производной $d\psi/dx$ в точке $x=x_0$. Здесь кривая в третьей области вогнута вверх, но остается над осью Ox , приближаясь к ней все ближе с ростом x . Скорость изменения наклона этой кривой, т. е. $d^2\psi/dx^2$, будучи пропорциональной ψ по уравнению (2.8.7), также приближается к нулю при $x \rightarrow +\infty$.

Теперь проанализируем возможное поведение кривой 3 в направлении уменьшения x . В общем случае мы можем ожидать, что функция $\psi(x)$ стремится или к положительному, или к отрицательному бесконечным значениям при $x \rightarrow -\infty$ (на рис. 2.9 штриховой кривой показана одна из возможностей). Мы не можем предотвратить такой тенденции выбором исходного значения $d\psi/dx$ в точке $x=x_0$, так как это нарушит правильное поведение $\psi(x)$ при больших положительных $x \rightarrow +\infty$. Таким образом, мы должны констатировать, что для данного графика $U(x)$ и произвольно выбранного значения полной энергии частицы E не существует решения уравнения Шредингера (2.8.7), удовлетворяющего стандартным условиям.

Однако повторяя свои попытки при различных выборах E , мы можем случайно найти такое значение E_1 , для которого функция ψ_1 имеет правильное поведение при любых x (рис. 2.10).

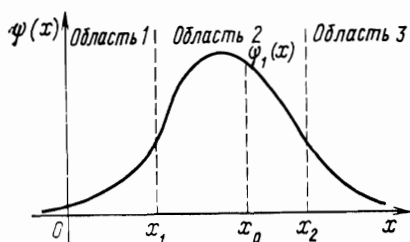


Рис. 2.10

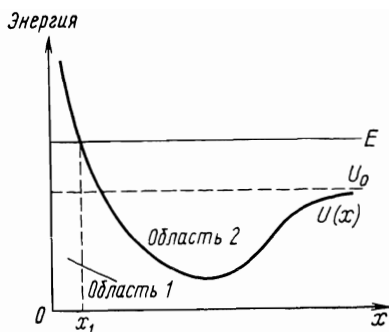


Рис. 2.11

В принципе здесь возможен целый ряд разрешенных значений E_1, E_2, E_3, \dots , для которых уравнение Шредингера дает решения $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ с правильным поведением.

Для $E > U_0$ ситуация принципиально иная, так как теперь существуют только две области оси Ox , а именно: $x < x_1$ и $x > x_1$ (рис. 2.11). Во второй области ($x > x_1$) величина $[U(x) - E] < 0$ для любых x . В этой области кривая $\psi(x)$ вогнута вверх при $\psi > 0$ и вниз по $\psi < 0$ (см. рис. 2.8). Таким образом, при $x > x_1$ функция ψ всегда стремится к оси Ox , имея осциллирующее поведение. Следовательно, в этой области значения $\psi(x)$ всюду ограничены по модулю, и при любом выборе исходных данных мы получаем правильное поведение решения. В первой области ($x < x_1$) мы всегда можем добиться того, чтобы $\psi(x)$ постепенно приближалась к оси Ox при $x \rightarrow -\infty$ надлежащим выбором исходного значения $d\psi/dx$ в точке $x = x_0$ (рис. 2.12).

Таким образом, в случае $E > U_0$ решения уравнения Шредингера (2.8.7) с правильным поведением существуют при любых E . Очевидно, что здесь мы имеем дело с непрерывным спектром

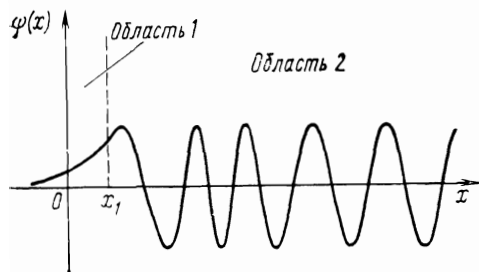


Рис. 2.12

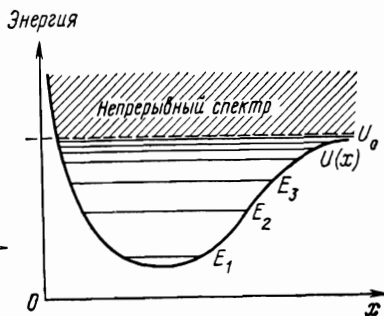


Рис. 2.13

разрешенных значений энергии E . Рис. 2.13 иллюстрирует проблему квантования энергии для одномерного уравнения Шредингера с потенциальной энергией в виде ямы произвольной формы.

§ 2.9. Решения уравнения Шредингера в простейших задачах

1. **Электрон в центрально-симметричном поле. Квантование момента импульса.** Простейшими атомными системами являются атом водорода и водородоподобные ионы, т. е. такие системы, у которых в поле ядра находится только один электрон. К водородоподобным ионам относятся, например, однократно ионизированный атом гелия He^+ с зарядовым числом $Z=2$, двукратно ионизированный атом лития Li^{++} с $Z=3$ и т. д. К простейшим атомным системам относятся также атомы щелочных металлов, у которых сверх замкнутой сферически-симметричной оболочки находится один валентный электрон.

Особенность поведения электрона в таких атомах связана с тем, что он находится в центральном поле сил. Задача о движении электрона в таком поле при всей своей простоте имеет фундаментальное значение для атомной физики, поскольку решение общей задачи о движении электрона в многоэлектронном атоме использует в той или иной мере результаты, полученные для одной частицы в поле центральных сил.

Учитывая, что масса ядра значительно превышает массу электрона, будем считать его неподвижным силовым центром. Поместим ядро в начало координат, обозначив через r расстояние от него до электрона и через $U(r)$ потенциальную энергию электрона в поле. В частном случае водородоподобного иона с зарядом ядра $+Ze$ эта энергия равна $U(r) = -Ze^2/r$.

Стационарное уравнение Шредингера (2.8.3) для этого поля имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi + U(r) \psi = E \psi, \quad (2.9.1)$$

где m_e — масса электрона.

Из общей классической задачи о движении частицы в поле центральной силы известно, что сохраняющимися величинами (*интегралами движения*) являются полная энергия E и момент импульса частицы (т. е. M , M_x , M_y , M_z) относительно центра. Решив квантово-механическую задачу, мы увидим, в какой мере эти интегралы движения характеризуют состояния простейших атомных систем.

Поскольку энергия $U(r)$ центрально-симметрична, уравнение (2.9.1) целесообразно решать в сферических координатах r , θ , φ , считая, что пси-функция электрона является функцией этих переменных. Физическим смыслом обладают решения, удовлетворяющие стандартным условиям, т. е. лишь однозначные, конеч-

ные, непрерывные и гладкие функции во всей области изменения переменных: $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Выражение для оператора Лапласа в сферических координатах дается известной формулой

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \equiv \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi} \quad (2.9.2)$$

(смысл обозначения операторов Δ_r и $\Delta_{\theta, \varphi}$ очевиден).

После подстановки выражения (2.9.2) в (2.9.1) получим

$$\left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi} \right) \psi + k^2(r) \psi = 0, \quad (2.9.3)$$

$$\text{где} \quad k^2(r) = 2m_e [E - U(r)] / \hbar^2 \quad (2.9.4)$$

зависит только от r .

Будем решать уравнение (2.9.3) методом разделения переменных. Для этого представим искомую пси-функцию в виде произведения радиальной части (функция, зависящая только от r) на угловую (функция, зависящая только от θ и φ):

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi). \quad (2.9.5)$$

Подставив эту функцию в уравнение (2.9.3) и умножив получившееся при этом выражение на $r^2 / (R(r) Y(\theta, \varphi))$ после перегруппировки слагаемых, получим

$$\frac{r^2 \Delta_r R(r)}{R(r)} + r^2 k^2(r) = - \frac{\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi)}{Y(\theta, \varphi)}. \quad (2.9.6)$$

Поскольку в левой части (2.9.6) стоит величина, зависящая только от r , а в первой — только от θ и φ , это равенство может иметь место только тогда, когда его и левая, и правая части равны одной и той же постоянной разделения λ . Таким образом, из (2.9.6) получаем два уравнения для радиальной и угловой частей функции ψ :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R(r) = 0, \quad (2.9.7)$$

$$\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0. \quad (2.9.8)$$

В данном разделе мы займемся анализом уравнения (2.9.8), заметив, что оно вообще не содержит потенциальную энергию $U(r)$. Поэтому результаты, получаемые из него, имеют универсальный характер и описывают общие свойства поведения частицы в любом центральном поле сил. Что же касается уравнения (2.9.7), то явный вид его решений зависит от конкретного вида функции $U(r)$. В следующем разделе этого параграфа мы рас-

смотрим решение уравнения (2.9.7) для частного случая водородоподобного иона, когда $U(r) = -Ze^2/r$.

Для решения (2.9.8) мы вновь прибегнем к методу разделения переменных, представив теперь функцию $Y(\theta, \varphi)$ в виде

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad (2.9.9)$$

Подставляя выражение (2.9.9) в (2.9.8), после перегруппировки слагаемых, зависящих от соответствующих переменных, получаем два новых уравнения для функции $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$, лежащих определению:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0, \quad (2.9.10)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0. \quad (2.9.11)$$

В формулах (2.9.10) и (2.9.11) постоянная разделения обозначена m^2 и, поскольку функции Θ и Φ зависят только от одной переменной, частные производные заменены полными.

Поскольку в дальнейшем нас будут интересовать только связанные состояния частицы в поле ядра атома, полная пси-функция нормируется на единицу соотношением

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^* \psi dV = \int_0^\infty R^* R r^2 dr \int_{(4\pi)} Y^*(\theta, \varphi) Y(\theta, \varphi) d\Omega = \\ &= \int_0^\infty |R|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi, \end{aligned}$$

из которого следует, что нормировку нужно производить независимо для каждой из функций:

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1, \quad (2.9.12)$$

$$\int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = 1, \quad (2.9.13)$$

$$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1. \quad (2.9.14)$$

Легко проверить прямой подстановкой, что общее решение уравнения (2.9.11) дается функцией

$$\Phi(\varphi) = C e^{im\varphi}, \quad (2.9.15)$$

где C — произвольная постоянная. Поскольку $\Phi(\varphi)$ должна быть однозначной функцией угла φ , она не должна меняться при из-

менении φ на угол, кратный 2π . Следовательно, на $\Phi(\varphi)$ необходимо наложить условие периодичности

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi),$$

из которого следует, что $e^{im2\pi} = 1$.

Величины m , удовлетворяющие этому соотношению, образуют ряд допустимых квантовых значений:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.9.16)$$

Число m , удовлетворяющее условию (2.9.16), называют *магнитным квантовым числом*.

Постоянную C в (2.9.15) находят из условия нормировки (2.9.14); вычисление интеграла в (2.9.14) при подстановке в него функции (2.9.15) приводит к результату $C = 1/(2\pi)^{1/2}$. Таким образом, получаем решение, зависящее от азимутального угла φ :

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{im\varphi}. \quad (2.9.17)$$

Оно образует полную систему ортонормированных функций:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^*(\varphi) \Phi_m(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'}.$$

Обратимся теперь к уравнению (2.9.10). Из курса математики известно, что конечные во всей области изменения переменной θ решения (2.9.10) существуют не при любых значениях параметра λ , а лишь при определенных, равных $\lambda = l(l+1)$.

Величина l , получившая в квантовой механике название *азимутального квантового числа*, может при этом принимать лишь неотрицательные целые значения:

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (2.9.18)$$

Что касается допустимых значений введенного ранее магнитного квантового числа m , то они не превосходят l , т. е. $|m| \leq l$ при любом заданном l .

Нормированные на единицу условием (2.9.13) решения уравнения (2.9.10) даются выражением

$$\Theta_{lm}(\cos \theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \quad (\text{при } \lambda = l(l+1)), \quad (2.9.19)$$

где $P_l^m(\cos \theta)$ — специальная функция, называемая *присоединенным полиномом Лежандра*.

Таким образом, для угловой части пси-функции $Y(\theta, \varphi)$, удовлетворяющей уравнению (2.9.8) и стандартным условиям, предъ-

являемым к волновой функции, на основании (2.9.9), (2.9.17) и (2.9.19) получаем

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}. \quad (2.9.20)$$

Условие ортонормированности функций $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, называемых *сферическими*, имеет вид

$$\int_{(4\pi)} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.9.21)$$

(интегрирование в (2.9.21) производится по полному телесному углу 4π).

Выпишем в явном виде несколько первых сферических функций, определяемых формулой (2.9.20):

$$\begin{aligned} Y_{00} &= 1/(4\pi)^{1/2}, & Y_{1\pm 1} &= \mp [3/(8\pi)]^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{10} &= [3/(4\pi)]^{1/2} \cos\theta, & Y_{2\pm 1} &= \mp [15/(8\pi)]^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{20} &= [5/(16\pi)]^{1/2} (3\cos^2\theta - 1), & Y_{2\pm 2} &= [15/(32\pi)]^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}. \end{aligned}$$

Наполним физическим содержанием результаты, полученные выше довольно формальным образом. Для этого обратимся к вопросу о моменте импульса частицы в квантовой механике. Напомним, что в классической механике под моментом импульса частицы понимают векторное произведение радиуса-вектора \mathbf{r} частицы, проведенного от произвольной точки (например, от центра поля сил), на ее импульс:

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

В квантовой механике моменту импульса частицы сопоставляют эрмитов оператор

$$\hat{\mathbf{M}} = [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar [\mathbf{r}\nabla], \quad (2.9.22)$$

где $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса. Основанием к такому выбору оператора момента импульса является то, что отвечающая $\hat{\mathbf{M}}$ величина является интегралом движения в поле центральных сил и обладает свойствами, аналогичными свойствам классического момента.

В соответствии с определением (2.9.22) операторы проекций момента импульса на декартовы оси координат имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= \hat{p}_z y - \hat{p}_y z = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{M}_y &= \hat{p}_x z - \hat{p}_z x = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right), \\ \hat{M}_z &= \hat{p}_y x - \hat{p}_x y = i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (2.9.23)$$

Оператор квадрата момента импульса определяется выражением

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 = \\ &= -\hbar^2 \left[\left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.9.24)$$

Найдем собственные значения и собственные функции введенных операторов. С этой целью перейдем к сферическим координатам, выбрав произвольное направление в пространстве в качестве полярной оси Oz . Декартовы и сферические координаты произвольной точки связаны известными соотношениями

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta. \quad (2.9.25)$$

Продемонстрируем процедуру перехода от декартовых координат к сферическим на примере оператора \hat{M}_z . С помощью (2.9.25) выразим частную производную по φ через производные по координатам x, y, z :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \\ &+ r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y}. \end{aligned}$$

Сравнивая это выражение с определением оператора \hat{M}_z (2.9.23), получим, что

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (2.9.26)$$

Аналогичные преобразования формул (2.9.23) и (2.9.24) приводят к следующим результатам:

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{M}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{M}^2 &= -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi}, \end{aligned} \quad (2.9.27)$$

где $\Delta_{\theta, \varphi}$ — определенная формулой (2.9.2) угловая часть оператора Лапласа.

Сформулируем теперь уравнения на собственные значения и собственные функции операторов. Для оператора \hat{M}^2 это уравнение в соответствии с формулой (2.3.1) (полагаем в ней $\hat{L} = \hat{M}^2$, $L = M^2$) имеет вид

$$\hat{M}^2 \psi = M^2 \psi.$$

Подставив сюда вместо \hat{M}^2 определение (2.9.27), получим

$$-\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi} \psi(\theta, \varphi) = M^2 \psi(\theta, \varphi). \quad (2.9.28)$$

Это выражение совпадает с уравнением (2.9.8). При анализе (2.9.8) было установлено, что его однозначные, непрерывные и конечные решения (т. е. решения, обладающие физическим смыслом) во всей области изменения переменных θ и φ существуют при значениях параметра $\lambda = l(l+1)$ ($l=0, 1, 2, \dots$), а также при условии $|m| \leq l$ и даются сферическими функциями $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Следовательно, мы установили формулы для собственных значений оператора квадрата момента импульса

$$M_l^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l=0, 1, 2, \dots, \quad (2.9.29)$$

и отвечающих им собственных функций

$$\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (2.9.30)$$

Выражение (2.9.29) определяет закон квантования квадрата момента импульса частицы и устанавливает физический смысл азимутального квантового числа l : *модуль момента импульса может иметь лишь дискретные (квантованные) значения*

$$M_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad l=0, 1, 2, \dots, \quad (2.9.31)$$

определяемые числом l .

Покажем, что собственные функции оператора M^2 (2.9.30) являются также собственными функциями и оператора M_z . В самом деле, уравнение для собственных значений и функций оператора M_z имеет стандартный вид (здесь $\hat{L} = \hat{M}_z$, $L = M_z$):

$$\hat{M}_z \psi = M_z \psi.$$

Если принять во внимание формулу (2.9.26), отсюда следует

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = M_z \psi(\theta, \varphi). \quad (2.9.32)$$

Подставив в это уравнение функцию $\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и воспользовавшись формулой (2.9.20), мы получим (частное дифференцирование по φ распространяется лишь на множитель $\exp(im\varphi)$)

$$-i\hbar im \psi_{lm} = M_z \psi_{lm}.$$

Отсюда следует, что уравнение (2.9.32) удовлетворяется функцией ψ_{lm} , причем собственные значения оператора M_z образуют дискретный ряд значений:

$$M_z = \hbar m, \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (2.9.33)$$

Из полученного результата следует, что *проекция момента импульса частицы на произвольную ось Oz квантуется; она равна целому числу, умноженному на постоянную Планка \hbar , а ее значение определяется магнитным квантовым числом m .* При этом полное число всех возможных ориентаций момента \mathbf{M} определен-

ного значения (задано число l) относительно оси квантования Oz равно $2l+1$.

Отметим, что из правил квантования (2.9.31) и (2.9.32) вытекает, что *постоянную \hbar можно рассматривать как естественную единицу момента импульса.*

Собственному значению момента M_l^2 (2.9.31) принадлежат $2l+1$ различных собственных функций $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, отличающихся значением числа m .

Если воспользоваться формулами (2.9.27) для операторов \hat{M}_x и \hat{M}_y , а также выражением (2.9.20) для $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, можно убедиться в том, что функции $\psi_{lm} = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ не являются собственными функциями этих операторов, т. е.

$$\hat{M}_x \psi_{lm} \neq M_x \psi_{lm} \text{ и } \hat{M}_y \psi_{lm} \neq M_y \psi_{lm},$$

где M_x и M_y — какие-либо постоянные числа. Из этого математического факта вытекает важное физическое следствие: в состояниях ψ_{lm} , в которых момент импульса \mathbf{M} и его проекция M_z на ось Oz имеют определенные значения, проекции M_x и M_y не имеют определенных значений (кроме, разумеется, тривиального случая $l=0$, когда $M_l = M_x = M_y = M_z = 0$). Другими словами, *у частицы, подчиняющейся законам квантовой механики, не могут быть одновременно известны проекции момента импульса на все оси.*

Этот факт является необычным с точки зрения классической механики. Действительно, в классической механике момент импульса частицы, находящейся в центральном поле сил, полностью определен по модулю и направлению и требует задания определенных значений всех трех проекций на оси координат. Особенность квантово-механического описания состоит в том, что проекции момента на различные оси связаны между собой **соотношением неопределенностей**, вследствие чего невозможны измерения, в результате которых все три проекции момента одновременно оказались бы точно определенными. Поскольку в состоянии $\psi_{lm} = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ проекция момента на ось Oz точно определена ($M_z = \hbar m$), это соотношение требует полностью неопределенных значений проекций M_x и M_y .

Можно показать (мы примем эти результаты без вывода), что в состоянии ψ_{lm} средние значения M_x и M_y равны нулю, т. е. имеют место равенства

$$\langle M_x \rangle = \int_{(4\pi)} \psi_{lm}^*(\theta, \varphi) \hat{M}_x \psi_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = 0,$$

$$\langle M_y \rangle = \int_{(4\pi)} \psi_{lm}^*(\theta, \varphi) \hat{M}_y \psi_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = 0.$$

Таким образом, в отличие от классической механики *в квантовой механике задание двух величин M_l и M_z полностью определяет вращательное состояние микрочастицы.* Если прибегнуть

к наглядной модели, мы должны представить, что ориентация момента \mathbf{M} в пространстве непрерывно изменяется таким образом, что его проекции на оси M_x и M_y флуктуируют возле средних значений, равных нулю. При этом момент и его проекция на ось Oz сохраняют определенные значения. Такое поведение вектора \mathbf{M} вытекает из правил квантования (2.9.31) и (2.9.33). В самом деле, поскольку $|m| \leq l$, при любом $l \neq 0$ всегда $|M_z| < M_l$. Следовательно, направление момента импульса частицы не может совпадать с выделенным направлением в пространстве (осью Oz).

Полезно отметить еще одну особенность формул (2.9.31) и (2.9.33). Если интересоваться минимальным углом θ_{\min} , образуемым моментом \mathbf{M} с осью Oz (эта ситуация реализуется при $m=l$), то

$$\cos \theta_{\min} = M_z / M_l = m / \sqrt{l(l+1)} = l / \sqrt{l(l+1)} \xrightarrow{l \rightarrow \infty} 1.$$

Иными словами, при больших l имеет место предельный переход к классической теории, при котором квантовый момент приобретает свойства классического момента. Здесь мы сталкиваемся с частным проявлением общей тенденции: *результаты, полученные в рамках квантовой механики, при предельном переходе к большим квантовым числам совпадают с выводами классической теории.*

2. Водородоподобные ионы. Обратимся теперь к уравнению (2.9.7), применив его к случаю водородоподобного иона, когда $U(r) = -Ze^2/r$ (здесь $+Ze$ — заряд ядра) и соответственно $k^2(r) = 2m_e \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) / \hbar^2$ (см. (2.9.4)).

Угловая часть полной пси-функции электрона, как это показано в п. 1 данного параграфа, удовлетворяет стандартным условиям при значении постоянной разделения $\lambda = l(l+1)$. С учетом этого обстоятельства уравнение (2.9.7) для радиальной части $R(r)$ принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] R = 0. \quad (2.9.34)$$

Выполнив дифференцирование по r , получим отсюда

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] R = 0. \quad (2.9.35)$$

Заметим, что уравнение (2.9.35) вообще не содержит квантового числа m , а следовательно, не зависит от него и значения энергии E . Это означает, что все состояния с фиксированным значением l и различными m (всего таких состояний $2l+1$) обладают одинаковой энергией.

Независимость E от числа m легко объяснима. Действительно, квантовое число m определяет значение проекции момента импульса электрона на ось Oz . Поскольку в центрально-симмет-

ричном поле $U(r)$ нет выделенных направлений, энергия атома не зависит от ориентации момента в пространстве.

Состояния с одинаковой энергией, описываемые различными пси-функциями, называют *вырожденными*, а число различных состояний с определенным значением энергии — *кратностью вырождения* соответствующего энергетического уровня.

Таким образом, для частицы в любом центральном поле сил имеет место вырождение по квантовому числу m , причем кратность вырождения при заданном значении азимутального квантового числа l равна $2l+1$.

Дальнейший анализ общих свойств поведения радиальной функции $R(r)$ удобно проводить, выполнив замену неизвестной функции

$$R(r) = \chi(r)/r, \quad (2.9.36)$$

где $\chi(r)$ — новая функция r , подлежащая определению. Обозначив дифференцирование по r штрихом, найдем из (2.9.36)

$$R' = \frac{1}{r} \chi' - \frac{1}{r^2} \chi; \quad R'' = \frac{1}{r} \chi'' - \frac{2}{r^2} \chi' + \frac{2}{r^3} \chi.$$

Подставив эти выражения в (2.9.35), получим уравнение для функции χ

$$\chi'' + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] \chi = 0, \quad (2.9.37)$$

совпадающее по форме с уравнением Шредингера для одномерного движения. По этой причине выражение

$$U_l(r) = -\frac{Zl^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{M_l^2}{2m_e r^2} \quad (l=0, 1, 2, \dots) \quad (2.9.38)$$

имеет смысл *эффективной потенциальной энергии* электрона.

Воспользовавшись этим обозначением, запишем (2.9.37) в стандартной форме одномерного уравнения Шредингера:

$$\chi'' + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - U_l(r)] \chi = 0.$$

В классической картине движения электрона выражение $U_l(r)$ имеет совершенно ясный физический смысл. Первое слагаемое отвечает кулоновскому взаимодействию электрона с ядром. Положительная добавка $M_l^2/(2m_e r^2)$ представляет собой центробежную энергию, возникающую, как обычно, при отделении углового движения частицы. С этой добавкой связана отталкивающая центробежная сила, стремящаяся удерживать частицы с ненулевым моментом импульса ($l \neq 0$) далеко от начала координат.

График функции $U_l(r)$ для некоторого $l \neq 0$ представлен на рис. 2.14. На больших расстояниях r от начала координат в

$U_l(r)$ преобладает кулоновский член, который при $r \rightarrow \infty$ подходит снизу к нулю (потенциальная энергия электрона в кулоновском поле убывает при $r \rightarrow \infty$ медленнее, чем центробежная $\sim r^{-2}$). Напротив, при малых r ведущую роль играет центробежный член, который стремится к $+\infty$ при $r \rightarrow 0$ (здесь кулоновская энергия растет по модулю медленнее, чем центробежная). Равновесное расстояние $r_{\text{рав}} = \hbar^2 l(l+1)/(m_e Z e^2)$ является тем расстоянием, на котором кулоновская сила притяжения уравнивается центробежной силой. При вариации l мы получим систему вложенных одна в другую эффективных потенциальных ям для радиального движения электрона в водородоподобном ионе

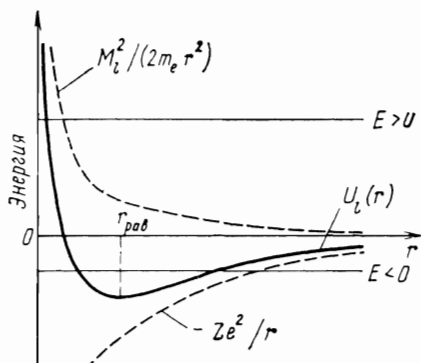


Рис. 2.14

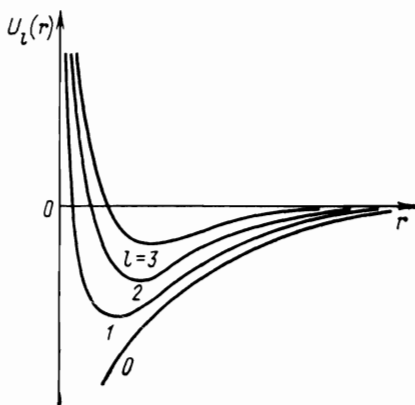


Рис. 2.15

(рис. 2.15). Для кривой с $l=0$ эффективная потенциальная энергия (2.9.38) сводится к энергии кулоновского взаимодействия между частицами. Как показано в § 2.8, энергетический спектр, а следовательно, характер решений уравнения (2.9.37) существенно зависят от того, больше или меньше полная энергия E значения потенциальной энергии на бесконечности. Начало отсчета кулоновской энергии взаимодействия выбрано нами так, что $U_l(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. В соответствии с этим будем различать два случая: $E < 0$ и $E > 0$. Качественно понятно, что в том случае, когда $E < 0$, движение электрона происходит в области, ограниченной с обеих сторон потенциальными барьерами (см. рис. 2.14 и 2.16). На основании результатов § 2.8 следует ожидать, что область $E < 0$ характеризуется дискретным энергетическим спектром. В полуклассической модели атома Бора этому случаю отвечает связанное движение электрона по эллиптической орбите, при котором расстояние r от электрона до ядра периодически изменяется от $r_{\text{мин}}$ до $r_{\text{макс}}$.

При $E > 0$ барьер справа ($r \rightarrow \infty$) отсутствует, а падению электрона на ядро при $r \rightarrow 0$ препятствует центробежный барьер.

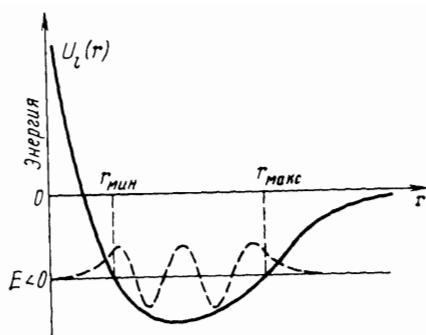


Рис. 2.16

Этому случаю в классической картине отвечает аperiodическое несвязанное движение по гиперболической траектории когда электрон с ненулевым моментом импульса движется из бесконечности к центру поля сил, огибает его и вновь уходит на бесконечность. Область $E > 0$ характеризуется непрерывным энергетическим спектром.

Обратимся к уравнению (2.9.37) и проанализируем общий характер его решений. Выясним вначале поведение решений вблизи ядра при $r \rightarrow 0$. В этом случае в уравнении (2.9.37) можно пренебречь слагаемым $E + Ze^2/r$ по сравнению с $\hbar^2 l(l+1)/(2m_e r^2)$ (потенциальная энергия электрона в кулоновском поле растет при $r \rightarrow 0$ медленнее, чем центробежная $\sim r^{-2}$). Значит, при малых r функция $\chi(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\chi_0'' - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi_0 = 0 \quad (2.9.39)$$

(индекс 0 у χ указывает на то, что здесь исследуется поведение точного решения при $r \rightarrow 0$).

Отметим, что уравнение (2.9.39) не зависит от E и от вида функции $U(r)$ (уточним, что сказанное относится только к полям, потенциальная энергия в которых ограничена в начале координат или обращается там в бесконечность не быстрее чем $1/r^2$), а поэтому поведение $R(r)$ при малых r носит универсальный характер.

Будем искать решение (2.9.39) в виде степенной функции: $\chi_0 = Cr^s$, где C — произвольная постоянная, а s — целое число, подлежащее определению. Подстановка этого выражения в (2.9.39) приводит к квадратному для s уравнению: $s(s-1) = l(l+1)$. Корни этого уравнения: $s_1 = l+1$ и $s_2 = -l$.

Следовательно, решениями (2.9.39) являются две функции:

$$\chi_{01} = C_1 r^{l+1} \text{ и } \chi_{02} = C_2 r^{-l}.$$

Для радиальной части пси-функции в соответствии с (2.9.36) получим

$$R_{01}(r) = C_1 r^l \text{ и } R_{02} = C_2 r^{-(l+1)}. \quad (2.9.40)$$

Как следует из полученных выражений, второе решение в (2.9.40) при $l \geq 1$ не удовлетворяет условию нормировки (2.9.12) радиальной функции, так как нормировочный интеграл расходится на нижнем пределе. Это означает, что волновая функция с подобным поведением вблизи нуля не отвечает какому-либо фи-

зическому состоянию. При $l=0$ это решение в (2.9.40) не приводит к расходимости интеграла, но не удовлетворяет уравнению Шредингера (2.9.7) в точке $r=0$ (мы не будем этого показывать).

Таким образом, второе решение в (2.9.40) должно быть отброшено и поведение радиальной части пси-функции электрона вблизи ядра определяется при любом l формулой

$$R_0 = Cr^l \text{ при } r \rightarrow 0. \quad (2.9.41)$$

Исходя из статистической интерпретации волновой функции, найдем выражение для плотности вероятности $dP(r)/dr$ обнаружить электрон на расстоянии r от ядра (в окрестности точки $r=0$):

$$dP(r)/dr = |R_0(r)|^2 r^2 = |C|^2 r^{2(l+1)}. \quad (2.9.42)$$

Из полученного результата следует, что плотность вероятности такого события тем быстрее обращается в нуль в месте расположения ядра, чем больше момент импульса электрона. Совершенно очевидно, что причиной подобного поведения пси-функции является отталкивающее воздействие центробежных сил

$$U_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} M_i^2 / (2m_e r^2).$$

Выясним теперь характер асимптотического поведения функции $R(r)$ в области очень больших r . Пренебрегая в (2.9.37) при $r \rightarrow \infty$ эффективной потенциальной энергией $U_l(r)$ по сравнению с E , получим

$$\chi_\infty'' + \frac{2m_e E}{\hbar^2} \chi_\infty = 0 \quad (2.9.43)$$

(индекс ∞ при χ указывает на то, что здесь речь идет об асимптотике точного решения при $r \rightarrow \infty$).

Характер решений (2.9.43) существенно зависит от знака E . При $E > 0$ мы получаем хорошо известное из теории колебаний уравнение. Его решения — гармонические функции, так что в области больших r радиальная часть пси-функции всюду конечна и имеет осциллирующее поведение: $R_\infty(r) \sim \sin(kr + \alpha)/r$, где $k = \sqrt{2m_e E}/\hbar$, а α — произвольная фаза. На рис. 2.17 штриховой линией показан качественный ход зависимости $R(r)$ при больших r .

Иная картина возникает при $E < 0$. Обозначив $\kappa^2 =$

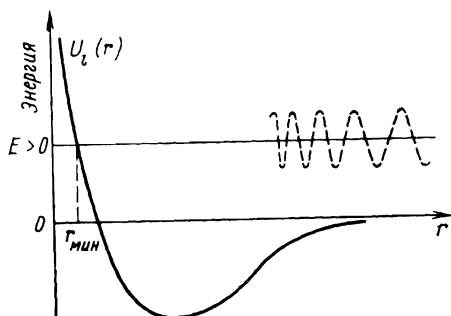


Рис. 2.17

$= -2m_e E/\hbar^2$ коэффициент при χ в (2.9.43), найдем его общее решение:

$$\chi_\infty(r) = C_1 e^{-\kappa r} + C_2 e^{\kappa r}. \quad (2.9.44)$$

Второе слагаемое в (2.9.44) должно быть опущено, поскольку при $r \rightarrow \infty$ его наличие приводит к неограниченно растущим решениям. Таким образом, решение для радиальной части пси-функции, имеющее физический смысл при $E < 0$, имеет вид

$$R_\infty(r) = \chi_\infty(r)/r = C_1 e^{-\kappa r}/r. \quad (2.9.45)$$

В этом случае плотность вероятности обнаружить электрон на большом расстоянии r от ядра составляет

$$dP(r)/dr = |R_\infty(r)|^2 r^2 = |C_1|^2 e^{-2\kappa r},$$

при $r \rightarrow \infty$ она экспоненциально стремится к нулю. Внутри потенциальной ямы ($r_{\min} \leq r \leq r_{\max}$) следует ожидать осциллирующего поведения $R(r)$ (см. рис. 2.16).

Обратимся теперь к точному уравнению (2.9.37). Введем обозначения

$$\kappa^2 = -2m_e E/\hbar^2 \quad (\text{при } E < 0) \quad \text{и} \quad \beta = m_e Z e^2/\hbar^2, \quad (2.9.46)$$

с помощью которых это уравнение запишем в виде

$$\chi'' + \left[-\kappa^2 + \frac{2\beta}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0. \quad (2.9.47)$$

Для упрощения последующих математических выкладок ограничимся рассмотрением сферически-симметричных решений, когда полная пси-функция атома $\psi(r, \theta, \varphi)$ не зависит от углов θ, φ . Этому случаю отвечают состояния с нулевым моментом импульса электрона. Положив в (2.9.47) значение азимутального квантового числа $l=0$, получим

$$\chi'' + (-\kappa^2 + 2\beta/r) \chi = 0. \quad (2.9.48)$$

В соответствии с проведенным выше исследованием асимптотического поведения функции $\chi(r)$ решение (2.9.48) будем искать в виде

$$\chi(r) = e^{-\kappa r} u(r), \quad (2.9.49)$$

где $u(r)$ — новая неизвестная функция. Выполнив дифференцирование по r , из (2.9.49) получим

$$\chi' = (-\kappa u + u') e^{-\kappa r}; \quad \chi'' = (u'' - 2\kappa u' + \kappa^2 u) e^{-\kappa r}.$$

Подставив эти выражения в (2.9.48) и произведя сокращение всех слагаемых на общий множитель $e^{-\kappa r}$, получим

$$u'' - 2\kappa u' + (2\beta/r) u = 0. \quad (2.9.50)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде ряда по степеням r . Так как конечное при $r \rightarrow 0$ решение для $\chi(r)$ пропор-

ционально r^{l+1} (в нашем случае $l=0$), то ряд, представляющий функцию $u(r)$, должен быть записан в виде

$$u(r) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k r^k, \quad (2.9.51)$$

где a_k — подлежащие определению коэффициенты ряда.

Для нахождения коэффициентов a_k подставим (2.9.51) в (2.9.50) и после несложного дифференцирования по r получим следующее уравнение:

$$\sum_k a_k k(k-1)r^{k-2} - 2\kappa \sum_k a_k k r^{k-1} + 2\beta \sum_k a_k r^{k-1} = 0. \quad (2.9.52)$$

Для того чтобы ряд (2.9.51) был решением уравнения (2.9.50), необходимо, чтобы равенство (2.9.52) удовлетворялось тождественно при любых r . Это возможно в том случае, когда коэффициенты при всех степенях r равны нулю. Приравняв нулю сумму коэффициентов при r^{k-1} , получим

$$2(\beta - \kappa k)a_k + k(k+1)a_{k+1} = 0. \quad (2.9.53)$$

Из этого равенства следует так называемое *рекуррентное соотношение*, связывающее между собой все коэффициенты ряда (2.9.51):

$$a_{k+1} = \frac{2(\kappa k - \beta)}{k(k+1)} a_k. \quad (2.9.54)$$

С помощью этой формулы по известному значению, например a_1 , можно вычислить a_2 , затем a_3 и т. д. Значение коэффициента a_1 при этом в силу однородности уравнения (2.9.50) остается неопределенным, оно определяется из условия нормировки (2.9.12) функции $R(r)$.

В зависимости от κ в числителе (2.9.54) последовательность коэффициентов a_k может либо оказаться бесконечной (все $a_k \neq 0$ и функция $u(r)$ представится бесконечным степенным рядом), либо оборваться на некотором n -м члене. Если $a_n \neq 0$, а $a_{n+1} = 0$ при некотором $k=n$, то в соответствии с (2.9.54) все последующие коэффициенты также обращаются в нуль (в этом случае функция $u(r)$ сводится к полиному со старшей степенью $k=n$).

Покажем, что в первом случае ряд (2.9.51) при больших r растет столь быстро, что функция $R(r) = e^{-\kappa r} u(r) / r$ неограниченно возрастает, стремясь к бесконечности $\sim \exp(\kappa r)$. Такое решение, не удовлетворяющее стандартным условиям, налагаемым на волновую функцию, должно быть отброшено.

Действительно, для больших k (а именно они существенны при $r \rightarrow \infty$), пренебрегая β в числителе (2.9.54), получим

$$a_{k+1} \approx \frac{2\kappa}{k+1} a_k.$$

Если распространить это приближенное соотношение на все k (при этом мы не вносим существенной ошибки в значение функции $u(r)$), то такая рекуррентная формула справедлива для коэффициентов ряда

$$e^{2\kappa r} = \sum_k \frac{(2\kappa r)^k}{k!}.$$

Рассмотрим теперь физически более интересный случай, когда ряд (2.9.51) обрывается на n -м члене. Для этого необходимо, чтобы $a_n \neq 0$, а числитель в (2.9.54) при $k=n$ обращался в нуль: $2(\kappa n - \beta) = 0$. Отсюда следует, что $\kappa = \beta/n$, а следовательно, вспомнив определения параметров κ и β (2.9.46), можно найти значения энергии атома, при которых собственные функции уравнения Шредингера (2.9.34) удовлетворяют стандартным условиям

$$E_n = -\frac{m_e (Ze^2)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (2.9.55)$$

Число n , определяющее энергию водородоподобного иона, называют *главным квантовым числом*. По смыслу вывода оно может принимать только целые положительные значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.9.56)$$

Что касается решений уравнения (2.9.34) для радиальной части пси-функции, то на основании формул (2.9.36) и (2.9.49) они имеют вид ($l=0$)

$$R_n(r) = e^{-\kappa_n r} \sum_{k=1}^n a_k r^{k-1}, \quad \text{где } \kappa_n = \beta/n \quad (2.9.57)$$

(индекс n у обозначения величин подчеркивает параметрическую зависимость от главного квантового числа).

Полученные нами результаты нуждаются в одном уточняющем замечании. Напомним, что при выводе формул (2.9.55), (2.9.57) мы ограничились рассмотрением частного случая не зависящих от углов θ и φ полных пси-функций атома. Поэтому найденное нами выражение (2.9.55) мы, строго говоря, пока можем отнести лишь к состояниям с нулевым моментом импульса электрона. Надо думать, что и формула (2.9.57) для радиальной части не исчерпывает полного набора всех возможных решений.

В связи с этим замечанием представляет интерес вопрос: как полученные результаты соотносятся с полным решением задачи, использующей общее уравнение Шредингера (2.9.34) с произвольным $l \neq 0$? Не вдаваясь в детали этого решения, сформулируем итоги.

Анализ полной задачи показывает, что решения, удовлетворяющие стандартным условиям, получаются лишь для значе-

ний l , не превышающих $(n-1)$. Следовательно, при заданном n азимутальное квантовое число может принимать всего n различных значений:

$$l=0, 1, 2, \dots, (n-1).$$

Полный набор всех возможных решений для радиальной функции имеет вид (сравните с (2.9.57))

$$R_{nl}(r) = e^{-\kappa n r} r^l \sum_{k=0}^{n-l-1} b_k r^k \quad (2.9.58)$$

(в обозначении $R(r)$ индексы n и l указывают на параметрическую зависимость функции от этих квантовых чисел). Коэффициенты b_k в сумме (2.9.58) выражаются через b_0 с помощью рекуррентного соотношения более общего вида, чем (2.9.54) (мы не будем его приводить). Значение коэффициента b_0 находится из условия нормировки (2.9.12).

Что же касается возможных значений энергии, то кулоновское поле точечного заряда обладает специфической особенностью, связанной с тем, что решения с ненулевым моментом импульса не приводят к появлению новых уровней энергии. Поэтому выражение (2.9.55) описывает все возможные значения энергии водородоподобного иона. Отсюда следует, что энергия такого иона зависит только от главного квантового числа n . Следовательно, в кулоновском поле имеет место вырождение не только по магнитному квантовому числу m , но и по азимутальному l . Вырождение по m наблюдается, как это отмечалось выше, в любом сферически-симметричном поле (с любой зависимостью потенциальной энергии от r). Вырождение по l имеет место только в случае чисто кулоновского взаимодействия ($U(r) \sim 1/r$). Этот специфический случай вырождения получил название «случайного» вырождения.

В большинстве других центрально-симметричных атомных систем вырождение по l отсутствует, т. е. уровень энергии с заданным значением n расщепляется на n подуровней, отвечающих различным l . В этих условиях уровни энергии зависят от чисел n и l (в обозначении E_{nl}) и чем больше поле отличается от чисто кулоновского, тем сильнее отличаются значения энергии состояний с различными l (при одинаковых n). Об этом явлении говорят как о *снятии вырождения* по l . Мы увидим в дальнейшем (в § 3.3), чем в спектре атомов щелочных металлов, имеющих на последней оболочке один валентный электрон, воздействие электронов, находящихся на внутренних заполненных оболочках, снимает вырождение по l .

Определим кратность вырождения энергетического уровня водородоподобного иона с главным квантовым числом n . Этому уровню отвечают n состояний, отличающихся азимутальным квантовым числом $l=0, 1, \dots, (n-1)$. Каждое состояние с опре-

деленным l , в свою очередь, вырождено $(2l+1)$ раз по значениям магнитного квантового числа ($m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$). Общая кратность вырождения уровня с числом n равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{2(n-1)+1+1}{2} n = n^2, \quad (2.9.59)$$

т. е. каждому собственному значению энергии E_n соответствуют n^2 собственных функций $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, отличающихся значениями квантовых чисел l и m .

3. Энергетический спектр и собственные функции атома водорода. Из общей формулы (2.9.55) следует выражение для энергетических уровней атома водорода ($Z=1$)

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Ry}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots, \quad (2.9.60)$$

где $Ry = m_e e^4 / (2\hbar^2)$ — величина, имеющая размерность энергии и определяющая масштаб энергетической шкалы атома. В атомной спектроскопии эту удобную единицу называют *ридбергом* в честь известного шведского физика И. Ридберга.

Перепишем эту величину в виде произведения

$$Ry = \frac{1}{2} m_e c^2 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2,$$

в котором размерность определяется первым сомножителем $m_e c^2$ — инвариантной массой электрона, выраженной в энергетических единицах. Второй сомножитель представляет собой безразмерную комбинацию мировых постоянных \hbar , c и e , называемую *постоянной тонкой структуры*:

$$\alpha = e^2 / (\hbar c), \quad \alpha = 1/137 = 7,297 \cdot 10^{-3}.$$

Найдем числовое значение ридберга:

$$Ry = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 = \frac{1}{2} \cdot 0,51 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{137} \right)^2 \text{ эВ} \approx 13,6 \text{ эВ}.$$

Из (2.9.60) нетрудно видеть, что дискретные уровни энергии атома чрезвычайно быстро сгущаются с ростом n (разность ΔE_n между двумя соседними уровнями уменьшается с n по закону $\sim 1/n^3$), приближаясь в пределе $n \rightarrow \infty$ к $E_\infty = 0$. При $E > 0$ начинается область непрерывного спектра, отвечающая несвязанному состоянию электрона.

Для ионизации атома водорода из *основного состояния* (состояния с минимальной энергией, отвечающей $n=1$) ему необходимо сообщить минимальную энергию, равную $E_\infty - E_1 = Ry = 13,6$ эВ. Эту величину называют *энергией ионизации* и обозначают E_i . Минимальную энергию, необходимую для возбуждения атома из основного состояния на первый возбужденный

уровень, исторически получивший название *резонансный уровень*, обозначают E_1 ; она составляет $E_1 = E_2 - E_3 = 3/4 Ry = 10,15$ эВ.

На рис. 2.18 приведена схема уровней атома водорода. На рисунке вертикальный столбец цифр, проставленный рядом с обозначениями уровней, дает соответствующие значения главного квантового числа n ; горизонтальный ряд цифр — значения азимутального числа l . Схема отражает (правда, частично) вырождение уровней, и ее анализ удобно производить совместно с

табл. 2.1, дающей допустимые значения квантовых чисел для низших значений $n=1, 2$ и 3.

В атомной физике применяют заимствованные из спектроскопии условные обозначения состояний электрона с различными значениями момента импульса. Электрон, находящийся в состоянии с $l=0$, называют *s-электроном* (состояние, в котором он находится, соответственно *s-состоянием*); с $l=1$ — *p-электроном*; с $l=2$ — *d-электроном*; с $l=3$ — *f-электроном* и т. д. Для указания состояния электрона (очевидно, что в случае одноэлектронного атома, каким является атом водорода, это одновременно указывает состояние атома) применяют следующую символическую

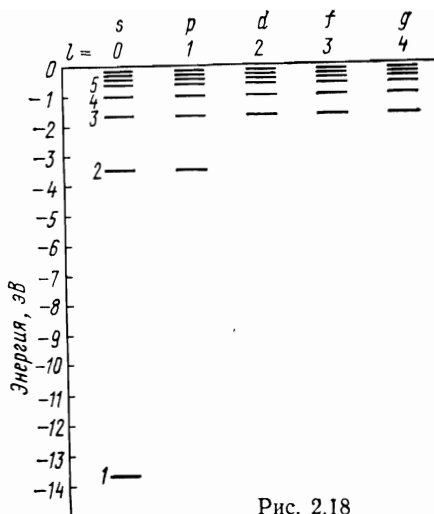


Рис. 2.18

Таблица 2.1

n	1	2	3			
l	0	0, 1	0	1	2	
m	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	2, -1, 0, +1, +2
Кратность вырождения уровня с данным l	1	1	3	1	3	5
Кратность вырождения уровня с данным n	1	4	9			

скую запись: перед условным обозначением числа l пишут значение главного квантового числа n . Например, состояние электрона с числами $n=3$ и $l=2$ обозначают символом $3d$.

Так как максимальное допустимое значение l на единицу меньше n , то возможны следующие состояния электрона в атоме:

$$\begin{aligned} &1s, \\ &2s, 2p, \\ &3s, 3p, 3d, \\ &4s, 4p, 4d, 4f \end{aligned}$$

и т. д.

Обратимся теперь к выражению для функций $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$. Любое состояние атома водорода, задаваемое тройкой квантовых чисел n, l и m , представляет собой состояние, в котором одновременно определены три интеграла движения: энергия, момент импульса и его проекция на ось квантования Oz :

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{Ry}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots; \\ M_l &= \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad l=0, 1, 2, \dots, (n-1); \\ M_z &= \hbar m, \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \end{aligned}$$

Три величины E, M_l и M_z образуют полный набор *физических величин, определяющих квантово-механическое состояние атома* (сразу оговоримся, что мы пока не учитываем спина электрона).

В табл. 2.2 представлены ортонормированные собственные функции атома водорода для первых трех значений числа n ($r_0 = 1/\beta = \hbar^2/(m_e e^2) = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см — так называемый *первый борковский радиус*).

В соответствии со смыслом пси-функции элементарная вероятность того, что электрон, находящийся в состоянии n, l, m , будет обнаружен в окрестности точки с координатами r, θ, φ , составляет

$$\begin{aligned} dP(r, \theta, \varphi) &= |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = \\ &= |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega = R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (2.9.61) \end{aligned}$$

($dV = r^2 dr d\Omega$ — элементарный объем, вырезаемый из шарового слоя радиусом r и толщины dr телесным углом $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$).

Проинтегрировав (2.9.61) по полному телесному углу 4π и используя условие нормировки на единицу сферических функций Y_{lm} , мы получим выражение для вероятности того, что электрон будет обнаружен в шаровом слое толщины dr , т. е. на расстоянии от ядра в пределах от r до $r+dr$:

$$dP_{nl}(r) = R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_{(4\pi)} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (2.9.62)$$

Квантовые числа			Собственные функции $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$	Состояние
n	l	m		
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi} r_0^{3/2}} e^{-r/r_0}$	1s
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} r_0^{3/2}} (2 - r/r_0) e^{-r/(2r_0)}$	2s
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} r_0^{3/2}} (r/r_0) e^{-r/(2r_0)} \cos \theta$	2p
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi} r_0^{3/2}} (r/r_0) e^{-r/(2r_0)} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi} r_0^{3/2}} [21 - 18(r/r_0) + 2(r/r_0)^2] e^{-r/(3r_0)}$	3s
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi} r_0^{3/2}} (6 - r/r_0)(r/r_0) e^{-r/(3r_0)} \cos \theta$	3p
3	1	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi} r_0^{3/2}} (6 - r/r_0)(r/r_0) e^{-r/(3r_0)} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi} r_0^{3/2}} (r/r_0)^2 e^{-r/(3r_0)} (3\cos^2 \theta - 1)$	3d
3	2	± 1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi} r_0^{3/2}} (r/r_0)^2 e^{-r/(3r_0)} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$	
3	2	± 2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi} r_0^{3/2}} (r/r_0)^2 e^{-r/(3r_0)} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}$	

На рис. 2.19 представлены графики радиальной плотности вероятности $dP_{nl}(r)/dr = r^2 R_{nl}^2(r)$ для $n=1, 2, 3$. Отметим некоторые особенности поведения кривых:

а) площади под всеми кривыми в соответствии с условием нормировки (2.9.12) одинаковы и равны единице;

б) вблизи нуля функции имеют степенное поведение $\sim (r/r_0)^{2(l+1)}$; при больших r — убывают экспоненциально $\sim \exp[-2r/(nr_0)]$;

в) число узлов (точек, в которых функции $R_{nl}(r) = 0$) определяется так называемым радиальным квантовым числом $n_r = n - (l + 1)$. Обязательный узел в начале координат не учитывается;

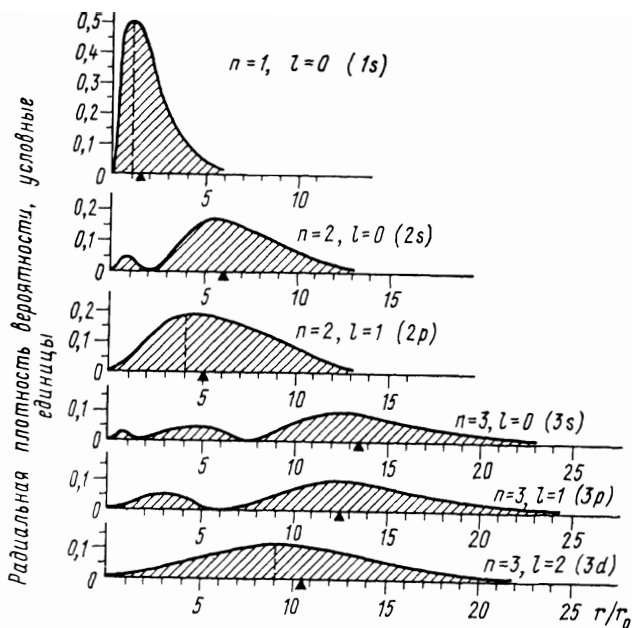


Рис. 2.19

г) для состояний с максимальным возможным $l=n-1$ максимумы функций dP_{nl}/dr приходятся на расстояния, совпадающие с радиусами круговых оболочек орбит $r_n = n^2 r_0$. Такое совпадение не случайно, поскольку этим состояниям отвечают круговые орбиты теории Бора.

Треугольник на каждой из осей абсцисс дает значение среднего расстояния $\langle r_{nl} \rangle$ электрона от ядра:

$$\langle r_{nl} \rangle = \int r dP_{nl}(r) = \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^3 dr. \quad (2.9.63)$$

Приведем без вычислений окончательную формулу

$$\langle r_{nl} \rangle = n^2 r_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}, \quad (2.9.64)$$

из которой следует, что эта величина в основном зависит от n , так как зависимость от l в значительной мере ослабляется фактором n^2 . Для $l=n-1$ $\langle r_{n, n-1} \rangle = n^2 r_0 [1 + 1/(2n)] \approx n^2 r_0$ (при $n \gg 1$).

Обратимся теперь к распределению вероятности по углам. Проинтегрировав (2.9.61) по r от 0 до ∞ , мы получим с учетом

нормировки функции $R_{nl}(r)$ элементарную вероятность найти электрон в пределах телесного угла $d\Omega$ в направлении луча θ , φ :

$$dP_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = |\Theta_{lm}(\theta)|^2 |\Phi_m(\varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (2.9.65)$$

Поскольку, как это следует из (2.9.17), $|\Phi_m(\varphi)|^2 = 1/(2\pi)$, вероятность углового распределения вообще не зависит от φ . Отсюда следует, что плотности вероятности обнаружить электрон в некотором направлении

$$dP_{lm}(\theta, \varphi)/d\Omega = \Theta_{lm}^*(\theta) \Theta_{lm}(\theta)/(2\pi) = |\Theta_{lm}(\theta)|^2/(2\pi)$$

симметрична относительно оси Oz .

Угловая зависимость этой функции изображена с помощью полярной диаграммы на рис. 2.20. На этом рисунке длина луча, проведенного под углом θ от начала координат до кривой, равна $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$. Чтобы получить пространственное распределение вероятности, полярную диаграмму необходимо привести во вращение вокруг оси Oz .

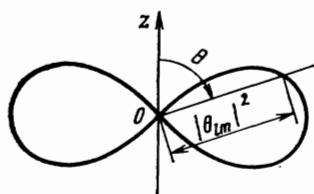


Рис. 2.20

На рис. 2.21 приведены полярные диаграммы для s -, p - и d -состояний.

4. Линейный гармонический осциллятор. Рассмотрим частицу с массой m , движущуюся в одномерном поле с потенциальной энергией

$$U(x) = \frac{1}{2} kx^2. \quad (2.9.66)$$

Классическое уравнение движения описывается гармонической функцией

$$x(t) = a \cos(\omega t + \alpha),$$

где a — амплитуда; $\omega = \sqrt{k/m}$ — частота колебаний. Полная энергия частицы складывается из кинетической и потенциальной:

$$E = T + U = \frac{1}{2} m a^2 \omega^2.$$

При фиксированных m и k энергия определяется амплитудой a и вместе с ней может быть любой.

Решение задачи о квантовом осцилляторе заключается в отыскании собственных решений стационарного уравнения Шредингера (2.8.3), в котором потенциальная энергия дается законом (2.9.66):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.9.67)$$

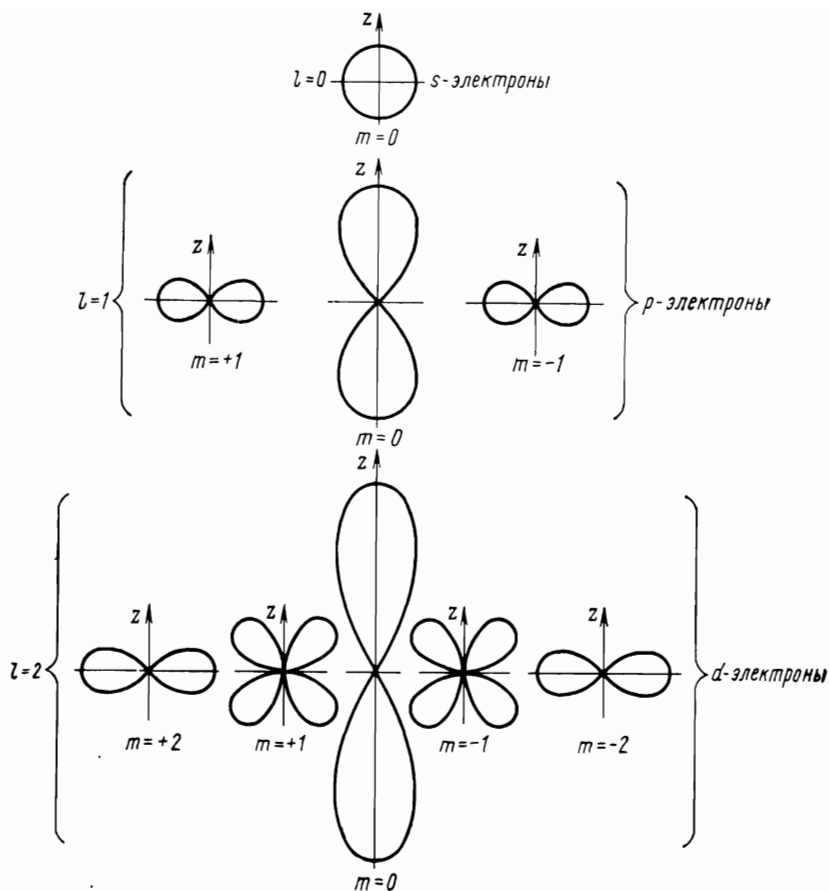


Рис. 2.21

(поскольку в данном случае ψ зависит только от одной переменной, мы записываем уравнение в полных дифференциалах).

Для решения (2.9.67) удобно перейти к безразмерным величинам. Из параметров задачи можно составить две комбинации:

$$x_0 = \sqrt{\hbar/(m\omega)}, \quad (2.9.68)$$

имеющую размерность длины, и

$$E_0 = \hbar\omega/2, \quad (2.9.69)$$

имеющую размерность энергии.

Пользуясь этими величинами, перейдем к безразмерной координате ζ и энергии ε с помощью соотношений

$$\zeta = x/x_0 = x\sqrt{m\omega/\hbar}, \quad \varepsilon = E/E_0 = 2E/(\hbar\omega). \quad (2.9.70)$$

Переход к дифференцированию по новой переменной ζ осуществляется по формулам дифференцирования сложной функции:

$$\frac{d}{dx} = \frac{d}{d\zeta} \frac{d\zeta}{dx} = \frac{1}{x_0} \frac{d}{d\zeta} \quad \text{и} \quad \frac{d^2}{dx^2} = \frac{1}{x_0^2} \frac{d^2}{d\zeta^2}.$$

В новых переменных уравнение (2.9.67) примет вид

$$\psi'' + \varepsilon\psi - \zeta^2\psi = 0, \quad (2.9.71)$$

где ψ является функцией ζ , а $\psi'' = d^2\psi(\zeta)/d\zeta^2$.

Наши дальнейшие рассуждения совершенно аналогичны анализу, примененному при решении задачи в п. 2 данного параграфа. Прежде всего установим асимптотическое поведение функции $\psi(\zeta)$ при $|\zeta| \rightarrow \infty$. В этом пределе мы можем пренебречь постоянной величиной ε по сравнению с неограниченно растущей ζ^2 . Тогда уравнение упростится и примет вид

$$\psi'' - \zeta^2\psi = 0 \quad (2.9.72)$$

(обозначением ψ_∞ мы подчеркиваем приближенный вид функции, имеющий место для больших $|\zeta|$).

Решение (2.9.72) будем искать в показательной форме:

$$\psi_\infty(\zeta) = \exp(\alpha\zeta^2), \quad (2.9.73)$$

где α — произвольная постоянная.

После подстановки (2.9.73) в (2.9.72) получим уравнение для α :

$$(4\alpha^2 - 1)\zeta^2 = 0.$$

Корни этого уравнения $\alpha = \pm 1/2$, и, таким образом, общее решение (2.9.72) дается функцией

$$\psi_\infty(\zeta) = C_1 e^{-\zeta^2/2} + C_2 e^{\zeta^2/2}. \quad (2.9.74)$$

Поскольку функция, удовлетворяющая стандартным условиям, должна быть всюду конечной, коэффициент C_2 необходимо положить равным нулю. Коэффициент C_1 можно положить равным единице, поскольку функция $\psi(\zeta)$ еще не нормирована.

Таким образом, асимптотика точного решения при $|\zeta| \rightarrow \infty$ имеет вид

$$\psi_\infty(\zeta) = \exp(-\zeta^2/2). \quad (2.9.75)$$

Будем искать точное решение уравнения (2.9.71) в виде произведения функции (2.9.75) на некоторую неизвестную функцию $v(\zeta)$:

$$\psi(\zeta) = v(\zeta)\psi_\infty(\zeta) = v(\zeta)\exp(-\zeta^2/2). \quad (2.9.76)$$

Подставив функцию (2.9.76) в (2.9.71), получим уравнение для $v(\zeta)$:

$$v'' - 2\zeta v' + (\varepsilon - 1)v = 0. \quad (2.9.77)$$

Ввиду того что при $|\zeta| \rightarrow \infty$ поведение решения (2.9.76) определяется множителем $\exp(-\zeta^2/2)$, функция $v(\zeta)$ может быть полиномом конечной степени n . Поэтому решение (2.9.77) ищем в виде ряда

$$v(\zeta) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k \zeta^k. \quad (2.9.78)$$

Подставляя этот ряд в (2.9.77), после перегруппировки членов с одинаковой степенью ζ получаем

$$\sum_k [(k+2)(k+1)b_{k+2} - (2k - \varepsilon + 1)b_k] \zeta^k = 0.$$

Поскольку, по предположению, ряд (2.9.78) является решением уравнения (2.9.77), необходимо потребовать, чтобы коэффициенты при ζ^k были равны нулю. Отсюда находим рекуррентное соотношение для коэффициентов ряда:

$$b_{k+2} = \frac{2k - \varepsilon + 1}{(k+1)(k+2)} b_k. \quad (2.9.79)$$

Особенность соотношения (2.9.79) состоит в том, что оно связывает между собой коэффициенты с индексами определенной четности. Задав произвольно значение b_0 , мы получим остальные коэффициенты b_2, b_4, \dots . Аналогично задав произвольно коэффициент b_1 , получим все последующие b_3, b_5, \dots . Поэтому мы имеем два независимых решения уравнения (2.9.77), определяемых рядом (2.9.78): одно из них представляется рядом с четными степенями ζ , другое — с нечетными. Величины b_0 и b_1 играют роль постоянных интегрирования и в силу однородности уравнения (2.9.77) могут быть найдены только из условия нормировки функций.

Покажем теперь, что функция (2.9.76) конечна при больших ζ только в том случае, когда ряд (2.9.78) содержит конечное число членов. Действительно, при $k \rightarrow \infty$ из соотношения (2.9.79) следует, что $b_{k+2}/b_k \approx 2/k$. С другой стороны, отношение коэффициентов двух последовательных членов ряда разложения функции $\exp(-\zeta^2)$

$$e^{-\zeta^2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k/2)!} \zeta^k \quad (k - \text{четные числа})$$

при больших k дается таким же выражением:

$$\frac{1 / \left(\frac{k+2}{2} \right)!}{1 / \left(\frac{k}{2} \right)!} = \frac{(k/2)!}{[(k+2)/2]!} = \frac{1}{k/2 + 1} \approx 2/k.$$

Следовательно, для ряда (2.9.78), содержащего бесконечное число членов, функция $v(\xi) \rightarrow \exp(\xi^2)$, что приводит при $|\xi| \rightarrow \infty$ к неограниченно растущей $\psi(\xi)$.

Пусть теперь ряд (2.9.78) обрывается на некотором n -м члене, так что $b_n \neq 0$, а все последующие коэффициенты $b_{n+2} = b_{n+4} = \dots = 0$. Эта ситуация реализуется в том случае, когда в соотношении (2.9.79) при $k=n$ имеет место равенство $2n - \varepsilon + 1 = 0$.

Таким образом, для того чтобы ряд (2.9.78) был полиномом конечной степени n , необходимо, чтобы в (2.9.71) параметр

$$\varepsilon = 2n + 1. \quad (2.9.80)$$

Из определения (2.9.70) и результата (2.9.80) находим спектр возможных значений энергии квантового осциллятора

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (2.9.81)$$

где квантовое число может принимать значения $n = 0, 1, 2, \dots$.

Полученный нами спектр представляет собой систему эквидистантных (т. е. равноотстоящих друг от друга) энергетических уровней, причем минимальное значение энергии равно $E_0 = \hbar \omega / 2$, а расстояние между соседними уровнями равно $\hbar \omega$ (на рис. 2.22 показан спектр возможных значений одномерного гармонического осциллятора).

Энергия основного состояния $E_0 = \hbar \omega / 2$ получила название *нулевой энергии*. Сопоставление этой энергии с результатом для минимально возможной энергии квантового осциллятора, полученным из соотношения неопределенности (см. § 2.6), указывает на существенно квантовую природу энергии нулевых колебаний осциллятора.

Полином

$$v(\zeta) = \sum_{k=0}^n b_k \zeta^k$$

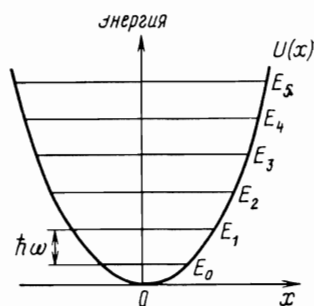


Рис. 2.22

при определенном выборе коэффициентов b_k , связанных соотношением (2.9.79), представляет собой специальную функцию, называемую *полиномом Эрмита*:

$$H_n(\zeta) = (2\zeta)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2\zeta)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2\zeta)^{n-4} + \dots \\ \dots + \begin{cases} b_1 \zeta & \text{при нечетном } n, \\ b_0 & \text{при четном } n. \end{cases} \quad (2.9.82)$$

Таким образом, решения уравнения Шредингера для гармонического осциллятора (2.9.67) имеют вид

$$\psi_n(\zeta) = C_n e^{-\zeta^2/2} H_n(\zeta), \quad (2.9.83)$$

где ζ связана с координатой x соотношением (2.9.70).

Коэффициенты C_n определяются из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(\zeta)|^2 d\zeta = 1,$$

они составляют $C_n = [2^n n! \sqrt{\pi}]^{-1/2}$.

Выпишем для иллюстрации выражения для первых трех функций $\psi_n(x)$:

$$E_0 = \hbar\omega/2; \quad \psi_0(x) = \frac{1}{(x_0 \sqrt{\pi})^{1/2}} e^{-\frac{(x/x_0)^2}{2}};$$

$$E_1 = 3\hbar\omega/2; \quad \psi_1(x) = \frac{1}{(2x_0 \sqrt{\pi})^{1/2}} \frac{2x}{x_0} e^{-\frac{(x/x_0)^2}{2}};$$

$$E_2 = 5\hbar\omega/2; \quad \psi_2(x) = \frac{1}{(8x_0 \sqrt{\pi})^{1/2}} \left[4 \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 - 2 \right] e^{-\frac{(x/x_0)^2}{2}}.$$

Каждому значению энергии E_n отвечает только одна функция $\psi_n(x)$. Следовательно, *уровни энергии линейного гармонического осциллятора не вырождены*.

Графики приведенных функций представлены на рис. 2.23, а. Рядом, на рис. 2.23, б, изображены графики функций $\psi_n^2(x)$, дающих значения плотности вероятности распределения координаты x квантовой частицы в поле (2.9.66).

Отметим, что номер состояния n определяет число узлов (т. е. число пересечений с осью Ox) функции $\psi_n(x)$. Чем выше над основным находится данное состояние (чем больше n), тем быстрее осциллирует пси-функция.

Представляет интерес сравнение квантово-механических результатов для больших чисел $n \gg 1$ с классическим (в качестве ссылки мы будем использовать приведенный на рис. 2.24 график функции $\psi_n^2(\zeta)$ для $n=10$). Штриховой линией на рисунке показана функция $\langle \psi_n^2(\zeta) \rangle$.

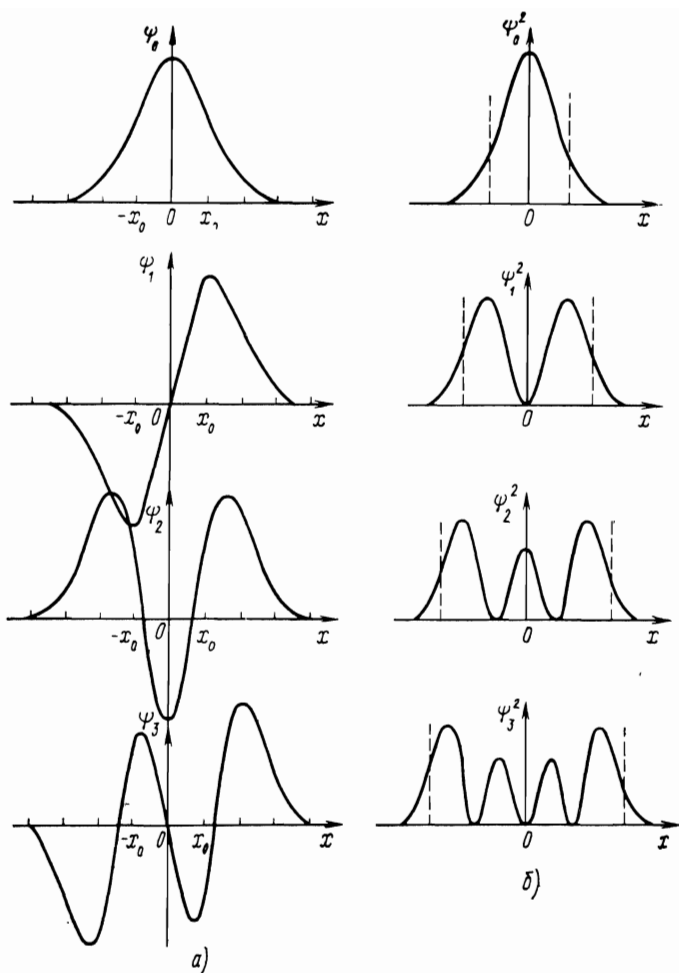


Рис. 2.23

Для классической частицы вероятность $dP_{\text{кл}}(x)$ обнаружить ее на участке с координатами от x до $x+dx$ пропорциональна интервалу времени dt , в течение которого она находится на этом участке: $dP_{\text{кл}}=dt/T$ (T — период колебаний в поле (2.9.66)). Так как $dt=dx/\dot{x}$, то $dP_{\text{кл}}=dx/(T|\dot{x}|)$. Плотность вероятности найти частицу возле точки x равна $dP_{\text{кл}}/dx=1/(T|\dot{x}|)$. Выразим этот результат в виде функции x . Из классического уравнения движения скорость частицы $\dot{x}=-a\omega \sin(\omega t + \alpha)$. Исключив время t из выражений для x и \dot{x} , найдем закон, связывающий скорость частицы с ее координатой: $\dot{x}=a\omega[1-x^2/a^2]^{1/2}$. Подставив эту формулу в выражение для $dP_{\text{кл}}/dx$, получим плотность ве-

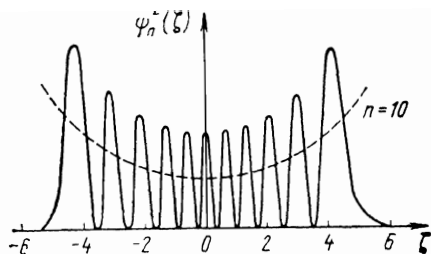


Рис. 2.24

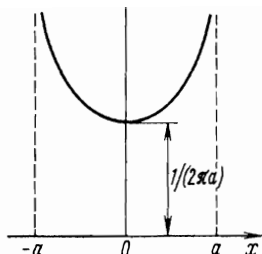


Рис. 2.25

роятности, с которой классическая частица может быть найдена в различных точках потенциальной ямы (2.9.66):

$$\frac{dP_{\text{кл}}(x)}{dx} = \frac{1}{2\pi a [1 - x^2/a^2]^{1/2}}. \quad (2.9.84)$$

Обратим внимание на то, что в точках с координатами $\pm a$ функция (2.9.84) обращается в бесконечность. Физической причиной появления такого результата является обращение в нуль скорости частицы в точках поворота. График функции (2.9.84) приведен на рис. 2.25, он проявляет несомненное сходство со штриховой линией на рис. 2.24.

Подведем краткие итоги.

Энергия квантового осциллятора в отличие от классического не может быть любой, а квантуется в соответствии с законом (2.9.81). В отличие от классической ситуации минимальная энергия осциллятора не равна нулю, а принимает значение $E_0 = \hbar\omega/2$.

Квантовая частица в поле (2.9.66) может заходить за так называемые «классические точки поворота» $x = x_n$, определяемые из условия $U(x_n) = E_n$. Другими словами, с конечной вероятностью она может находиться в тех участках оси Ox , где движение классической частицы с такой же энергией строго запрещено.

По мере роста квантового числа n поведение квантовой частицы приобретает все большее сходство с классическим (сравните с замечанием, сделанным в конце п. 1 данного параграфа).

§ 2.10. Четность состояний

В п. 4 § 2.9 мы видели, что пси-функции, описывающие состояния линейного гармонического осциллятора, характеризуются определенной четностью относительно координаты x . Эта особенность функций является частным проявлением некоего общего принципа, состоящего в том, что в определенных услови-

ях квантовая частица характеризуется свойством, которому в отличие от энергии, импульса или момента не отвечает никакой классический аналог. Это свойство относится непосредственно к самой пси-функции и связано с ее поведением при изменении знаков всех трех координат.

Указанное преобразование

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow -z$$

называют *инверсией координатной системы* или *пространственным отражением*. В результате такого преобразования правовинтовая система координат превращается в левовинтовую, и наоборот.

Покажем, что в том случае, когда гамильтониан \hat{H} системы инвариантен относительно инверсии координат*, собственные состояния системы характеризуются определенным интегралом движения, связанным с четностью волновых функций.

С этой целью рассмотрим новый оператор \hat{P} — оператор инверсии, действие которого на функцию $\psi(\mathbf{r})$ заключается в изменении знака координат:

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}). \quad (2.10.1)$$

Пусть гамильтониан \hat{H} стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.10.2)$$

инвариантен относительно инверсии координат, т. е. является четной функцией пространственных координат, так что имеет место условие $\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})$. Подействуем на обе части уравнения (2.10.2) оператором \hat{P} . Тогда в соответствии с (2.10.1) левая часть (2.10.2) станет равной

$$\hat{P}\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r}), \quad (2.10.3)$$

а правая часть —

$$\hat{P}E\psi(\mathbf{r}) = E\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(-\mathbf{r}). \quad (2.10.4)$$

В итоге вместо исходного уравнения (2.10.2) мы получим новое:

$$\hat{H}\psi(-\mathbf{r}) = E\psi(-\mathbf{r}). \quad (2.10.5)$$

Сравнивая (2.10.2) и (2.10.5), мы видим, что функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi(-\mathbf{r})$ являются собственными функциями одного и того же уравнения и принадлежат к одному и тому же значению E . В том случае, когда энергетический спектр гамильтониана не вырожден, т. е. когда каждому уровню энергии отвечает лишь

* Инвариантность гамильтониана по отношению к инверсии координат означает симметрию пространства по отношению к зеркальному отражению.

одна собственная функция, функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi(-\mathbf{r})$ могут отличаться лишь постоянным множителем:

$$\psi(-\mathbf{r}) = P\psi(\mathbf{r}). \quad (2.10.6)$$

Если теперь заменить левую часть уравнения (2.10.6) левой частью (2.10.1), мы получим следующее выражение:

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = P\psi(\mathbf{r}). \quad (2.10.7)$$

Уравнение (2.10.7) представляет собой стандартное уравнение на собственные значения и собственные функции оператора (см. § 2.3).

Поддействуем на обе части этого уравнения оператором \hat{P} . В результате получим

$$\hat{P}^2\psi(\mathbf{r}) = \hat{P}P\psi(\mathbf{r}) = P\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = P^2\psi(\mathbf{r}). \quad (2.10.8)$$

С другой стороны, в соответствии с (2.10.1) в результате действия оператора P^2 функция $\psi(\mathbf{r})$ переходит сама в себя: $P^2\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$.

Отсюда следует, что $P^2 = 1$, а собственные значения оператора P

$$P = \pm 1. \quad (2.10.9)$$

Таким образом, оператор инверсии имеет два собственных значения (± 1), называемых *четностью* состояния, а система его собственных функций распадается на два класса:

- а) функции, для которых $\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$, $P = 1$;
- б) функции, для которых $\psi(\mathbf{r}) = -\psi(-\mathbf{r})$, $P = -1$.

В первом случае собственная функция $\psi(\mathbf{r})$ не меняется под его воздействием, во втором — меняет свой знак. Функцию первого класса (и соответственно состояние) называют *четной*, второго — *нечетной*.

В случае вырожденного спектра, когда определенному значению энергии принадлежат несколько различных функций, в общем случае они не обладают определенной четностью. Однако из них всегда можно составить такие линейные комбинации, которые будут либо четными, либо нечетными (мы этого не будем показывать).

Проиллюстрируем сказанное на примере задач, рассмотренных в § 2.9. Так, в случае линейного гармонического осциллятора гамильтониан уравнения (2.9.67) инвариантен относительно инверсии $x \rightarrow -x$. Его собственные функции классифицируются по четности в зависимости от числа n .

Для частицы, находящейся в центральном поле, преобразование инверсии, которое в сферических координатах имеет вид $r \rightarrow r$, $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$, не меняет вида гамильтониана уравнения (2.9.1). Ввиду инвариантности гамильтониана его собственные волновые функции $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ также классифицируются по четности, которая равна $P = (-1)^l$ и, следовательно, определяется

азимутальным квантовым числом l (этот результат мы примем без вывода). Попутно заметим, что по отношению к инверсии инвариантен также и оператор момента \hat{M} , так как инверсия меняет одновременно знак как координат, так и операторов импульса. Из этого следует, что собственные состояния частицы в центральном поле обладают одновременно определенными значениями энергии E_{nl} , момента импульса M_l , его проекции M_z и четности P .

В случае многоэлектронной системы четность ее полной пси-функции равна четности числа $\sum_i l_i$, где l_i — азимутальные квантовые числа отдельных электронов.

§ 2.11. Поведение частицы в потенциальных полях

Рассмотрим ряд простых модельных задач, связанных с поведением квантовой частицы в различных потенциальных полях.

1. Частица в бесконечно глубокой одномерной потенциальной

яме. Предположим, что частица с массой m может двигаться только вдоль оси Ox . Движение это ограничено непроницаемыми для частицы стенками, координаты которых $x=0$ и $x=l$. Потенциальная энергия частицы в таком поле имеет вид

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq l; \\ \infty, & x < 0 \text{ и } x > l \end{cases} \quad (2.11.1)$$

(см. рис. 2.26).

Поскольку пси-функция частицы зависит только от координаты x , стационарное уравнение Шредингера (2.8.3) в данной задаче имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.11.2)$$

Попасть за пределы ямы частица не может, поэтому положим $\psi(x) \equiv 0$ в областях $x < 0$ и $x > l$. Из условия непрерывности отсюда следует, что и на границах ямы $\psi(x)$ должна быть равной нулю:

$$\psi(0) = \psi(l) = 0. \quad (2.11.3)$$

Равенства (2.11.3) — граничные условия, добавляемые к уравнению (2.11.2). Покажем, что эти условия приводят к решениям с квантованными значениями энергии частицы.

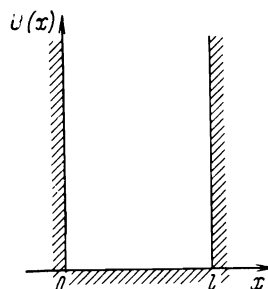


Рис. 2.26

Так как функция $U(x)$ является ступенчатой, то для решения задачи удобно разбить ось Ox на три участка: область в пределах ямы ($0 \leq x \leq l$) и области вне ямы ($x < 0$ и $x > l$).

В пределах ямы (в этой области $U=0$) уравнение (2.11.2) имеет вид

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0. \quad (2.11.4)$$

Введя обозначения (p — импульс частицы)

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} \text{ и } \psi'' = d^2\psi/dx^2, \quad (2.11.5)$$

придем к известному из теории колебаний уравнению

$$\psi'' + k^2\psi = 0. \quad (2.11.6)$$

Общее решение такого уравнения запишем в форме

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx. \quad (2.11.7)$$

Из условия $\psi(0) = 0$ следует, что $B = 0$. Условию $\psi(l) = A \sin kl = 0$ можно удовлетворить равенством

$$k_n l = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.11.8)$$

(значение $n=0$ приводит к тривиальному результату $\psi(x) \equiv 0$). Отрицательные значения n могут не приниматься во внимание, поскольку функции при отрицательных n отличаются от соответствующих функций с положительными n только знаком. Новых физических решений такие функции не дают.

Выразив k_n из (2.11.8) и подставив его в определение (2.11.5), найдем собственные значения энергии частицы:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.11.9)$$

В соответствии с этим результатом спектр энергии оказался дискретным (на рис. 2.27 изображена схема этих уровней). Оценим интервал между соседними уровнями и проанализируем его зависимость от параметров задачи m и l . Разность энергий двух соседних уровней

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (2n + 1) \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{ml^2} n \text{ (при } n \gg 1).$$

Как следует из полученного результата, интервал между соседними уровнями энергии линейно возрастает с ростом номера n . Отсюда видно, что физические условия, создаваемые частице бесконечно глубокой потенциальной ямой, существенно отличаются от условий, возникающих в кулоновском поле точечного ядра или в параболическом поле линейного осциллятора. Увеличение массы частицы или размеров области ее локализации уменьшает интервал между соседними уровнями.

Числовой пример. Физическим примером рассматриваемой модельной задачи является поведение молекул газа в сосуде. Если масса молекулы $m=10^{-26}$ кг, а $l=10$ см, то $\Delta E_n \approx 10^{-20}n$ эВ. Малость полученной величины сама по себе еще ни о чем не говорит. Однако в сравнении с характерной тепловой энергией $\sim kT$, которой обладают молекулы газа (k — постоянная Больцмана), приводимая оценка приобретает смысл. Так, для комнатной температуры $T_k=300$ К и $kT_k \approx 0,03$ эВ. Из сравнения оценок следует, что энергетический спектр молекул при обычных температурах практически непрерывен, а движение их классично.

Иной результат получается для электрона, локализованного в микроскопической области порядка атомных размеров. Теперь $m \approx 10^{-30}$ кг, $l \approx 10^{-8}$ см и $\Delta E_n \approx 10^2 n$ эВ, так что дискретность уровней по шкале характерных атомных энергий весьма существенна.

Собственные функции задачи получаются подстановкой (2.11.8) в (2.11.7):

$$\psi_n(x) = A \sin(n\pi x/l).$$

Коэффициент A находится из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = A^2 \int_0^l \sin^2(n\pi x/l) dx = 1.$$

Фаза подынтегральной функции при интегрировании по x от 0 до l изменяется от 0 до $n\pi$. Поэтому значение интеграла получается умножением среднего значения $\langle \sin^2(n\pi x/l) \rangle = 1/2$ на длину интервала l . В результате $A = (2/l)^{1/2}$.

Окончательно ортонормированные собственные функции имеют вид

$$\psi_n(x) = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.11.10)$$

На рис. 2.28, а изображены графики функций с низшими номерами n ; на рис. 2.28, б приведены графики плотности вероятности dP/dx найти частицу в окрестности точек с координатами x .

Рис. 2.28 вскрывает физический смысл номера состояний n . Именно число $(n-1)$ дает число *узлов (нулей)* функции $\psi_n(x)$, не считая нулей на границах ямы. Обсуждаемые рисунки иллюстрируют принципиальное отличие в поведении квантовой и классической частиц. Так, классическая частица может обладать в яме любой энергией. При этом ее минимальная энергия $E_{\text{мин}} = 0$ отвечает частице, покоящейся на дне ямы. Спектр квантовой частицы дискретен, а минимальная энергия $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2ml)$ отвечает значению $n=1$.

Классическая частица с равной вероятностью $dP_{\text{кл}} = dx/l$ может быть найдена в любой точке ямы. Квантовую частицу, на-

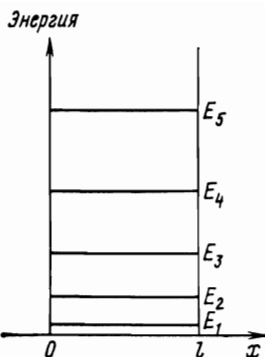


Рис. 2.27

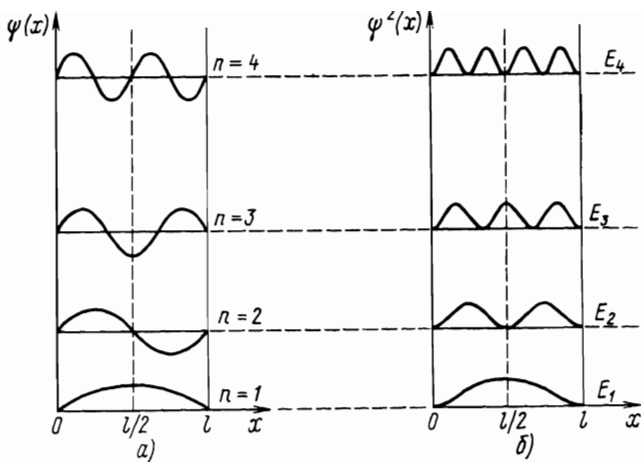


Рис. 2.28

ходящуюся, например, в низшем энергетическом состоянии ($n=1$), с наибольшей вероятностью можно встретить в центре ямы; плотность вероятности найти ее у краев ямы для любого состояния равна нулю.

Вместе с тем поучительно проследить соответствие классического и квантового описаний. Ранее, в § 1.2, мы ввели критерий, при выполнении которого движение микрочастицы становится классическим и не обязательно применять квантовые законы. Этот критерий, использующий оптико-механическую аналогию, состоит в выполнении неравенства $\left| \lambda \frac{da}{dx} \right| \ll a$ и выражается в требовании медленности изменения амплитуды a волны на длине порядка дебройлевской длины волны частицы. В нашей задаче амплитуда пси-функции меняется от постоянного значения A внутри ямы до нуля вне ее. Характерный пространственный интервал изменения амплитуды — ширина ямы l . Таким образом, критерий классичности состоит в выполнении неравенства $\lambda \ll l$, смысл которого заключается в малости дебройлевской длины волны частицы по сравнению с размерами ямы. С увеличением энергии состояния (с ростом n) длина волны $\lambda_n = 2\pi/k_n = l/n$ уменьшается и при фиксированной ширине ямы l критерий классичности выполняется все лучше.

Этот переход легко просматривается на рис. 2.28, б. Амплитудные значения плотности вероятности, равные $2/l$, одинаковы для всех n . С ростом n частота осцилляций функции $dP(x)/dx$ возрастает, так что при больших $n \gg 1$ максимумы и минимумы кривой следуют друг за другом столь тесно, что при не очень точных измерениях координаты частицы картина сливается, а

мы приходим к классическому результату:

$$dP(x)/dx \approx \langle dP/dx \rangle = 1/l = dP_{\text{кл}}/dx.$$

Обратим внимание на то, что найденные решения (2.11.10) классифицируются по четности относительно центра ямы (точка с координатой $x=l/2$).

2. Прохождение частицы через потенциальный барьер. Обратимся теперь к задаче с иной постановкой. Ограничимся, как и ранее, простым одномерным случаем: частица перемещается вдоль прямой, и ее положение задается координатой x . Пусть потенциальная энергия частицы в поле имеет вид потенциального барьера произвольной формы (рис. 2.29). Нас будет интересовать поведение частицы, движущейся из $-\infty$ в положительном направлении оси Ox .

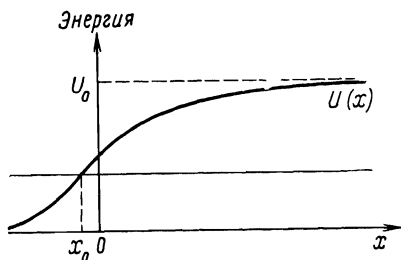


Рис. 2.29

Сравним постановки задач. Ранее, в п. 1, формулировалась задача на собственные значения и собственные функции оператора Гамильтона. Закон квантования энергии частицы, находящейся в потенциальной яме, возникал при наложении граничных условий. В этой же задаче энергия частицы задается заранее и в зависимости от ее значения определяют асимптотическое поведение волновой функции на больших расстояниях ($|x| \rightarrow \infty$).

Рассмотрим вначале для сравнения поведение в заданном поле классической частицы. Если энергия налетающей из $-\infty$ частицы больше высоты потенциального барьера U_0 , частица беспрепятственно проходит над барьером и, удалившись в область больших положительных x , движется с постоянной скоростью, меньшей, чем та, с которой она налетала на барьер. Если же ее энергия ниже высоты барьера (этот случай изображен на рис. 2.29), поведение классической частицы становится совершенно иным. Достигнув точки x_0 , называемой *точкой поворота*, частица останавливается (в этот момент ее кинетическая энергия становится равной нулю), а затем начнет движение в обратном направлении. Сквозь барьер частица пройти не может, и вся область справа от точки x_0 недоступна для движения классической частицы.

Поведение частицы, подчиняющейся законам квантовой механики, выглядит совершенно иначе. Так, при энергии частицы, превышающей барьер, имеется отличная от нуля вероятность того, что частица отразится от барьера и полетит в обратную сторону (так называемое явление *надбарьерного отражения*). В ка-

чественно другом случае, когда энергия частицы меньше высоты барьера, существует отличная от нуля вероятность того, что частица будет обнаружена под барьером. Этому явлению следовало ожидать из самых общих соображений. Действительно, поведение

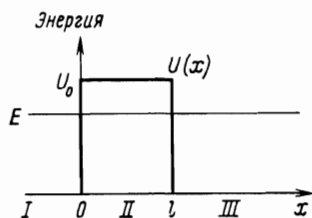


Рис. 2.30

частицы в окрестности точки x_0 описывается в рамках квантовой механики некоторой волновой функцией, которая должна быть непрерывной и гладкой функцией x . Отсюда ясно, что эта функция, не равная в общем случае нулю при подходе к точке x_0 слева, не может сразу обратиться в нуль справа от этой точки*. В соответствии со статистической интерпретацией волновой функции это означает, что существует конечная отличная от нуля ве-

роятность обнаружить частицу в области справа от x_0 .

Для получения решения в явном виде упростим ситуацию, заменив потенциальную энергию на рис. 2.29 прямоугольным барьером конечной высоты U_0 и протяженности l (рис. 2.30), поместив начало координат в точку поворота, так что $x_0=0$. В этом случае потенциальная энергия частицы примет вид

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } -\infty < x < 0 \text{ (область I),} \\ U_0 & \text{при } 0 \leq x \leq l \text{ (область II),} \\ 0 & \text{при } l < x < \infty \text{ (область III).} \end{cases} \quad (2.11.11)$$

Этот тип барьера представляет в простейшей модельной форме физические условия, встречающиеся при решении многих задач атомной физики, таких, как, например, эмиссия электронов из металла, проводимость при наличии запирающего слоя, радиоактивность ядер и т. д.

Ограничимся рассмотрением случая, когда энергия частицы $E < U_0$. Покажем, что в нашей задаче возникает конечная вероятность того, что частица пройдет сквозь барьер (область II) и окажется в свободном состоянии в области III. Это явление «просачивания сквозь барьер», абсолютно непроницаемый для классической частицы, получило название *туннельного эффекта*.

Одномерное уравнение Шредингера (2.11.2) в областях I и III имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{1,3}(x)}{dx^2} = E\psi_{1,3}(x), \quad (2.11.12)$$

* Условие непрерывности и гладкости волновой функции выполняется всюду, где конечна потенциальная энергия частицы. На границе областей, где потенциальная энергия испытывает бесконечно большой скачок, гладкость функции нарушается, а сама функция обращается в нуль. С подобной ситуацией мы встречались в задаче о бесконечно глубокой потенциальной яме.

а в области II

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2} + U_0\psi_2(x) = E\psi_2(x). \quad (2.11.13)$$

Введем стандартные обозначения

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar \text{ и } \kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar \quad (2.11.14)$$

(обе величины действительны, поскольку $U_0 > E$). Используя их, запишем уравнения (2.11.12) и (2.11.13) в виде

$$\psi_{1,3}'' + k^2\psi_{1,3} = 0, \quad (2.11.15)$$

$$\psi_2'' - \kappa^2\psi_2 = 0. \quad (2.11.16)$$

Будем искать решения этих уравнений в показательной форме: $\exp(\lambda x)$. Подстановка этой функции в (2.11.15) и (2.11.16) приводит к характеристическим уравнениям

$$\lambda^2 + k^2 = 0 \text{ и } \lambda^2 - \kappa^2 = 0,$$

корни которых равны $\lambda_{1,3} = \pm ik$ и $\lambda_2 = \pm \kappa$.

Таким образом, общие решения уравнений (2.11.15) и (2.11.16) даются выражениями

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \text{ (для области I)}, \quad (2.11.17)$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x} \text{ (для области II)}, \quad (2.11.18)$$

$$\psi_3(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx} \text{ (для области III)}. \quad (2.11.19)$$

Обсудим физический смысл найденных решений. Нетрудно видеть, что частные решения, образующие в сумме ψ_1 и ψ_3 , представляют собой бегущие в областях I и III плоские монохроматические волны де Бройля. При этом решение вида $\exp(ikx)$ соответствует волне, распространяющейся в положительном направлении оси Ox , а решение вида $\exp(-ikx)$ — волне, бегущей в противоположную сторону.

Действительно, если взять какое-либо из этих решений, например, $\exp(ikx)$, и присоединить к нему монохроматический временной множитель $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$ (где E — полная энергия частицы), мы получим хорошо известное выражение для волны де Бройля, распространяющейся по оси Ox (см. формулу (1.4.2)), $e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}$, где $p = \hbar k = \sqrt{2mE}$ — классический импульс частицы в областях I и III.

Присоединение этого же временного множителя $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$ к решению $\exp(-ikx)$ приводит к функции $e^{-\frac{i}{\hbar}(Et + px)}$, отвечающей частице, движущейся в сторону отрицательных x .

Результаты, которые мы получили, могут быть наглядно проиллюстрированы с помощью вектора плотности потока \mathbf{j} , введенного в § 2.7. Поскольку здесь мы имеем дело с одномерным движением частицы, речь будет идти о проекции \mathbf{j} на ось Ox :

$$j_x = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right). \quad (2.11.20)$$

Отвечающая первому слагаемому решения (2.11.17) проекция вектора \mathbf{j} положительна и равна, по формуле (2.11.20),

$$j_{I\text{пад}} = |A_1|^2 \frac{\hbar k}{m} = v |A_1|^2, \quad (2.11.21)$$

где $v = p/m$ — классическая скорость частицы в области I . Об этой волне, приходящей из $-\infty$, мы будем говорить как о падающей на барьер волне.

Второе слагаемое в (2.11.17) отвечает отраженной от барьера волне, распространяющейся справа налево с проекцией вектора \mathbf{j} , равной

$$j_{I\text{отр}} = - |B_1|^2 \frac{\hbar k}{m} = -v |B_1|^2. \quad (2.11.22)$$

У нас нет никаких формальных причин считать амплитуду волны B_1 равной нулю. Более того, ниже мы увидим, что условиям сшивки решений можно удовлетворить только при $B_1 \neq 0$.

Очевидно, что сумма (2.11.21) и (2.11.22) дает значение x -компоненты плотности потока для решения ψ_1 :

$$j_{Ix} = (|A_1|^2 - |B_1|^2) \frac{\hbar k}{m} = v (|A_1|^2 - |B_1|^2). \quad (2.11.23)$$

Пространство в области III однородно по своим физическим свойствам и в нем не существует причин, которые могли бы привести к отражению волны. Поэтому в этой области распространяется только волна, прошедшая сквозь барьер, и полагая $B_3 = 0$, из (2.11.19) получим

$$\psi_3(x) = A_3 e^{ikx}. \quad (2.11.24)$$

Этой волне отвечает значение j_x :

$$j_{III\text{прод}} = j_{IIIx} = |A_3|^2 \frac{\hbar k}{m} = v |A_3|^2. \quad (2.11.25)$$

Произведем теперь сшивку решений, потребовав, чтобы на границах областей (точки $x=0$ и $x=l$) решения ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 переходили одно в другое непрерывно и гладко. Это требование, сформулированное в виде равенств

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0) \text{ и } \psi_2(l) = \psi_3(l), \\ \psi_1'(0) &= \psi_2'(0) \text{ и } \psi_2'(l) = \psi_3'(l), \end{aligned} \quad (2.11.26)$$

позволит найти выражения для неизвестных амплитуд.

Отметим, что, поскольку условия шивки сформулированы в виде четырех равенств, а амплитуд в решениях пять, в результате подстановки в (2.11.26) выражений (2.11.17) — (2.11.19) мы свяжем неизвестные амплитуды B_1, A_2, B_2, A_3 с амплитудой A_1 в падающей на барьер волне. Выбор A_1 остается произвольным, и в реальном физическом эксперименте ее значение задается, например, мощностью источника, создающего поток налетающих на барьер частиц. Для упрощения записи последующих выражений положим $A_1 = 1$ (такой выбор всегда возможен ввиду однородности уравнения Шредингера).

Подставив в равенства (2.11.26) найденные решения (2.11.17) — (2.11.19), получим систему алгебраических уравнений (мы положим $A_1 = 1$):

$$\begin{aligned} 1 + B_1 &= A_2 + B_2, \\ A_2 e^{-\kappa l} + B_2 e^{\kappa l} &= A_3 e^{i\kappa l}, \\ i k(1 - B_1) &= -\kappa(A_2 - B_2), \\ -\kappa(A_2 e^{-\kappa l} - B_2 e^{\kappa l}) &= i k A_3 e^{i\kappa l}. \end{aligned} \quad (2.11.27)$$

Умножим первое из уравнений (2.11.27) на i и сложим почленно с третьим. Затем умножим второе из уравнений (2.11.27) на $-i$ и сложим его с четвертым. В результате получим

$$\begin{aligned} -A_2(n - i) + B_2(n + i) &= 2i, \\ -A_2 e^{-\kappa l}(n + i) + B_2 e^{\kappa l}(n - i) &= 0, \end{aligned} \quad (2.11.28)$$

где $n = \kappa/k = \sqrt{(U_0 - E)/E}$.

Решив систему уравнений (2.11.28), найдем коэффициенты A_2 и B_2 :

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{2i(n - i)e^{\kappa l}}{(n + i)^2 e^{-\kappa l} - (n - i)^2 e^{\kappa l}}, \\ B_2 &= \frac{2i(n + i)e^{-\kappa l}}{(n + i)^2 e^{-\kappa l} - (n - i)^2 e^{\kappa l}}. \end{aligned} \quad (2.11.29)$$

Подставив эти коэффициенты во второе из уравнений (2.11.27), получим

$$A_3 = \frac{4ni}{(n + i)^2 e^{-\kappa l} - (n - i)^2 e^{\kappa l}} e^{-i\kappa l}. \quad (2.11.30)$$

Рассмотрим частный случай высокого и широкого барьера, когда $\kappa l \gg 1$ (физический смысл этого условия обсуждается ниже). Опустив в точных выражениях для коэффициентов A_2 и B_2 малое слагаемое, содержащее $\exp(-\kappa l)$, получим

$$A_2 \approx -\frac{2i}{n - i}, \quad B_2 \approx -\frac{2i(n + i)}{(n - i)^2} e^{-2\kappa l} \approx 0 \quad \text{при } \kappa l \gg 1. \quad (2.11.31)$$

Подстановка формул (2.11.31) в решение (2.11.18) для ψ_2 приводит нас к важному следствию: волновая функция частицы в области барьера экспоненциально уменьшается при изменении x от 0 до l , так что отношение $\psi_2(l)/\psi_2(0) \sim e^{-\kappa l}$ является малым числом.

Поскольку волновая функция частицы всюду непрерывна, из полученного отношения тотчас следует сравнительная оценка амплитуд волн до и после барьера: $A_3/A_1 \sim e^{-\kappa l} \ll 1$. В этих условиях плотность вероятности обнаружить частицу в области за

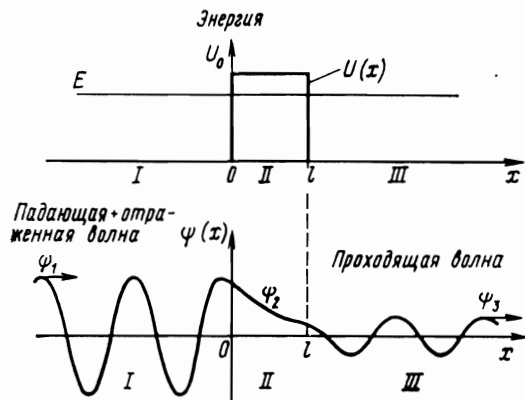


Рис. 2.31

барьером экспоненциально мала: $|A_3|^2 \sim e^{-2\kappa l}$. Теперь становится понятным физическое содержание неравенства $\kappa l \gg 1$. Этим условием определяется потенциальный барьер малой проникаемости. Рис. 2.31 иллюстрирует это положение. В области I состояние частицы задается суперпозицией падающей и отраженной волн (ψ_1), в области III присут-

ствует только проходящая волна (ψ_3). Волновая функция частицы всюду непрерывна и гладко переходит из одной области в другую. Поскольку импульс частицы в областях I и III одинаков, пространственный период осцилляции функций ψ_1 и ψ_3 также одинаков и равен $\lambda = 2\pi\hbar/p = 2\pi/k$.

Найденные результаты получают красивую физическую интерпретацию, если воспользовавшись аналогией с оптикой, ввести понятие о коэффициенте отражения R и коэффициенте прозрачности D барьера. Коэффициент отражения определяется как отношение плотности потока отраженной волны (2.11.22) к плотности потока падающей (2.11.21):

$$R = \left| \frac{J_{I \text{ отр}}}{J_{I \text{ пад}}} \right| = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = |B_1|^2. \quad (2.11.32)$$

Он дает значение вероятности отражения частицы с заданными начальными условиями от барьера.

Аналогично, коэффициент прозрачности барьера определяется как отношение плотности потока прошедшей волны (2.11.25) к плотности потока падающей:

$$D = \left| \frac{J_{III \text{ прош}}}{J_{I \text{ пад}}} \right| = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = |A_3|^2. \quad (2.11.33)$$

Он характеризует вероятность просачивания налетающей частицы сквозь барьер.

По смыслу определений, $R + D = 1$, так как на основании теоремы сложения вероятностей можно утверждать с достоверностью, что налетающая на барьер частица либо отразится от него и вернется в область I , либо пройдет дальше в область III . Учитывая связь коэффициентов, приведем выражение только для коэффициента прозрачности барьера, ограничившись случаем барьера с малой проницаемостью:

$$D \approx \frac{16n^2}{(n^2 + 1)^2} \exp(-2\kappa l) = \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} \times \exp[-2\sqrt{2m(U_0 - E)l/\hbar}], \quad (2.11.34)$$

Множитель $16n^2/(n^2 + 1)^2$, стоящий перед экспонентой, в широком интервале значений n порядка единицы. Поэтому можно считать, что величина D определяется экспонентой:

$$D \approx \exp(-2\kappa l) = \exp[-2\sqrt{2m(U_0 - E)l/\hbar}]. \quad (2.11.35)$$

Из полученного выражения следует, что проницаемость барьера чрезвычайно резко зависит от его ширины l , превышения высоты барьера над энергией частицы, т. е. от $(U_0 - E)$ и массы частицы m .

Числовой пример. Определим проницаемость барьера для электрона при условии, что $l = 1 \cdot 10^{-10}$ м и $(U_0 - E) = 1$ эВ. Мы получим

$$2\kappa l = 2\sqrt{2m_e c^2(U_0 - E)l/\hbar c}; \quad 2\kappa l = 2\sqrt{2 \cdot 0,5 \cdot 10^6 \cdot 1} \times \\ \times 10^{-10} \text{ эВ} \cdot \text{м} / (0,7 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 10^8) \text{ эВ} \cdot \text{м} = 1.$$

Фактически найденная оценка лежит на границе области применимости формулы (2.11.35) (напомним, что эта формула получена в приближении $\kappa l \gg 1$). Для приведенной оценки параметра $2\kappa l$ коэффициент прозрачности барьера велик: $D \approx \exp(-1) \approx 0,4$. При $l = 5 \cdot 10^{-10}$ м вероятность просачивания электрона сквозь барьер становится существенно меньшей: $D \approx \exp(-5) \approx 7 \cdot 10^{-3}$, но все еще заметной. Однако дальнейшее увеличение протяженности барьера до значения $l = 1 \cdot 10^{-9}$ м приводит к исчезающе малой проницаемости: $D \approx \exp(-10) \approx 5 \cdot 10^{-5}$. Из приведенных оценок следует, что увеличение фактора $2\kappa l$ на порядок приводит к резкому уменьшению проницаемости барьера примерно в 10^4 раз.

Для приложений рассмотренной теории туннельного эффекта к физическим задачам формула (2.11.35) нуждается в обобщении. Вместо прямоугольного барьера (см. рис. 2.30) рассмотрим барьер произвольной формы, изображенный на рис. 2.32 (точки x_1 и x_2 — классические точки поворота частицы).

Пусть слева на барьер налетает частица, имеющая полную энергию E , меньшую высоты барьера. Для того чтобы найти точное значение проницаемости барьера, необходимо, вообще говоря, решить уравнение Шредингера с потенциальной энергией $U(x)$, график которой представлен на рис. 2.32. Однако для

наших целей достаточно ограничиться приближенным решением, дающим правильный порядок D .

С этой целью заменим истинную форму барьера суммой прямоугольных участков, как это показано на рис. 2.33. Коэффициент проницаемости для барьера прямоугольной формы мы уже умеем вычислять. Строгая картина прохождения частицы сквозь ступенчатый барьер складывается из ослабления волновой функции в области каждого из прямоугольных участков, а также из последовательных отражений от границ участков. Если при этом исходный барьер достаточно плаван, т. е. если его пространственная протяженность $(x_2 - x_1)$ гораздо больше дебройлевской длины волны частицы, то отражения несут существенны и ослабле-

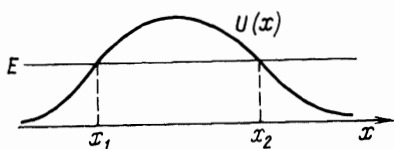


Рис. 2.32



Рис. 2.33

ние пси-функции частицы в основном определяется ее экспоненциальным затуханием в области барьера, где $E < U$ (см. рис. 2.31). Тогда полный коэффициент прозрачности приблизительно равен произведению коэффициентов D_i соответствующих прямоугольных участков:

$$D \approx D_1 D_2 \dots = \prod_i D_i, \quad (2.11.36)$$

или
$$\ln D \approx \sum_i \ln D_i.$$

Пусть Δx_i — толщина, а $U(x_i)$ — высота i -го барьера. Коэффициент прозрачности такого барьера приблизительно равен (см. (2.11.35))

$$\ln D_i \approx -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m [U(x_i) - E]} \Delta x_i. \quad (2.11.37)$$

Подставляя (2.11.37) в (2.11.36) и переходя к пределу $\Delta x_i \rightarrow 0$, получаем

$$\ln D \approx -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m [U(x) - E]} dx,$$

или
$$D \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m [U(x) - E]} dx \right] \quad (2.11.38)$$

(пределами написанного интеграла являются классические точки поворота x_1 и x_2). Подчеркнем еще раз, что выражение (2.11.38) для коэффициента прозрачности барьера является приближенным и претендует лишь на получение оценки по порядку величины.

Из формулы (2.11.38), в частности, видно, что при переходе к классическому пределу при $\hbar \rightarrow 0$ коэффициент прозрачности, как и следовало ожидать, обращается в нуль, т. е. прохождение классических частиц сквозь барьер становится невозможным.

§ 2.12. Сложение моментов импульса

Рассмотрим систему, состоящую из двух независимых частиц. Допустим, что физические условия, в которых находятся частицы, таковы, что их собственные состояния характеризуются определенными значениями моментов импульса. Обозначим M_{l_1} , M_{z_1} и M_{l_2} , M_{z_2} момент и его проекцию на ось Oz соответственно для первой и второй частиц. В соответствии с формулами (2.9.31) и (2.9.33) вращательное состояние первой частицы задается квантовыми числами l_1 , m_1 и описывается функцией ψ_{l_1, m_1} , состояние второй — числами l_2 , m_2 и функцией ψ_{l_2, m_2} .

Рассмотрим собственные функции составной системы. Достаточно очевидно ввиду независимости частиц, что все возможные состояния системы должны задаваться произведением функций $\psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2}$. Для доказательства этого утверждения достаточно обратиться к вероятностной интерпретации пси-функций и теореме умножения вероятностей независимых событий. При заданных числах l_1 и l_2 имеется всего $(2l_1 + 1) \cdot (2l_2 + 1)$ таких собственных функций, отвечающих всем возможным комбинациям чисел m_1 и m_2 . Собственные функции системы $\psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2}$ являются одновременно и собственными функциями четырех операторов \hat{M}_1^2 , \hat{M}_2^2 , \hat{M}_{z_1} и \hat{M}_{z_2} .

Поскольку моменты импульса частиц — векторные величины, оператор результирующего момента системы можно определить как векторную сумму операторов \hat{M}_1 и \hat{M}_2 :

$$\hat{M} = \hat{M}_1 + \hat{M}_2. \quad (2.12.1)$$

Аналогично определим оператор z -проекции результирующего момента:

$$\hat{M}_z = \hat{M}_{z_1} + \hat{M}_{z_2}. \quad (2.12.2)$$

Согласно постулату квантовой механики, собственные функции ψ_{L, m_L} , являющиеся решениями уравнений

$$\hat{M}^2 \psi_{L, m_L} = M_L^2 \psi_{L, m_L} \quad \text{и} \quad \hat{M}_z \psi_{L, m_L} = M_z \psi_{L, m_L}, \quad (2.12.3)$$

где $M_L = \hbar \sqrt{L(L+1)}$ и $M_z = \hbar m_L$, описывают в терминах результирующего момента вращательные состояния системы. Пол-

ные наборы квантовых чисел L и m_L дают все экспериментально наблюдаемые значения результирующего момента и его проекций на ось Oz .

Системы функций $\psi_{l_1, m_1}, \psi_{l_2, m_2}$ и ψ_{L, m_L} представляют собой эквивалентные наборы, описывающие в различных терминах все возможные вращательные состояния системы. Поэтому полное число различных функций в каждом из наборов должно быть одним и тем же и равным, как мы установили выше, $(2l_1 + 1) \times (2l_2 + 1)$.

Наша задача заключается в отыскании спектра собственных значений операторов \hat{M}^2 (возможных значений L) и \hat{M}_z (возможных m_L). Решение этой задачи позволит сформулировать квантовый закон сложения моментов.

Собственные значения оператора \hat{M}_z найти просто. Для этого достаточно подействовать оператором \hat{M}_z (2.12.2) на функцию $\psi_{l_1, m_1}, \psi_{l_2, m_2}$:

$$\begin{aligned} \hat{M}_z \psi_{l_1, m_1}, \psi_{l_2, m_2} &= (\hat{M}_{z_1} + \hat{M}_{z_2}) \psi_{l_1, m_1}, \psi_{l_2, m_2} = \hbar m_1 \psi_{l_1, m_1}, \psi_{l_2, m_2} + \\ &+ \hbar m_2 \psi_{l_1, m_1}, \psi_{l_2, m_2} = \hbar (m_1 + m_2) \psi_{l_1, m_1}, \psi_{l_2, m_2}. \end{aligned} \quad (2.12.4)$$

При получении (2.12.4) мы воспользовались уравнением (2.9.33) и учли, что операторы \hat{M}_{z_1} и \hat{M}_{z_2} действуют на угловую переменную φ соответствующей функции.

С другой стороны, согласно (2.12.3), $\hat{M}_z \psi_{L, m_L} = \hbar m_L \psi_{L, m_L}$, так что

$$m_L = m_1 + m_2. \quad (2.12.5)$$

Равенство (2.12.5) дает закон сложения проекций моментов на ось Oz :

$$M_z = M_{z_1} + M_{z_2}. \quad (2.12.6)$$

Формула (2.12.6) помогает решить вопрос о возможных значениях числа L . Заметим, что L , как l_1 и l_2 , должно быть целым числом, значение которого зависит от взаимной ориентации моментов \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 . Поставленная задача будет полностью решена, если мы найдем максимальное и минимальное значения числа L . Поскольку модуль результирующего магнитного числа удовлетворяет условию $|m_L| \leq L$, наибольшее возможное значение L равно наибольшему возможному значению $|m_L|$. Следовательно, в соответствии с (2.12.5)

$$L_{\text{макс}} = m_{L\text{макс}} = m_{1\text{макс}} + m_{2\text{макс}} = l_1 + l_2. \quad (2.12.7)$$

Геометрический смысл этого результата достаточно прост. Направим момент \mathbf{M}_1 так, чтобы его проекция на ось Oz была максимальной, т. е. чтобы $m_1 = l_1$. Вектор \mathbf{M}_2 направим так, чтобы его проекция на ось Oz также была максимальной и равной $\hbar l_2$. Очевидно, что такое «параллельное» расположение векторов

\mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 приводит к максимальному результирующему моменту. Слово «параллельное» взято в кавычки по той причине, что квантовый момент не может быть направлен вдоль какой-либо оси, так как его направление в пространстве как-то «размазано» из-за неопределенности проекций на оси Ox и Oy при определенной проекции на ось Oz .

Теперь, сохраняя неизменным направление большего по модулю момента (в нашем предположении момента \mathbf{M}_1), переберем все возможные ориентации меньшего (\mathbf{M}_2) относительно оси Oz . Полное число этих ориентаций равно $(2l_2 + 1)$. Минимальное значение результирующего момента \mathbf{M} получается при «антипараллельной» ориентации складываемых моментов. Теперь проекция момента \mathbf{M}_2 на ось Oz равна $-\hbar l_2$, а поэтому

$$L_{\text{мин}} = l_1 - l_2. \quad (2.12.8)$$

Равенство (2.12.8) справедливо лишь при $l_1 > l_2$. Правильная универсальная формула, имеющая место при любых соотношениях между l_1 и l_2 , имеет вид

$$L_{\text{мин}} = |l_1 - l_2|. \quad (2.12.9)$$

Таким образом, согласно (2.12.7) и (2.12.9), азимутальное число L результирующего момента может принимать значения $|l_1 - l_2| \leq L \leq (l_1 + l_2)$ или $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$.

$$(2.12.10)$$

Из (2.12.10) следует, что L принимает $(2l_2 + 1)$ различных значений при $l_1 > l_2$ и $(2l_1 + 1)$ значений при $l_1 < l_2$.

Нам остается показать, что выражение (2.12.10) исчерпывает все возможные значения L . Для этого подсчитаем полное число всех возможных состояний составной системы, работая в терминах результирующего момента. Число состояний с различными m_L для заданного L равно $(2L + 1)$, а число различных L дается условием (2.12.10). Пусть для определенности $l_1 > l_2$, тогда полное число состояний со всеми возможными L и m_L равно

$$\sum_{L=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (2L+1) = \frac{[2(l_1+l_2)+1][2(l_1-l_2)+1]}{2} (2l_2+1) = \\ = (2l_1+1)(2l_2+1).$$

Получен правильный результат, так как полное число всех возможных состояний двух независимых частиц равно в нашем случае $(2l_1 + 1) \cdot (2l_2 + 1)$. Таким образом, полученное выше условие (2.12.10) действительно дает все возможные значения суммарного момента импульса двух частиц.

В том случае, когда система состоит из произвольного числа частиц, результирующий момент находится путем последовательного применения правила (2.12.10).

Глава 3

ФИЗИКА АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

§ 3.1. Правила отбора для радиационных переходов. Спин фотона

В задачах, рассмотренных нами в гл. 2, мы имели дело с движением частиц в стационарных полях. Основным уравнением в этих задачах являлось уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$, решения которого приводили к собственным состояниям $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ системы в заданных физических условиях. Особенность этих решений заключалась в том, что плотность вероятности $dP/dV = |\psi(\mathbf{r})|^2$ обнаружить систему в любом из них не зависела явно от времени.

Теперь нам необходимо расширить класс задач и рассмотреть радиационные переходы между собственными состояниями, т. е. обратиться к вопросу об испускании и поглощении атомом электромагнитного излучения. Существует два вида подобных переходов: *спонтанные (самопроизвольные)* переходы с возбужденных уровней на более низкие и происходящие под действием внешнего излучения, *вынужденные (индуцированные)* переходы с любым направлением изменения энергии атома (более подробно см. в § 3.14).

В этих условиях истинно стационарным, т. е. таким состоянием, в котором атом может находиться сколь угодно долго в отсутствие внешнего воздействия, является только основное состояние атома. Любое возбужденное состояние нестационарно и с него возможны переходы на любые другие.

В соответствии с **правилом частот** Н. Бора частота испускаемого кванта связана с разностью энергий состояний, участвующих в переходе, соотношением

$$\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar = \Delta E_{nm}/\hbar, \quad (3.1.1)$$

где E_n и E_m — энергии соответственно начального и конечного состояний; ΔE_{nm} — энергия перехода, уносимая фотоном.

Анализ наблюдаемых спектров излучения показал, что далеко не любая комбинация энергетических уровней дает реально наблюдаемую линию. В подавляющем большинстве случаев возможные переходы подчиняются своеобразным **правилам отбора**, в соответствии с которыми *допустимыми*, т. е. приводящими к реально наблюдаемым спектральным линиям, оказываются

лишь немногие переходы. Все остальные переходы, как говорят в этом случае, *запрещены*, т. е. линии, которые были бы обусловлены этими запрещенными переходами, не наблюдаются.

Квантовая механика выводит эти правила отбора из законов этом для простоты, что это излучение связано с изменением состоящей из излучающегося атома и фотона. При этом интенсивность спектральной линии, пропорциональная *скорости* (или *вероятности*) *перехода*, определяется структурой волновых функций, участвующих в переходе собственных состояний атома.

Из всех возможных видов электромагнитного излучения атомов мы ограничимся случаем оптического излучения, считая при этом для простоты, что это излучение связано с изменением состояния только одного электрона. Подобное излучение характерно в первую очередь для водородоподобных ионов, но может возникать и у многоэлектронных за счет радиационных переходов какого-либо одного электрона внешней оболочки атома*.

Для понимания существа последующих приближений приведем буквенные оценки параметров, характеризующих свойства излучающего атома. Энергия оптического электрона $E \sim Ry \sim m_e e^4 / \hbar^2$ (см. § 2.9). Если принять, что энергия перехода ΔE порядка E , то для длины волны света получим оценку

$$\lambda = 2\pi c / \omega = 2\pi \hbar c / \Delta E \sim \hbar c / E \sim \hbar^2 / (\alpha m_e e^2),$$

где $\alpha = e^2 / (\hbar c) = 1/137$ — введенная в § 2.9 постоянная тонкой структуры.

Важной для последующих выводов является сравнительная оценка длины световой волны λ с размером атома a , в качестве характерной оценки для которого примем первый борковский радиус (см. § 2.9): $a \sim \hbar^2 / (m_e e^2)$. Отсюда следует, что отношение $a/\lambda \sim \hbar^2 \alpha m_e e^2 / (m_e e^2 \hbar^2) \sim \alpha \sim 10^{-2}$, т. е. длина световой волны, взаимодействующей с атомом, значительно превосходит его размеры. Как мы увидим ниже, столь малое значение отношения a/λ позволяет произвести классификацию поля излучения по мультиполям. Нетрудно сообразить, что малость отношения a/λ обусловлена малостью скорости v оптического электрона по сравнению со скоростью света. Действительно, если иметь в виду, что кинетическая энергия электрона в атоме по порядку величины сравнима с его полной энергией E , то $v/c \sim \sqrt{2E/m_e c^2} \sim \sqrt{m_e e^4 / \hbar^2 m_e} / c = e^2 / (\hbar c) = \alpha$.

Итак, рассмотрим атом, находящийся в поле бегущей световой волны. Поле волны мы будем описывать классически, считая, что волна строго монохроматическая с частотой ω , линейно поляризованная вдоль оси Ox , распространяется в положитель-

* Электроны внешней оболочки атома называют *валентными* или *оптическими*. В названии отражен тот факт, что именно эти электроны обуславливают химическую валентность атома или ответственны за оптическое излучение.

ном направлении оси Oz . Поле волны действует на электрон атома с силой

$$F_x = -eE_0 \cos(\omega t - kz + \varphi), \quad (3.1.2)$$

где E_0 — амплитуда напряженности электрического поля волны; $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число; φ — произвольная начальная фаза волны в точке $z=0$.

Действием магнитного поля на электрон мы пока пренебрегаем, так как сила, приложенная к нему со стороны этого поля, в $v/c \sim 10^{-2}$ раз меньше.

Поместим начало координат в центре атома. Выражение для силы (3.1.2) допускает упрощение, связанное с тем, что волновые функции, описывающие связанные состояния электрона в атоме, отличны от нуля только в области с размерами атома a , а потому значения координаты электрона z ограничены условием $z \leq a$. Воспользовавшись малостью $a/\lambda \sim a \sim 10^{-2}$, опустим зависящую от координаты электрона часть фазы волны $kz = 2\pi(z/\lambda) \sim a/\lambda$, а силу, с которой волна действует на электрон, опишем приближенным законом

$$F_x = -eE_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (3.1.3)$$

Переходя от точного выражения (3.1.2) к (3.1.3), мы пренебрегаем изменением фазы волны на длине излучающей системы.

Отвечающая силе (3.1.3) потенциальная энергия взаимодействия электрона с полем волны составляет

$$U(x, t) = exE_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (3.1.4)$$

Нетрудно видеть, что выражение (3.1.4) представляет собой потенциальную энергию диполя во внешнем электрическом поле. Действительно, при нашем выборе начала координат величина $d_x = -ex$ дает проекцию дипольного момента атома на ось Ox (направление поляризации волны). В случае волны с произвольным направлением распространения и поляризацией, задаваемой единичным вектором \mathbf{e} , мы имеем вместо (3.1.4)

$$U(\mathbf{r}, t) = -(\mathbf{dE}) = -(\mathbf{ed}) E_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (3.1.5)$$

где $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$ — электрический дипольный момент атома.

Потенциальная энергия электрона складывается теперь из двух различных по смыслу слагаемых. Одно из них (обозначим его $U(\mathbf{r})$) отвечает взаимодействию электрона с ядром или ионным остатком атома. Поле $U(\mathbf{r})$ учитывается при формулировании стационарного уравнения Шредингера и в общем случае имеет характер эффективной потенциальной ямы. В соответствии с решениями уравнения Шредингера в такой яме развивается энергетический спектр собственных состояний.

Второе слагаемое $U(\mathbf{r}, t)$ (см. (3.1.5)) описывает взаимодействие электрона с периодически изменяющимся во времени полем волны. Это зависящее явно от времени взаимодействие

представляет собой так называемое *возмущение*, под влиянием которого происходят переходы между собственными состояниями*.

Допустим, что первоначально атом находился в состоянии с энергией E_n , задаваемой функцией ψ_n . Возмущение (3.1.5), наложенное на атом, приведет с течением времени к переходам из начального в другие собственные состояния. При этом атом, в принципе, может оказаться в любом состоянии, так что в рамках квантовой механики приходится говорить о вероятности перехода в то или иное возможное конечное состояние.

Предположим, что нас интересует переход в состояние, характеризуемое энергией E_m и функцией ψ_m , с излучением кванта с энергией $\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$. Сразу обратим внимание читателя на то, что взаимодействие атома со светом носит, как правило, резонансный характер. Например, в индуцированных переходах волна с частотой ω с наибольшей интенсивностью вызывает переходы между состояниями, для которых $\omega_{nm} \approx \omega$.

До включения взаимодействия атома с полем волны интеграл перекрывания функций ψ_n и ψ_m в силу ортонормированности собственных функций гамильтониана равен нулю: $\int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})dV = 0$. Учет возмущения (3.1.5) позволяет в общем случае связать эти состояния посредством оператора электродипольного момента электрона $\hat{\mathbf{d}} = -e\mathbf{r}$. При этом вероятность P_{nm} рассматриваемого перехода пропорциональна квадрату модуля интеграла:

$$P_{nm} \sim \left| \int \psi_m^*(\mathbf{r})(e\hat{\mathbf{d}})\psi_n(\mathbf{r})dV \right|^2 = |ed_{mn}|^2. \quad (3.1.6)$$

Выражение

$$d_{mn} = -er_{mn} = -e \int \psi_m^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\psi_n(\mathbf{r})dV \quad (3.1.7)$$

называют *матричным элементом электрического дипольного момента* перехода $n \rightarrow m$. Если размер излучающего атома a , то порядок величины этого момента $d_{mn} \sim ea$.

Электромагнитное излучение, обусловленное отличным от нуля матричным элементом (3.1.7), называют *электрическим дипольным излучением* или просто *E1-излучением*. Фотоны электродипольного излучения также принято обозначать символом E1. Они характеризуются специальным набором квантовых чисел, определяющих данный тип излучения.

С теоретической точки зрения важны те условия, при которых матричный элемент d_{mn} не обращается в нуль. Эти условия,

* Действительно, в том случае, когда в уравнении Шредингера (2.7.9) потенциальная энергия частицы явно зависит от времени, зависимость псифункции от t не сводится к простому экспоненциальному выражению (2.8.5). Очевидно, что при этом плотность вероятности найти систему в любом из собственных состояний также явно зависит от t , что указывает на переходы между состояниями под воздействием возмущающего поля.

сформулированные в виде требований к изменению квантовых чисел состояний атома и определяющие возможность испускания или поглощения атомом E1-излучения, называют **правилами отбора электрического дипольного излучения**.

В том случае, когда $d_{mn}=0$ и соответственно вероятность электродипольного излучения $P_{nm}(E1)=0$, говорят, что данный переход запрещен относительно такого излучения.

Покажем, как в нашей постановке задачи возникает возможность перехода $n \rightarrow m$ за счет излучений других типов, или, как говорят, других *мультипольностей*. С этой целью в общем выражении (3.1.2) теперь сохраним параметр kz , приводящий к пространственной зависимости фазы волны на длине атома. Для произвольного направления ее распространения разложим фазу по малому параметру kr , сохранив нулевой и линейный члены. В итоге вместо (3.1.5) мы получим более точное выражение для энергии взаимодействия электрона с полем волны:

$$U(\mathbf{r}, t) = -(\mathbf{e}\mathbf{d}) E_0 \cos(\omega t + \varphi) - (\mathbf{e}\mathbf{d})(\mathbf{kr}) E_0 \sin(\omega t + \varphi). \quad (3.1.8)$$

Если для рассматриваемой комбинации состояний n и m матричный элемент $d_{mn}=0$, то переход $n \rightarrow m$ может быть осуществлен за счет второго слагаемого в (3.1.8). Вероятность перехода определяется при этом формулой

$$P_{nm} \sim \left| \int \psi_m^*(\mathbf{r})(\mathbf{e}\mathbf{d})(\mathbf{kr})\psi_n(\mathbf{r})dV \right|^2. \quad (3.1.9)$$

Отличный от нуля матричный элемент в (3.1.9) обуславливает *электрическое квадрупольное (E2) излучение*. Порядок величины электрического квадрупольного момента перехода ea^2 . Излучение этого типа характеризуется своими правилами отбора, а фотоны — своим набором квантовых чисел.

Наконец, в случае необходимости последующие разложения фазы волны по параметру kr приводят к излучениям более высоких, чем E2, мультипольностей.

Сравнение выражений (3.1.6) и (3.1.9) показывает, что увеличение степени мультипольности на единицу значительно уменьшает вероятность (и, следовательно, интенсивность спектральной линии) в меру фактора

$$(ka)^2 \sim (a/\lambda)^2 \sim \alpha^2 \sim 10^{-4} \div 10^{-5}. \quad (3.1.10)$$

Теперь примем во внимание воздействие, которое оказывает на электрон атома магнитное поле волны. Это взаимодействие также описывается как периодически изменяющееся во времени возмущение, наложенное на атом и приводящее к переходам между его собственными состояниями. Излучение, сопровождающее эти переходы, классифицируют в терминал магнитных мультиполей в форме, совершенно аналогичной рассмотренному выше электрическому типу излучения. Все основные выражения для вероятностей излучения и его характеристик получают фор-

мальной заменой электрических моментов перехода на магнитные.

Так, в нулевом приближении по фактору kr энергия взаимодействия электрона с волной описывается формулой (ср. с. (3.1.5))

$$U(\mathbf{r}, t) = -(\vec{\mathbf{p}}_m \mathbf{H}) = -(\vec{\mathbf{p}}_m \mathbf{H}_0) \cos(\omega t + \varphi), \quad (3.1.11)$$

где \mathbf{H}_0 — амплитуда напряженности магнитного поля волны; $\vec{\mathbf{p}}_m$ — магнитный дипольный момент атома, обусловленный в общем случае орбитальным движением электрона и наличием у него спина (магнитные свойства атомных состояний рассматриваются ниже в § 3.5 и 3.7).

Для получения сравнительной оценки вероятностей излучения электрического и магнитного типов достаточно сопоставить выражения для соответствующих моментов перехода. Буквенное выражение для магнитного дипольного момента атома дается магнетоном Бора (см. § 3.4): $p_{mnl} \sim \mu_B \sim e\hbar/(m_e c)$. Сопоставив эту величину с выражением для электрического дипольного момента $d_{mnl} \sim ea \sim \hbar^2/(m_e e)$, нетрудно убедиться в том, что в общем случае дипольный магнитный момент перехода меньше электрического в меру фактора α , а именно $p_{mnl} \sim e\hbar/(m_e c) \sim \sim \alpha d_{mnl}$. Этот результат достаточно прозрачен, поскольку для замкнутого кругового тока радиусом α магнитный момент $p_m \sim \sim e\alpha v/c$ (см. (3.4.2)), а отношение $v/c \sim \alpha$.

Отсюда следует, что вероятность магнитного дипольного (M1) излучения атома примерно в $\alpha^2 \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ раз меньше вероятности электрического дипольного (E1) излучения. Параметр α^2 универсален и в общем случае фигурирует в отношении вероятностей излучения магнитного и электрического типов одинаковой мультипольности.

Из приведенных выше сравнительных оценок следует, что все типы излучений значительно подавлены по сравнению с электродипольными. В оптических спектрах им отвечают значительно менее интенсивные линии. Поэтому возбужденные состояния атомов, с которых невозможны E1-переходы в другие состояния, отличаются аномально большим временем жизни и характеризуются малой шириной энергетического уровня (подробно это обсуждается в § 3.8).

В том же случае, когда из возбужденного состояния атома возможны переходы различных типов, одним из которых является E1-переход, снятие возбуждения через «высвечивание» с подавляющей вероятностью происходит именно за счет электродипольного перехода.

Классификация излучения атома по электрическим и магнитным диполям, электрическим и магнитным квадрупольям, по мультиполям более высокого порядка означает, по существу, описание поля излучения по свойствам симметрии. Излучения

всех типов характеризуются определенным для каждого случая распределением интенсивности по направлениям и определенными поляризационными состояниями.

Обратимся теперь к вопросу о квантовых числах, определяющих состояние фотонов различных типов. Как известно из классической электромагнитной теории света, световая волна всегда поперечна и характеризуется определенной поляризацией. Существует два независимых и эквивалентных способа описания поляризации волн. В одном из них в качестве основных поляризационных состояний рассматривают две взаимно перпендикулярные линейные поляризации. Все другие случаи при этом могут быть получены в виде суперпозиции основных состояний с различными фазовыми соотношениями между ними. Так, круговые поляризации волн возникают в результате наложения равных по амплитуде колебаний, сдвинутых по фазе на $\pm\pi/2$.

В другом способе описания в качестве основных поляризаций выбирают не линейные, а круговые — с вращением вектора поляризации или против часовой стрелки. В такой схеме линейная поляризация возникает как когерентная суперпозиция волн, каждая из которых представляет одну из циркулярно-поляризованных компонент.

Рассмотрим циркулярно поляризованную волну, у которой векторы \mathbf{E} и \mathbf{H} вращаются по кругу. Связанный с таким вращением вектор момента импульса электромагнитного излучения направлен при этом вдоль направления распространения волны. У света с правым направлением вращения вектора поляризации момент импульса направлен по волновому вектору \mathbf{k} , а с левым — против.

В рамках квантово-механического подхода эта ситуация описывается с помощью введения *собственного механического момента (спина)* фотона \mathbf{M}_S^* . По своим свойствам спин аналогичен рассмотренному в § 2.9 моменту импульса частицы. Так, его модуль определяется по общим законам квантовой механики выражением $M_S = \hbar\sqrt{S(S+1)}$, где S — так называемое *спиновое квантовое число*. Исследования свойств фотона показали, что у этой частицы, являющейся квантом векторного электромагнитного поля, $S=1$ (говорят условно, что спин фотона равен единице). В этих условиях у любой другой частицы были бы возможны три проекции на ось квантования (в качестве такой оси для фотона выбирается направление его движения): $-1, 0, +1$. Поперечность световой волны выражается в том, что у фотона возможны не три, а только две проекции: -1 и $+1$.

Наряду со спином фотон обладает также и *орбитальным моментом импульса* \mathbf{M}_L , аналогичным моменту импульса электрона в центральном поле. Свойства симметрии излучения любого типа определяются полным моментом фотона $\mathbf{M}_J = \mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S$, ко-

* Более подробно о спине частиц говорится в § 3.5.

торый дается векторной суммой моментов \mathbf{M}_L и \mathbf{M}_S . Модуль этого момента выражается через квантовое число J по общей формуле (2.12.10): $M_J = \hbar \sqrt{J(J+1)}$, где $|L-S| \leq J \leq L+S$.

Наименьшим полным моментом $J=1$ обладают фотоны низшей мультипольности: электродипольный (E1) и магнитодипольный (M1). Фотоны электрического квадрупольного (E2) и магнитного квадрупольного (M2) излучений характеризуются моментом $J=2$ и т. д.

Помимо полного момента фотоны всех типов различаются четностью P . К представлению о четности фотона легко прийти, проводя аналогию с классической электродинамикой. Все характерные свойства излучения однозначно определяются свойствами симметрии источника этого излучения. Так, E1-излучение испускается переменным электрическим диполем, M1-излучение — переменным магнитным диполем, т. е. переменным замкнутым током, и т. д. Электрический дипольный момент излучающей системы, как известно, является вектором, а магнитный дипольный момент — псевдовектором. При пространственной инверсии компоненты вектора меняют знаки, а компоненты псевдовектора — нет. С таким поведением источника излучения связаны четности соответствующих фотонов. Фотон электродипольного излучения имеет четность $P=-1$, магнитодипольного $P=+1$, электрквадрупольного $P=+1$, магнитоквадрупольного $P=-1$ и т. д. попеременно.

Таким образом, состояние фотона любого типа определяется четырьмя числами: частотой ω , полным моментом J , его проекцией на ось квантования Oz и четностью P .

§ 3.2. Спектральные серии атома водорода

Воспользовавшись результатами § 3.1, сформулируем правила отбора для электрического дипольного излучения (E1-излучения) в простейшем случае атома водорода. Эти правила отбора помогут произвести классификацию наблюдаемых спектральных линий по принадлежности к комбинирующим состояниям.

Напомним, что собственные состояния атома водорода обладают одновременно определенными значениями энергии E_n , момента импульса M_l , его проекции M_z на ось квантования и четности $P=(-1)^l$. Эти состояния описываются пси-функциями (см. § 2.9, п. 1, 2)

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

В соответствии с формулой (3.1.6) вероятность испускания или поглощения электродипольного кванта пропорциональна квадрату проекции матричного элемента дипольного момента перехода на направление поляризации волны. Представим радиус-вектор \mathbf{r} электрона через его составляющие по декартовым осям координат: $\mathbf{r} = \mathbf{e}_x x + \mathbf{e}_y y + \mathbf{e}_z z$. Ввиду центральной симметрии поля

атома удобно перейти от декартовых координат к сферическим по известным формулам

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

Рассмотрим вначале случай, когда единичный вектор поляризации фотона \mathbf{e} направлен по оси Oz . Тогда $\mathbf{e}\hat{\mathbf{d}} \sim \mathbf{e}\mathbf{r} = z$ и, согласно (3.1.6), вероятность излучения кванта пропорциональна квадрату матричного элемента координаты $z = r \cos \theta$ между начальным (n, l, m) и конечным (n', l', m') состояниями:

$$\begin{aligned} P_{n'l'm'}^{n l m}(E1) &\sim |z_{n'l'm'}^{n l m}|^2 = \\ &= \left| \int_0^\infty R_{n'l'}(r) r R_{nl}(r) r^2 dr \int_0^\pi \Theta_{l'm'}^*(\theta) \cos \theta \Theta_{lm}(\theta) \sin \theta d\theta \times \right. \\ &\quad \left. \times \int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^*(\varphi) \Phi_m(\varphi) d\varphi \right|^2. \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

Результат интегрирования по углу φ дает правило отбора для магнитного квантового числа m . Ввиду ортонормированности функций $\Phi_m(\varphi)$ интеграл по φ в (3.2.1) отличен от нуля, если $m' = m$, и равен нулю при $m' \neq m$. Для кванта, поляризованного вдоль оси Oz , мы получили первое правило отбора: $m' = m$.

Теперь при интегрировании по углу θ достаточно рассмотреть случай $m' = m$. Если воспользоваться формулой (2.9.19), то интеграл по θ в (3.2.1) сведется к выражению

$$\int_0^\pi P_{l'}^m(\cos \theta) \cos \theta P_l^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta.$$

Можно показать, используя известные свойства присоединенных полиномов Лежандра, что написанный интеграл отличен от нуля только в том случае, когда $l' = l \pm 1$ (поскольку доказательство этого условия выходит за рамки книги, его следует просто запомнить).

Интеграл по радиальной переменной r всегда отличен от нуля, поэтому на возможные значения главных квантовых чисел n' и n никаких ограничений не накладывается. В последующих формулах мы вообще не будем его выписывать.

Таким образом, правила отбора для излучения или поглощения фотона электродипольного излучения с направлением поляризации вдоль оси Oz даются двумя равенствами:

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m. \quad (3.2.2)$$

Теперь рассмотрим случай волны, поляризованной в плоскости xOy . Поляризацию фотонов в такой волне определим с помощью линейных комбинаций $\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y$, дающих две возможные круговые поляризации. Знак «+» отвечает правому направлению

вращения вектора поляризации \mathbf{e} относительно направления распространения волны; знак « \rightarrow » — волне с противоположным направлением вращения. В выражение (3.1.6) войдут комбинации

$$(\mathbf{e}\mathbf{r}) = (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) \mathbf{r} = x \pm iy = r \sin \theta e^{\pm i\varphi}.$$

Отсюда для вероятности излучения электродипольного кванта с циркулярной поляризацией в плоскости xOy получим

$$P_{\substack{n'l'm'}}^{n'l'm'}(E1) \sim |(x \pm iy)_{n'l'm'}|^2 \sim \left| \int_0^\pi \Theta_{l'm'}^*(\theta) \sin \theta \Theta_{lm}(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^*(\varphi) e^{\pm i\varphi} \Phi_m(\varphi) d\varphi \right|^2. \quad (3.2.3)$$

Легко убедиться в том, что отличный от нуля интеграл по углу φ возникает в том случае, когда $m' = m \pm 1$ (в записи сохранен тот же порядок знаков, что и в (3.2.3)).

Интеграл по θ и в этом случае отличен от нуля лишь при условии $l' = l \pm 1$.

Таким образом, правила отбора для излучения или поглощения электродипольных фотонов, поляризованных по кругу в плоскости xOy , можно представить в виде двух равенств:

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m \pm 1. \quad (3.2.4)$$

Полученные правила отбора (3.2.2) и (3.2.4) принято записывать в форме условий на возможные изменения квантовых чисел l и m . Для излучения и поглощения E1-фотонов необходимо, чтобы эти числа менялись на величину

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1. \quad (3.2.5)$$

Обратимся теперь к физическому содержанию правил отбора. Как отмечалось выше, они являются следствием законов сохранения полного момента системы, его проекции на ось Oz и четности. Строго говоря, во взаимодействии атома со светом участвуют как заряд, так и спин электрона. Излучение света возникает либо в результате изменения движения заряда (изменение орбитального момента \mathbf{M}_l), либо в результате поворота спина электрона \mathbf{M}_s . В случае E1-перехода его вероятность (3.1.6) определяется матричным элементом дипольного момента электрона. Этот оператор, зависящий только от координат электрона, не меняет его спинового состояния. По этой причине для обоснования правил отбора для электродипольного излучения достаточно ограничиться рассмотрением орбитального момента электрона и не принимать во внимание его спина.

Так как момент E1-фотона характеризуется числом $J=1$, то при его излучении или поглощении момент импульса электрона не может измениться больше чем на единицу, так что $|\Delta l| \leq 1$. Никакие другие изменения из-за квантования l невозможны. Четность состояния атома при этом должна измениться, так как

электродипольный квант нечетен. Следовательно, запрещен переход с $\Delta l=0$ и остается только одна возможность $|\Delta l|=1$.

Здесь следует обратить внимание на то, что все полученные выше правила отбора связаны со свойствами фотонов и имеют место только для радиационных переходов. Если переход атома из одного состояния в другое осуществляется не при участии света, правила отбора оказываются другими или вовсе отсутствуют. Примером могут служить процессы возбуждения атомов электронам ударом в газовых разрядах, возбуждения при тепловом нагреве за счет неупругих ударов и т. д.

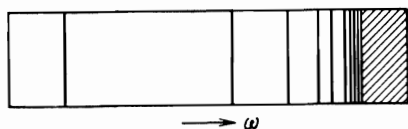


Рис. 3.1

Правила отбора (3.2.5) позволяют выяснить, с какими переходами связаны серии линий, наблюдаемые в спектре атома водорода. Экспериментальные наблюдения установили, что спектр атома водорода состоит из серий линий, частоты которых удовлетворяют следующим формулам:

$$\omega = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots \text{ (серия Лаймана);}$$

$$\omega = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots \text{ (серия Бальмера);}$$

$$\omega = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6, \dots \text{ (серия Пашена);}$$

$$\omega = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7, \dots \text{ (серия Брэкета);}$$

$$\omega = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 6, 7, 8, \dots \text{ (серия Пфунда).}$$

Здесь $R = 2,07 \cdot 10^{16}$ рад/с — эмпирическая постоянная, называемая *постоянной Ридберга*.

Из приведенных формул видно, что все известные водородные серии можно описать общей формулой

$$\omega = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.2.6)$$

где m имеет в каждой данной серии постоянное значение ($m = 1, 2, 3, 4, 5$), а n пробегает ряд целых значений, начинающихся с числа $m+1$. Формулу (3.2.6) называют **обобщенной формулой Бальмера**.

На рис. 3.1 показан общий вид серии атома водорода. Спектральную линию с наибольшей среди других линий этой серии длиной волны называют *головной линией* серии; линию, около

которой сгущаются при $n \rightarrow \infty$ другие линии серии, называют *коротковолновой границей*. К ней примыкает непрерывный спектр.

Формула (3.2.6) получает простое объяснение в свете правила частот Бора (3.1.1). Действительно, при переходе атома с уровня n на уровень m излучается фотон с частотой

$$\omega = (E_n - E_m)/\hbar = \frac{m_e e^4}{2\hbar^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{Ry}{\hbar} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.2.7)$$

(мы воспользовались выражением (2.9.60)).

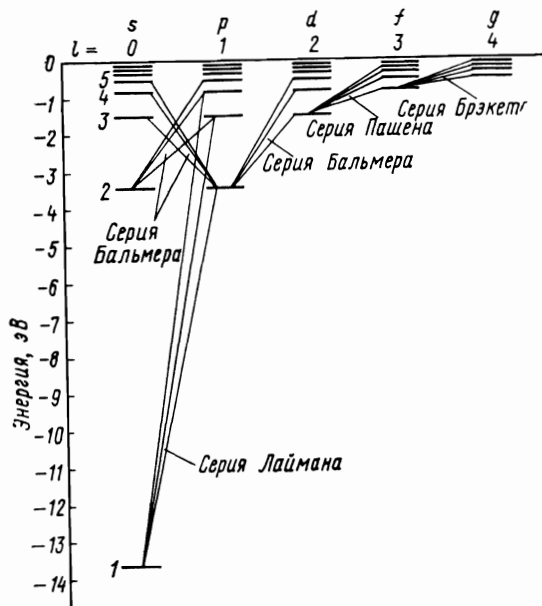


Рис 3 2

Величина $m_e e^4 / (2\hbar^3)$ с точностью, определяемой точностью измерений входящих в нее постоянных, совпадает с экспериментальным значением постоянной Ридберга.

Формула (3.2.7), дополненная правилами отбора (3.2.5), указывает на то, что линии серии Лаймана ($m=1$) возникают в переходах $np \rightarrow 1s$; линии серии Бальмера ($m=2$) — в переходах $np \rightarrow 2s$, $ns \rightarrow 2p$, $nd \rightarrow 2p$ и т. д. Рис. 3.2 иллюстрирует схему разрешенных радиационных переходов в атоме водорода.

§ 3.3. Спектральные серии щелочных металлов

Известно, что систематика энергетических уровней и спектров атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) характеризуется сравнительной простотой. Простота описания этих атомов

имеет наглядное объяснение. В периодической таблице элементов щелочные металлы, занимающие первый столбец, следуют за благородными газами: литию предшествует гелий, натрию — неон, калию — аргон и т. д. Атомы благородных газов, как известно, характеризуются своей высокой устойчивостью, тогда как щелочные металлы и ионизируются с особой легкостью, и вступают в химические реакции.

Например, потенциал ионизации атома He достаточно значителен: 24,6 В, у следующего за ним Li — это всего 5,4 В, у Ne — 21,6 В, а у Na — 5,1 В и т. д.

Отмеченная особенность свойств щелочных металлов достаточно просто объясняется характером строения электронной оболочки атомов этих элементов. Допустим, что мы имеем атом щелочного металла, содержащий Z электронов. Исходя из свойств атомов и положения в периодической таблице, мы должны допустить, что $(Z-1)$ электронов образуют устойчивую оболочку атома предшествующего благородного газа, а последний электрон связан с атомным остовом значительно более слабо. В этом случае $(Z-1)$ внутренних электронов с общим отрицательным зарядом $-(Z-1)e$ вместе с ядром с положительным зарядом $+Ze$ образуют устойчивый остов, в поле которого движется последний слабо связанный электрон, называемый *валентным* или *оптическим*.

При возбуждении атома и при излучении им оптического кванта изменяется состояние только этого электрона. Поэтому схему уровней валентного электрона в эффективном поле остова можно считать тождественной схеме уровней всего атома. По этой же причине полный набор квантовых чисел, описывающих состояние валентного электрона, определяет заодно и состояние атома в целом.

Эффективное поле, в котором находится валентный электрон, центрально-симметрично, поскольку полный момент импульса атомного остова (т. е. ядра и внутренних электронов) всегда равен нулю. Это поле можно описать введением эффективного заряда $Z_{\text{эфф}}(r)$, зависящего от расстояния r до центра поля. Смысл введения такого заряда состоит в следующем. Ранее, изучая в п. 2 § 2.9, проблему водородоподобного иона, мы рассматривали движение электрона в кулоновском поле точечного ядра с зарядом $+Ze$. Так как характерный размер ядра $R_{\text{я}} \sim 10^{-14}$ м значительно меньше типичного атомного размера $R_{\text{а}} \sim 10^{-10}$ м, то представление о точечности ядра оказывалось разумным с высокой точностью. В атоме щелочного металла система зарядов, создающих эффективное поле, той же пространственной протяженности, что и среднее расстояние от валентного электрона до ядра. Поэтому поле остова уже нельзя рассматривать как кулоновское поле точечного заряда и приходится вводить понятие эффективного заряда $Z_{\text{эфф}}$.

На больших расстояниях r от центра остова за счет экранирования поле совпадает с кулоновским полем заряда $+e$, так что $eZ_{\text{эфф}} \rightarrow e$ при $r \rightarrow \infty$. На малых расстояниях (вблизи ядра) экранировки нет, а роль заполненных внутренних оболочек сводится к созданию некоторого постоянного потенциала, так что $eZ_{\text{эфф}} \rightarrow Ze$ при $r \rightarrow 0$.

Симметрия поля позволяет использовать в теории атома щелочного металла все результаты, полученные нами в п. 1, § 2.9. При движении в центральном поле интегралами движения являются полная энергия, орбитальный момент импульса электрона, его проекция на ось квантования Oz и четность состояния. Поэтому полный набор квантовых чисел, задающих состояние валентного электрона (и атома в целом), включает в себя три числа: n , l и m (отметим, что мы пока отвлекаемся от спина электрона).

В п. 3 § 2.9 было получено выражение для уровней энергии атома водорода (см. (2.9.60))

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Ry}{n^2},$$

из которого следовало, что в кулоновском поле имеет место вырождение не только по магнитному квантовому числу m , но также и по азимутальному l . Это «случайное» вырождение по l является специфической особенностью кулоновского поля. Например, в атоме водорода главному квантовому числу $n=2$ отвечают два расположенных на одинаковой высоте уровня энергии с $l=0$ и 1 ; числу $n=3$ — три уровня с $l=0, 1, 2$ и т. д. (см. рис. 2.18).

Эффективное поле атома щелочного металла с более сложной зависимостью от r возмущает эти совпадающие уровни различным образом, в результате чего происходит снятие вырождения по числу l и уровни зависят не только от n , но и от l , т. е. $E = E_{nl}$. На рис. 3.3 приведены в едином масштабе для сравнения схемы уровней атомов водорода и натрия. Как видно из рисунка, уровни натрия при малых n и l существенно смещены вниз относительно соответствующих водородных уровней. Однако с ростом чисел n и l отличие становится незначительным. Другой особенностью схемы Na является то, что расстояние между уровнями E_{nl} и $E_{n'l'}$ (одинаковые n , различные l) также уменьшается с ростом n и l . Иными словами, при данном n уровни становятся более водородоподобными с ростом l .

Отмеченные особенности расположения уровней атомов щелочных металлов имеют простое объяснение в свете концепции эффективного поля. С ростом чисел n и l область пространственной локализации валентного электрона довольно быстро удаляется от ядра (это можно проследить, например, на рис. 2.19). Поэтому в состояниях с большими n и l валентный электрон в среднем находится на больших расстояниях от ядра, где поле

близко к кулоновскому: $eZ_{\text{эф}} \approx e$. Столь же непосредственно объясняется снятие вырождения по l . Как отмечалось в § 2.9 при анализе рис. 2.19, состояниям с большими n и малыми l отвечают в полуклассической теории Бора сильно вытянутые эллиптические орбиты с «проникающим» внутрь оболочки движением электронов. Рост l при фиксированном n сопровождается уменьшением эксцентриситета эллипса и при максимально возможном $l = n - 1$ орбита электрона превращается в окружность, лежащую

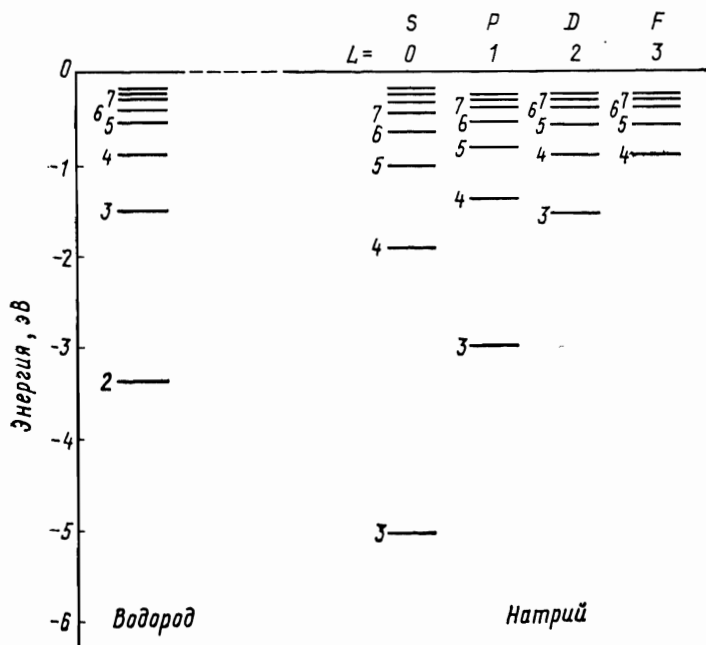


Рис. 3.3

вне остова. По этой причине отклонение эффективного поля от кулоновского практически не сказывается на состояниях с большими l . На квантово-механическом языке это объяснение выглядит так: в состояниях с малыми l существует конечная вероятность найти валентный электрон в объеме остова. Это приводит эффективно к увеличению положительного заряда остова, а следовательно, к понижению полной энергии электрона (к увеличению ее абсолютного значения). Структура волновой функции электрона в состоянии $n, l = n - 1$ такова, что эта вероятность практически равна нулю и с большой точностью $eZ_{\text{эф}} \approx e$.

Энергетические уровни атомов щелочных металлов по аналогии с водородом принято описывать формулой, предложенной Ридбергом:

$$E_{nl} = -Ry/n_*^2, \quad (3.3.1)$$

где n_* — эффективное главное квантовое число, которое для каждого атома подбирается путем подгонки к экспериментальным данным. Сравнение (3.3.1) с опытом показывает, что n_* можно представить в виде разности:

$$n_* = n - \Delta_l, \quad (3.3.2)$$

где Δ_l — так называемый *квантовый дефект*, зависящий от азимутального квантового числа l , но практически не зависящий от n , так что в пределах ряда состояний с данным l значением поправки Δ_l постоянно. Для разных щелочных металлов поправки Δ_l имеют различные числовые значения. В табл. 3.1 приведены значения Δ_l для атома натрия.

Таблица 3.1

l	Δ_l		
	$n=3$	$n=4$	$n=5$
0	1,37	1,36	1,35
1	0,88	0,87	0,86
2	0,11	0,013	0,011
3	—	0	0
4	—	—	0

Для валентных электронов атомов щелочных металлов действуют те же правила отбора по квантовым числам l и m , что и для электрона водорода (см. формулу (3.2.5)). Эти правила отбора позволяют произвести систематику спектров излучения щелочных металлов. Анализ данных указывает на то, что эти спектры, подобно спектру водорода, состоят из нескольких серий линий. Основными являются следующие четыре серии: *главная*, *резкая*, *диффузная* и *основная*.

Линии главной серии наиболее интенсивны. Наблюдаются они не только при излучении, но могут быть получены и в поглощении, если пропускать свет какого-либо источника, дающего сплошной спектр, сквозь холодные пары щелочных металлов. Эта особенность главной серии с несомненностью указывает на то, что одно из комбинирующих для ее возникновения состояний (начальное для поглощения или конечное для испускания) является основным состоянием атома. Основные состояния всех щелочных металлов принадлежат к типу *S*-состояний ($l=0$).

Результирующий момент импульса многоэлектронного атома складывается из моментов всех электронов, входящих в его состав. Значение результирующего момента определяется по общим квантово-механическим формулам числом L (см. более подробно об этом в § 3.6). Так как момент атомного остова равен нулю, то результирующий момент атома щелочного металла ра-

вен моменту его валентного электрона, т. е. $L=l$. Для состояний с различными L используют уже знакомые нам спектроскопические обозначения S, P, D, F, \dots (соответственно $L=0, 1, 2, 3, \dots$). Для того чтобы отличить состояния многоэлектронных атомов от водородных, используют прописные буквы латинского алфавита.

Из того факта, что конечным состоянием в главной серии излучения является S -состояние, а также из правила отбора $\Delta L = \pm 1$ ($\Delta l = \pm 1$) ясно, что главную серию линий образуют переходы между P - и S -состояниями.

Например, основным состоянием в Na является $3S$ -состояние (главное квантовое число $n=3$ указывает перед спектроскопическим символом). Линии главной серии возникают при комбинировании всех возможных nP -состояний ($n=3, 4, \dots$) с основным $3S$ -состоянием: $nP \rightarrow 3S$. В соответствии с правилом частот Бора с выражениями (3.3.1) и (3.3.2) получим формулу для частот линий этой серии:

$$\omega = \frac{R}{(3 - \Delta_s)^2} - \frac{R}{(n - \Delta_p)^2} \quad (n=3, 4, 5, \dots) \quad (3.3.3)$$

Схема уровней энергии и разрешенные переходы в атоме натрия представлены на рис. 3.4.

Резкая и диффузная серии возникают при переходах на нижний P -уровень с уровней S и D . Так, в натрии переходы со всех возможных nS -состояний ($n=4, 5, 6, \dots$) на $3P$ -уровень приводят к резкой серии линий: $nS \rightarrow 3P$. Переходы с nD -уровней ($n=3, 4, 5, \dots$) на $3P$ -уровень дают диффузную серию. Названия этих серий связаны с тем, что они состоят из соответственно резких и размытых (диффузных) линий.

Наконец, переходы $nF \rightarrow 3D$ ($n=4, 5, 6, \dots$) образуют основную серию линий, названную так за свое сходство с сериями водорода.

Рассмотренные нами четыре основные серии линий выделены тем, что в них в качестве конечных участвуют наиболее глубокие уровни: так, в натрии $3S, 3P, 3D$. Кроме этих имеется ряд других линий, соответствующих переходам между высокими уровнями. Линии этих серий менее интенсивны и лежат в инфракрасной области.

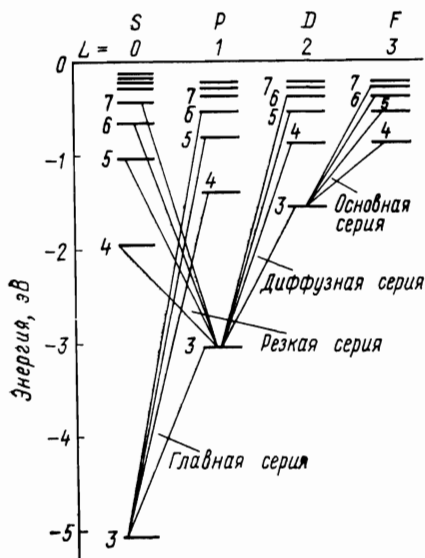


Рис. 3.4

Формулы для частот линий всех основных серий имеют вид, аналогичный (3.3.3). По этой причине мы не будем их приводить.

Спектроскопические обозначения состояний S, P, D, F ($L=0, 1, 2, 3$) берут свое начало от наименования серий в спектрах щелочных металлов. Эти буквы являются начальными буквами названий серий: S (sharp — резкий), P (principal — главный), D (diffuse — размытый), F (fundamental — основной). Каждая из серий возникает за счет переходов с соответствующего ряда уровней (рис. 3.4).

§ 3.4. Орбитальный магнитный момент электрона

Из электродинамики известно, что всякий электрический ток создает в окружающем пространстве магнитное поле. Поэтому электрон атома, обладающим отличным от нуля моментом импульса, должен обладать также и магнитным моментом. Хотя, строго говоря, понятие траектории к электронам атома неприменимо, ограничимся классической задачей о магнитном моменте электрона, движущегося со скоростью v по орбите радиуса r (рис. 3.5). Получаемый при этом результат совпадает с точным квантово-механическим расчетом. Через площадку, расположенную в любом месте траектории электрона, переносится в единичное время заряд $-ev$, где $(-e)$ — заряд электрона, v — число оборотов в секунду.

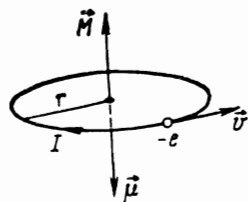


Рис. 3.5

Следовательно, с движущимся электроном связан круговой ток $I=ev$, причем направление тока противоположно направлению движения электрона (рис. 3.5). Магнитный момент электрического тока (на рис. 3.5 он обозначен $\vec{\mu}$)

$$p_m = IS/c = ev\pi r^2/c, \quad (3.4.1)$$

где S — площадь, обтекаемая током (формула дана в СГСЭ).

Произведение $2\pi r v$ представляет собой скорость электрона v , а поэтому (3.4.1) можно представить в виде

$$p_m = evr/(2c). \quad (3.4.2)$$

Момент (3.4.2), обусловленный движением электрона по орбите, получил название *орбитального магнитного момента*. Вследствие отрицательного заряда электрона направление вектора p_m образует левовинтовую систему с направлением движения электрона.

Движущийся по орбите электрон обладает моментом импульса

$$M = m_e v r, \quad (3.4.3)$$

где m_e — масса электрона. Вектор \mathbf{M} , называемый *орбитальным механическим моментом* электрона, образует с направлением движения правовинтовую систему. Следовательно, векторы p_m и \mathbf{M} имеют противоположные направления (см. рис. 3.4) и в соот-

ветствии с (3.4.2) и (3.4.3) связаны соотношением

$$\mu_m = -\frac{e}{2m_e c} M. \quad (3.4.4)$$

Отношение магнитного момента частицы к ее механическому называют *гиромагнитным отношением*; для орбитального движения электрона оно равно

$$\mu_m/M = -e/(2m_e c) \quad (3.4.5)$$

(это отношение принято писать со знаком «—», указывающим на то, что направления моментов противоположны).

Связь (3.4.4) между моментами в проекции на ось квантования Oz приводит к соотношению

$$\mu_{m_z} = -\frac{e}{2m_e c} M_z = -\frac{e\hbar}{2m_e c} m \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l). \quad (3.4.6)$$

Комбинацию мировых констант в (3.4.6)

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/Тл} = 0,579 \cdot 10^{-8} \text{ эВ/Гс} \quad (3.4.7)$$

называют *магнетон Бора*.

Формула (3.4.6) выражает важный результат: *проекция орбитального магнитного момента электрона на произвольную ось Oz квантуется по тому же закону, что и проекция момента импульса*; обе проекции определяются одним и тем же квантовым числом m .

В соответствии с (3.4.5) выражение, связывающее моменты, имеет вид

$$\mu_m = -\frac{e}{2m_e c} M = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \sqrt{l(l+1)} = -\mu_B \sqrt{l(l+1)}. \quad (3.4.8)$$

Из (3.4.6) и (3.4.8) следует, что магнетон Бора μ_B является естественной единицей магнитного момента электрона.

§ 3.5. Мультиплетность спектров и спин электрона

Изучение спектров излучения щелочных металлов с помощью спектральных приборов с большой разрешающей силой показало, что линии основных серий этих атомов являются дублетными. Например, характерная для натрия желтая линия (так называемая D -линия; переход $3P \rightarrow 3S$) состоит из двух линий с расстоянием между компонентами примерно 0,6 нм (длины волн $\lambda_1 = 588,995$ нм и $\lambda_2 = 589,593$ нм). Такими же дублетами оказываются и другие линии главной серии, а также линии других серий. Это явление свойственно спектрам всех щелочных металлов; при этом расстояние между компонентами дублета быстро возрастает с ростом атомного номера элемента.

Структура спектра, в которой происходит расщепление линий на компоненты, называют *тонкой структурой*. Спектральную ли-

нию, состоящую из нескольких близко расположенных компонент, называют *мультиплетом*. Тонкая структура линий наблюдается не только у атомов щелочных металлов, причем число компонент в мультиплете бывает различным: две (*дублет*), три (*триплет*), четыре (*квартет*) и т. д. Одиночные спектральные линии называют *синглетами*.

Тот факт, что спектральные линии расщепляются, означает, что расщепляются энергетические уровни, между которыми происходят радиационные переходы. Анализ спектров щелочных металлов указал на то, что в атомах этих элементов *S*-состояния ($L=0$) синглетны, *P*-, *D*-, *F*-состояния ($L=1, 2, 3, \dots$) дублетны.

В § 3.3, рассматривая движение валентного электрона в атоме щелочного металла, мы пришли к заключению, что его состояние полностью задается тремя квантовыми числами n, l, m , причем энергия уровней зависит лишь от n и l . Поэтому любое дальнейшее расщепление уровней необъяснимо до тех пор, пока мы придерживаемся представления о трехмерном движении электрона.

В 1925 г. голландские физики Дж. Уленбек и С. Гаудсмит для объяснения мультиплетности спектров выдвинули гипотезу о том, что электрон обладает собственным моментом импульса и связанным с ним магнитным моментом p_{ms} . Этот собственный момент получил название *спина* частицы.

Первоначальное объяснение существования спина у электрона выглядело следующим образом. Если рассматривать электрон как протяженное тело, то, подобно любому телу конечных размеров, он должен обладать помимо трех поступательных тремя вращательными степенями свободы. Соответственно он должен иметь механический момент и, как всякое заряженное тело, магнитный момент. Кстати, такая модель дала и название «спин», означающий по-английски «верчение». Однако очень скоро от такой модели, представляющей электрон в виде вращающегося вокруг своей оси шарика, пришлось отказаться. Отметим здесь два основных возражения. Во-первых, как показывают расчеты, в такой модели отношение магнитного момента к механическому

$$p_m/M = -e/(2m_e c),$$

т. е. оно совпадает с гиромангнитным отношением для орбитального движения электрона (см. формулу (3.4.5)). В действительности же, как это следовало из магнитомеханических опытов с ферромагнетиками и аномального эффекта Зеемана, гиромангнитное отношение для собственного момента в два раза больше, чем для орбитального:

$$p_{ms}/M_s = -e/(m_e c). \quad (3.5.1)$$

Второе возражение заключается в следующем. Если принять, что размер электрона $r_e = 2,8 \cdot 10^{-15}$ м (так называемый *классический радиус электрона*), то для того значения момента

$M_s = \sqrt{3}\hbar/2$, которое установлено экспериментально, точки на поверхности электрона должны были бы двигаться со сверхсветовой скоростью $v \sim 10^{11}$ м/с.

Таким образом, представление о спине как о моменте, связанном с пространственным вращением электрона вокруг своей оси, оказалось несостоятельным. В настоящее время в рамках нерелятивистской квантовой механики, основанной на уравнении Шредингера, спин следует считать внутренним неотъемлемым свойством электрона, присущим ему в такой же мере, как масса и заряд. При этом теория не претендует на объяснение его происхождения, но принимает его существование и свойства как экспериментальный факт.

Гипотеза о спине электрона просто и последовательно объясняет многие экспериментальные факты, такие, как магнитомеханические эффекты, аномальный эффект Зеемана, результаты опытов Штерна и Герлаха, существование мультиплетов в спектрах излучения атомов и многие другие. Таким образом, существование спина у электрона должно считаться совершенно доказанным.

Следует отметить также и то, что существование спина у электрона и все его свойства автоматически следуют из установленного в 1928 г. выдающимся английским теоретиком П. Дираком релятивистского аналога квантового уравнения, удовлетворяющего требованиям линейности и релятивистской инвариантности. Нерелятивистское уравнение Шредингера при этом может быть получено как некоторое приближение уравнения Дирака при скорости частицы v , удовлетворяющей условию $v/c \ll 1$. Это, в свою очередь, указывает на то, что спин электрона является свойством одновременно квантовым и релятивистским (возникающие из точного уравнения Дирака при $v/c \rightarrow 0$ поправочные члены, содержащие спин электрона, пропорциональны отношению v/c). Отметим, что из уравнения Дирака автоматически следует правильное значение гиромагнитного отношения (см. (3.5.1)). Попутно заметим, что наличие у частицы спина не является исключительной особенностью электронов. Согласно современным данным, спином обладают протоны, нейтроны, фотоны, а также многие другие элементарные частицы.

Обратимся теперь к формальной стороне вопроса. Поскольку теория Дирака выходит за рамки данной книги, мы будем следовать идеям В. Паули, показавшим, каким образом спин может быть введен в математический аппарат нерелятивистской квантовой механики. Как известно, пси-функция частицы в этой теории зависит от трех пространственных координат и времени: $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$. Для описания состояния частицы со спином в эту функцию должна входить наряду с тремя пространственными координатами x, y, z еще и четвертая независимая переменная — «спиновая координата» σ , так что теперь $\Psi = \Psi(x, y, z, \sigma, t)$.

Соответственно в набор физических величин, характеризующих состояние частицы, мы должны включить новую векторную величину — спин M_s с его проекциями на декартовы оси координат M_{sx}, M_{sy}, M_{sz} . Вектору \mathbf{M}_s сопоставлен векторный оператор $\hat{\mathbf{M}}_s$ с компонентами по осям координат $\hat{M}_{sx}, \hat{M}_{sy}, \hat{M}_{sz}$, действующий на спиновую переменную σ пси-функции.

Как показывает последовательная теория (мы это примем без доказательства), свойства спина совершенно аналогичны свойствам орбитального момента импульса частиц. В оправдание такой экстраполяции представлений об орбитальном моменте на собственный момент отметим, что все выведенные отсюда следствия полностью согласуются с экспериментом. Так, значение собственного момента (собственное значение оператора \hat{M}_s^2) задается по общим законам квантовой механики (см. формулы (2.9.29) и (2.9.31)) так называемым *спиновым квантовым числом* s :

$$M_s^2 = \hbar^2 s(s+1) \text{ или } M_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}. \quad (3.5.2)$$

Проекция спина на заданное направление в пространстве (ось Oz) может принимать квантованные значения, определяемые числом m_s (ср. с формулой (2.9.33)):

$$M_{sz} = \hbar m_s. \quad (3.5.3)$$

Число m_s может принимать $(2s+1)$ значений, отвечающих $(2s+1)$ различным ориентациям спина относительно выделенного направления.

Как и в случае орбитального момента импульса, в собственных состояниях частицы, в которых M_s и M_{sz} имеют определенные значения, проекции M_{sx} и M_{sy} совершенно не определены, а соответственно не определено и направление спина в пространстве.

Значение спинового квантового числа s может дать эксперимент. Он, в частности, показывает, что за исключением S -состояний все остальные состояния в одноэлектронной системе (водород, атомы щелочных металлов) дублетны. Отсюда следует, что спин электрона имеет только две возможные ориентации (разумеется, в предположении, что именно спин определяет расщепление энергетических уровней атомов), так что $2s+1=2$ и, следовательно, $s=1/2$.

Отсюда вытекает, что собственный момент электрона (см. (3.5.2))

$$M_s = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar, \quad (3.5.4)$$

а его проекция на ось Oz (см. (3.5.3))

$$M_{sz} = \pm \hbar/2, \quad m_s = \pm s = \pm 1/2. \quad (3.5.5)$$

Собственный магнитный момент электрона получается отсюда умножением M_s на гиромагнитное отношение (3.5.1):

$$\begin{aligned} p_{ms} &= -\frac{e}{m_e c} M_s = -\frac{e\hbar}{m_e c} \sqrt{s(s+1)} = \\ &= -2\mu_B \sqrt{s(s+1)} = -\mu_B \sqrt{3}, \end{aligned} \quad (3.5.6)$$

где μ_B — введенный в § 3.4 магнетон Бора. Напомним, что знак «—» указывает на противоположные направления механического \mathbf{M}_s и магнитного \mathbf{p}_{ms} моментов.

Проекция собственного магнитного момента электрона на ось Oz может принимать значения

$$p_{ms_z} = -\frac{e}{m_e c} M_{sz} = -\frac{e\hbar}{m_e c} m_s = -\frac{e\hbar}{m_e c} (\pm 1/2) = \pm \mu_B. \quad (3.5.7)$$

Из полученных результатов следует, что проекция спина электрона на произвольную ось может принимать только два значения $\pm (1/2)\hbar$, а связанного с ним магнитного момента — два значения $\pm \mu_B$. Поэтому принято говорить, что *собственный механический момент (спин) электрона равен 1/2* (подразумевается в единицах \hbar), *а собственный магнитный момент равен одному магнетону Бора*.

Наличие у электрона собственного магнитного момента приводит к дополнительному взаимодействию между электроном и ядром. В уравнении Шредингера этому взаимодействию отвечает дополнительное слагаемое, выражение для которого наиболее последовательным образом можно получить из уравнения Дирака для электрона в центральном поле $U(r)$, если перейти в последнем к нерелятивистскому пределу, сохранив члены порядка $(v/c)^2$ включительно. При этом в уравнении Шредингера возникает дополнительное взаимодействие

$$V = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{1}{r} (\mathbf{M}_e \mathbf{M}_s). \quad (3.5.8)$$

Появление этого взаимодействия может быть объяснено с помощью полуклассического подхода следующим образом. Рассмотрим движение электрона в электростатическом поле ядра напряженности \mathbf{E} . Для отделения магнетизма, связанного с орбитальным движением электрона, перейдем в систему отсчета, связанную с электроном. Как известно, напряженности электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{H} полей в условно неподвижной системе отсчета и в системе отсчета, движущейся со скоростью $v \ll c$, связаны соотношением специальной теории относительности:

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} - \frac{1}{c} [\mathbf{H}\mathbf{v}] \quad \text{и} \quad \mathbf{H}' = \mathbf{H} + \frac{1}{c} [\mathbf{E}\mathbf{v}], \quad (3.5.9)$$

где \mathbf{E}' и \mathbf{H}' — напряженности полей в движущейся системе координат.

Следовательно, наличие в неподвижной системе координат, связанной с ядром атома, поля \mathbf{E} приводит к появлению в системе отсчета, связанной с электроном, магнитного поля $\mathbf{H}' = \frac{1}{c} [\mathbf{E}\mathbf{v}]$.

Энергия взаимодействия собственного магнитного момента электрона с этим полем составляет

$$V = -(\mathbf{p}_{ms}\mathbf{H}') = -\frac{\mathbf{p}_{ms}}{c} [\mathbf{E}\mathbf{v}]. \quad (3.5.10)$$

Выпишем выражение для силы, действующей на электрон в системе отсчета ядра:

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = -\nabla U(\mathbf{r}) = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r},$$

откуда

$$\mathbf{E} = \frac{1}{e} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (3.5.11)$$

Подставив (3.5.11) в формулу (3.5.10), получим

$$V = -\frac{\mathbf{p}_{ms}}{ec} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} [\mathbf{r}\mathbf{v}]. \quad (3.5.12)$$

Теперь вспомним, что, по определению, орбитальный момент импульса электрона

$$\mathbf{M}_l = m_e [\mathbf{r}\mathbf{v}],$$

откуда

$$[\mathbf{r}\mathbf{v}] = \mathbf{M}_l / m_e.$$

Подставив это выражение в (3.5.12), получим

$$V = -\frac{1}{m_e ec} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} (\mathbf{M}_e \mathbf{p}_{ms}). \quad (3.5.13)$$

Выразим с помощью формулы (3.5.6) собственный магнитный момент \mathbf{p}_{ms} электрона через его механический момент:

$$\mathbf{p}_{ms} = -\frac{e}{m_e c} \mathbf{M}_s$$

— и подставим это выражение в (3.5.13). В итоге получим

$$V = +\frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} (\mathbf{M}_l \mathbf{M}_s). \quad (3.5.14)$$

Выражение (3.5.8) отличается от (3.5.14) множителем 1/2. Это расхождение связано с тем, что формулы перехода (3.5.9), использованные нами при выводе, справедливы лишь в применении к инерциальным системам отсчета. Точный расчет с учетом

ускоренного движения электрона на орбите атома, произведенный Л. Томасом и Я. И. Френкелем, приводит к появлению в (3.5.14) недостающего поправочного множителя $1/2$, получившего в физической литературе название *поправки Томаса — Френкеля*.

Выражение (3.5.8) содержит скалярное произведение векторов \mathbf{M}_l и \mathbf{M}_s , поэтому о нем говорят как о *спин-орбитальном взаимодействии*. Вывод (3.5.14) показывает, что по своей природе это взаимодействие представляет собой взаимодействие собственного магнитного момента электрона с магнитным полем, индуцируемым в системе отсчета электрона вследствие его движения в электростатическом поле ядра. Взаимодействие (3.5.8) имеет релятивистскую природу и исчезает в пределе $v/c \rightarrow 0$.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что полное описание состояния электрона требует задания его полного момента импульса. Полный момент электрона \mathbf{M}_j представляет собой векторную сумму орбитального и спиновых моментов:

$$\mathbf{M}_j = \mathbf{M}_l + \mathbf{M}_s. \quad (3.5.15)$$

Сложение моментов осуществляется по квантовым законам, полученным в § 2.12. Значение полного момента \mathbf{M}_j определяется квантовым числом j :

$$M_j = \hbar \sqrt{j(j+1)}; \quad (3.5.16)$$

при этом j может иметь значения (см. формулу (2.12.10))

$$j = l + s, \quad |l - s|, \quad , \quad (3.5.17)$$

где l и s — соответственно азимутальное и спиновое квантовые числа электрона.

При $l=0$ (s -состояние) квантовое число j имеет только одно значение: $j = s = 1/2$.

При l , отличном от нуля, возможны два различных значения j : $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$, которые соответствуют двум возможным взаимным ориентациям моментов \mathbf{M}_l и \mathbf{M}_s : «параллельной» и «антипараллельной». Эти термины взяты в кавычки, поскольку квантовые моменты не имеют определенного направления в пространстве, а следовательно, не могут быть ориентированы вдоль определенной прямой.

Проекция полного момента на ось Oz определяется квантовым числом m_j , которое складывается из чисел m_l и m_s , дающих проекции на эту ось орбитального \mathbf{M}_l и собственного \mathbf{M}_s моментов:

$$m_j = m_l + m_s. \quad (3.5.18)$$

При заданном значении j число m_j может принимать $(2j+1)$ различных значений; $j, j-1, \dots, -j$, — отвечающих различным ориентациям полного момента в пространстве.

Так как энергия спин-орбитального взаимодействия зависит от взаимной ориентации моментов \mathbf{M}_l и \mathbf{M}_s , а эта ориентация определяется значением квантового числа j , то состояния электрона с различными j обладают различной энергией. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению уровня с энергией E_{nl} на две компоненты с $j=l+1/2$ и $j=l-1/2$ (если $l \neq 0$), так что энергия состояния теперь определяется не двумя квантовыми числами (n и l), а тремя (n, l, j). Так, каждое состояние ряда P ($l=1$) расщепляется на два с $j=1+1/2=3/2$ и $j=1-1/2=1/2$; каждое состояние ряда D ($l=2$) расщепляется на два с $j=2+1/2=5/2$ и $j=2-1/2=3/2$ и т. д. Любое состояние ряда S ($l=0$) остается синглетным, т. е. не расщепляется, так как для них j принимает единственное значение $j=0+1/2=1/2$.

В спектроскопии энергетические уровни принято обозначать символами:

$${}^2S_{1/2}; {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}; {}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}; {}^2F_{7/2}, {}^2F_{5/2} \text{ и т. д.}$$

Правый нижний индекс дает значение j ; верхний левый индекс указывает мультиплетность состояния. Хотя ряд S является одиночным, при символе S -состояния ставится 2, чтобы показать, что этот ряд принадлежит к системе дублетных состояний.

Произведем оценку энергии спин-орбитального взаимодействия для простейшего случая водородоподобного иона с зарядом ядра $+Ze$. Энергия электрона в электростатическом поле ядра $U(r) = -Ze^2/r$. Отсюда $\frac{\partial U(r)}{\partial r} = \frac{Ze^2}{r^2}$ и, как следует из (3.5.8),

$$V = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} (\mathbf{M}_l \mathbf{M}_s). \quad (3.5.19)$$

Возведем в квадрат векторную сумму (3.5.15):

$$M_j^2 = M_l^2 + M_s^2 + 2(\mathbf{M}_l \mathbf{M}_s).$$

Из последнего равенства выразим скалярное произведение $(\mathbf{M}_l \mathbf{M}_s)$, учтя, что в собственном состоянии атома с заданными квантовыми числами n, l, j, s $M_j^2 = \hbar^2 j(j+1)$, $M_l^2 = \hbar^2 l(l+1)$ и $M_s^2 = \hbar^2 s(s+1)$:

$$(\mathbf{M}_l \mathbf{M}_s) = \frac{1}{2} (M_j^2 - M_l^2 - M_s^2) = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (3.5.20)$$

Подставив равенство (3.5.20) в (3.5.19) и вычислив среднее значение V в данном состоянии атома, найдем добавку к энергии состояния, связанную со спин-орбитальным взаимодействием:

$$\Delta E_{nlj} = \langle V \rangle = \frac{Ze^2}{4m^2c^2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (3.5.21)$$

Из формулы (3.5.21) видно, что эта добавка различна для состояний с различными j , но одинаковыми l и s .

Значение $\langle 1/r^3 \rangle$ находим по известной формуле о среднем (см. (2.9.63)):

$$\langle 1/r^3 \rangle = \int \frac{1}{r^3} dP(r) = \int_0^\infty \frac{1}{r^3} R_{nl}^2(r) r^2 dr.$$

С точностью до числовых факторов порядка единицы $\langle 1/r^3 \rangle \sim 1/r_0^3$, где $r_0 = \hbar^2/m_e Z e^2$ — первый боровский радиус для водородоподобного иона с зарядом ядра $+Ze$.

Имея в виду, что числовое значение выражения в квадратных скобках формулы (3.5.21) порядка единицы, получим из нее буквенное выражение для энергии спин-орбитального взаимодействия:

$$\langle V \rangle \sim Z^4 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 m_e c^2 \sim \alpha^2 Z^4 \text{Ry}, \quad (3.5.22)$$

где $\alpha = e^2/(\hbar c) = 1/137$ — постоянная тонкой структуры (см. § 2.9, п. 3), определяющая масштаб расщепления уровней в мультиплете. Из (3.5.22) следует, что в атоме водорода ($Z=1$) расстояние между уровнями тонкой структуры порядка $\langle V \rangle \sim 10^{-4}$ эВ, т. е. примерно в 10^4 — 10^5 раз меньше, чем расстояние между основными уровнями. С ростом порядкового номера элемента Z , как видно из (3.5.22), энергия спин-орбитального взаимодействия быстро возрастает. Хотя формула (3.5.22), строго говоря, применима лишь к водородоподобным ионам, тенденция быстрого роста энергии расщепления уровней тонкой структуры с ростом Z достаточно универсальна; так, например, если в атоме натрия ($Z=11$) расстояние между компонентами дублета желтой D -линии $\Delta\lambda \approx 0,6$ нм, то уже в атоме цезия ($Z=55$) расщепление линий в мультиплете достигает значения $\Delta\lambda = 42$ нм.

В любом атоме тонкое расщепление уровней связано не только со спин-орбитальным взаимодействием. Существует еще один релятивистский эффект: зависимость массы электрона от скорости его движения. Тонкое расщепление уровней суть релятивистские поправки, и поэтому полный сдвиг энергии состояния ΔE_{nlj} складывается из двух составляющих: поправки, связанной с учетом зависимости массы электрона от скорости, и поправки, возникающей вследствие спин-орбитального взаимодействия. Обе поправки одного порядка, и квантово-механический расчет с помощью уравнения Дирака для водородоподобного атома приводит к выражению

$$\Delta E_{nlj} = \alpha^2 \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right] \frac{Z}{n^3} \text{Ry}. \quad (3.5.23)$$

Как следует из (3.5.23), учет релятивистских эффектов приводит к расщеплению уровня E_{nl} на две компоненты с $j=l+1/2$ и

$j=l-1/2$ (при $l \neq 0$); при этом суммарная поправка к энергии ΔE_{nlj} от l не зависит. Таким образом, для всех уровней с одинаковыми значениями n и j , но различными l , сдвиг компонент от нулевого по релятивистским эффектам уровня совпадает.

На рис. 3.6 показано тонкое расщепление уровней водородоподобного иона со значениями главного квантового числа $n=1, 2, 3$ (для удобства сравнения штриховыми линиями на одинаковой высоте изображены энергетические уровни без учета релятивистских поправок). Поскольку тонкое расщепление уровней быстро уменьшается с ростом n (примерно как $1/n^3$), оно оказывается особенно существенным для нижних уровней.

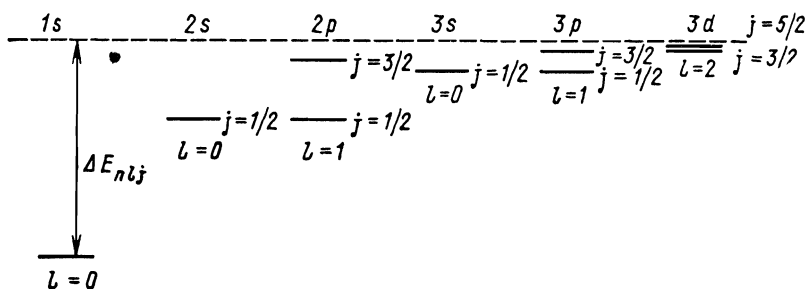


Рис. 3.6

Совокупность спектральных линий, возникающая при переходах между компонентами тонкой структуры уровней nl и $n'l'$ (переходы $nlj \rightarrow n'l'j'$), образует мультиплет. Для ответа на вопрос о том, какие переходы могут приводить к реально наблюдаемым линиям, необходимо сформулировать правила отбора для квантовых чисел полного момента j и m_j . Эти правила отбора являются следствием законов сохранения полного момента системы и его проекции на ось Oz .

Как и § 3.2, мы ограничимся наиболее важным случаем электродипольного излучения. Допустим, что начальное состояние атома характеризуется числами j и m_j , а конечное — числами j' и $m_{j'}$. Так как момент $E1$ -фотона равен $J=1$, то в соответствии с законом сохранения полного момента системы «атом+фотон» и квантовым законом сложения моментов (см. 2.12.10) чисел j и j' связаны между собой равенствами

$$j = j' + 1, j', j' - 1.$$

Иными словами, переход возможен только в том случае, когда изменение числа j при излучении удовлетворяет условиям

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (3.5.24)$$

Аналогичным образом в зависимости от поляризации фотона для изменения проекции момента на ось Oz в разрешенном переходе найдем

$$\Delta m_j = 0, \pm 1. \quad (3.5.25)$$

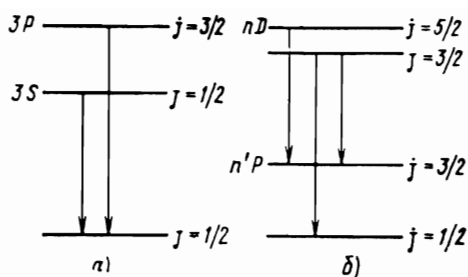


Рис 37

Обратим внимание читателя на то, что переходы с $\Delta l=0$ запрещены для атомов, в которых излучение света связано с изменением состояния одного электрона (например, это имеет место для переходов в атоме водорода, а также в атомах с одним электроном сверх замкнутых оболочек). Появление

этого запрета связано не с моментом атома (как мы только что увидели, закон сохранения момента системы совместен с условием $\Delta j=0$), а с законом сохранения четности волновой функции.

На рис. 3.7, а показана схема разрешенных переходов в мультиплете $3P \rightarrow 3S$ (желтая D-линия натрия), на рис. 3.7, б — разрешенные переходы в мультиплете $nD \rightarrow n'P$ (диффузная серия линий). В последнем случае структура спектральной линии выглядит более сложно (она состоит из трех близко расположенных компонент) и такие линии называют *сложным дублетом*. Такая структура линии объясняет размытость диффузной серии.

§ 3.6. Результирующий момент многоэлектронного атома. Типы связей и систематика термов сложных атомов

Для атомов, содержащих много электронов, уравнение Шредингера представляет собой сложное дифференциальное уравнение, которое не может быть решено в общем виде. Допустим, что электронная оболочка атома содержит Z электронов. Учитывая, что масса ядра значительно превосходит массу электрона, поместим неподвижное ядро с зарядом $+Ze$ в начало координат, а положение электронов в пространстве зададим с помощью радиусов-векторов, проводимых от ядра. Пси-функция атома является функцией $3Z$ пространственных, а с учетом спина и Z спиновых координат отдельных электронов $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_z, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_z)$.

Стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \Delta_i \Psi + \left[\sum_{i=1}^Z \left(-\frac{Ze^2}{z_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + V_{\text{маг}} \right] \times \Psi = E\Psi. \quad (3.6.1)$$

Здесь первый член в квадратных скобках описывает потенциальную энергию взаимодействия электронов с ядром; второй отвечает потенциальной энергии взаимодействия электронов между собой; $V_{\text{маг}}$ включает в себя все возможные виды магнитных вза-

имодельствий и релятивистские поправки; E — полная энергия атома. Уравнение (3.6.1) представляет собой уравнение на собственные значения и собственные функции оператора Гамильтона атома с Z электронами.

Ввиду исключительной сложности уравнения (3.6.1) не существует его точных аналитических решений. По этой причине любые попытки его решения для многоэлектронного атома по необходимости должны быть основаны на какой-то приближенной модели. Схема отыскания приближенных решений выглядит следующим образом. Высказывают некое упрощающее допущение, в рамках которого строят модель и производят расчет энергетических уровней и отвечающих им собственных функций. Для системы установленных таким образом решений формулируют правила отбора для разрешенных радиационных переходов и на их основе строят систематику спектра излучения, которую сравнивают с экспериментом. В случае согласия теоретических расчетов с опытом считают, что упрощающее допущение и модель справедливы.

Теория и эксперимент показывают, что для цели построения приближенных решений уравнений (3.6.1) пригодна модель, в которой сохраняется представление об индивидуальном состоянии электрона в атоме, а состояние атома в целом определяется совокупностью состояний всех электронов с учетом их взаимодействия. Такой подход получил название *одночастичного приближения*. Согласно ему, каждый электрон движется в некотором эффективном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами.

В этом приближении отпадает необходимость в решении сложного уравнения (3.6.1), а в основу задачи кладется так называемое **одночастичное уравнение Шредингера**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\mathbf{r}, \sigma) + U_{\text{эфф}}(\mathbf{r}, \sigma) \psi(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}, \sigma), \quad (3.6.2)$$

где $\psi(\mathbf{r}, \sigma)$ — одночастичная волновая функция электрона, зависящая от пространственных и спиновой координаты одного электрона; ε — полная энергия электрона в эффективном поле $U_{\text{эфф}}$.

В рамках данной модели движения всех электронов происходят независимо друг от друга. Состояние атома в целом определяется совокупностью состояний всех электронов, а полная пси-функция атома имеет вид произведения одночастичных функций:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_Z) = \psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \psi(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \dots = \prod_{i=1}^Z \psi(\mathbf{r}_i, \sigma_i). \quad (3.6.3)$$

Энергия атома в одночастичном приближении $E = \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i$, где

ϵ_i — энергия i -го электрона. Одночастичный спектр энергий $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ находят из решения уравнения (3.6.2). Его характер зависит от вида эффективного поля и меняется при переходе от атома к атому.

В общем случае эффективное поле допускает разбиение на слагаемые:

$$U_{\text{эфф}}(\mathbf{r}, \sigma) = U_{\text{эл}}(\mathbf{r}) + U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \sigma), \quad (3.6.4)$$

где $U_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ — эффективное электростатическое взаимодействие электрона с ядром и остальными электронами; $U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \sigma)$ включает в себя спин-орбитальное взаимодействие моментов электрона, а также взаимодействие моментов электрона с моментами других электронов и ядра.

Очень часто в $U_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ удается выделить центрально-симметричную часть (это удобно для систематики одночастичных состояний):

$$U_{\text{эл}}(\mathbf{r}) = U_{\text{эл}}(r) + U'_{\text{эл}}(\mathbf{r}).$$

Здесь $U'_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ — так называемая *нецентральная часть электростатического взаимодействия электронов между собой*; слагаемое $U_{\text{эл}}(r)$ описывает центральное (в общем случае не кулоновское) взаимодействие электрона с ядром и остальными электронами. Таким образом, в общем случае эффективное поле уравнения (3.6.2) представимо в виде суммы:

$$U_{\text{эфф}}(\mathbf{r}, \sigma) = U_{\text{эл}}(r) + U'_{\text{эл}}(\mathbf{r}) + U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \sigma). \quad (3.6.5)$$

В основу систематики одночастичных состояний электронов в атоме кладется приближение центрального поля. В этом приближении считают, что $U_{\text{эл}}(r) \gg U'_{\text{эл}}(\mathbf{r}), U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \sigma)$, и в нулевом приближении состояния электронов находят решением уравнения типа (3.6.2), но с центрально-симметричной потенциальной энергией:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\mathbf{r}, \sigma) + U_{\text{эл}}(r) \psi(\mathbf{r}, \sigma) = \epsilon \psi(\mathbf{r}, \sigma). \quad (3.6.6)$$

Слагаемые $U'_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ и $U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \sigma)$ учитывают на последующих этапах решения как малые поправки.

Примером атома, для которого уже нулевое приближение дает хорошие результаты, является атом щелочного металла. Как известно, в таком атоме эффективное поле для валентного электрона формируется ядром и замкнутой электронной оболочкой благородного газа. С большой точностью такое поле представляет собой чисто центральное электростатическое поле.

Картина существенно усложняется для элементов в средних столбцах периодической системы. В этом случае к центральному полю ионного остова с замкнутой электронной оболочкой добавляется электростатическое взаимодействие нескольких внешних

валентных электронов между собой. С одной стороны, это взаимодействие, хотя оно и осуществляется между небольшим числом частиц, достаточно сильное, так как в среднем электроны расположены близко друг к другу. С другой — это взаимодействие лишено какого-либо центра и, следовательно, не сводится к центральному. Поэтому для таких атомов нулевого приближения заведомо недостаточно и необходимо учитывать поправку.

Обратимся к уравнению (3.6.6). Для целей систематизации одночастичных состояний нет необходимости в явном виде функции $U_{эл}(r)$. Ряд важных результатов можно получить на основе общей теории движения электрона в центральном поле (см. § 2.9). В таком поле интегралами движения являются полная энергия электрона, его орбитальный момент импульса вместе с проекцией этого момента на ось квантования и четность состояния. Этим интегралам движения отвечают главное квантовое число n , азимутальное l и магнитное m_l , определяющие момент M_l и его проекцию M_z , число $m_s = \pm 1/2$, дающее значение проекции спина на ось Oz .

Перечисленные выше одночастичные квантовые числа могут принимать следующий ряд значений:

$$n = 1, 2, 3, \dots;$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1) \text{ (при заданном } n);$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \text{ (при заданном } l);$$

$$m_s = \pm 1/2.$$

Таким образом, однозначное определение состояния отдельного электрона в нулевом приближении, когда эффективное поле $U_{эфф}(\mathbf{r}, \sigma)$ сводится к чисто центральному электростатическому взаимодействию $U_{эл}(r)$, требует указания четырех чисел: n , l , m_l , m_s . Собственные значения энергии при этом зависят только от чисел n и l : $\epsilon = \epsilon_{nl}$, а одночастичные волновые функции, являющиеся решениями (3.6.6), зависят параметрически от всех квантовых чисел: $\psi = \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \sigma)$.

О распределении электронов в атоме по одночастичным состояниям с различными n и l говорят как об *электронной конфигурации*. Задание электронной конфигурации требует, таким образом, перечисления значений n и l для всех электронов атома. Следовательно, для определения энергии атома как целого в приближении центрального электростатического поля необходимо и достаточно знать его электронную конфигурацию. Если в атоме имеется несколько электронов с одинаковыми значениями n и l , то для простоты обозначений их число указывают в виде показателя степени у обозначения состояния (nl) , например $(2s)^2$, $(3p)^3$ и т. д. или просто $2s^2$, $3p^3$.

Так, основное состояние атома азота, имеющего $Z=7$ электронов, задается следующей электронной конфигурацией: $1s^2, 2s^2, 2p^3$. Это означает, что два электрона имеют квантовые числа $n=1$ и $l=0$; два других в состоянии с $n=2, l=0$; три электрона в состоянии с $n=2, l=1$.

К вопросу об электронной конфигурации тесно примыкает проблема о распределении электронов по состояниям с различными n и l . Из общих принципов механики следовало бы ожидать, что в основном состоянии атома электроны должны находиться в состоянии с минимальной энергией, т. е. занимать наиболее глубокий $1s$ -уровень. С этой точки зрения, например, приводимая конфигурация атома азота совершенно непонятна. Эксперимент, однако, показывает, что по мере увеличения порядкового номера элемента происходит последовательное заполнение электронных состояний атома. Чтобы объяснить это явление, В. Паули еще до создания квантовой механики в 1925 г. сформулировал гипотезу о том, что *в любой квантово-механической системе тождественных частиц с полуцелым спином в любом одночастичном состоянии может находиться не более одной частицы*. Эта гипотеза блестяще согласуется со всей совокупностью экспериментальных данных и носит название **принципа Паули** (или **принципа запрета**) — более подробно об этом см. в § 3.11. За разработку принципа запрета В. Паули удостоен Нобелевской премии в 1945 г.

В соответствии с принципом Паули *каждый электрон, добавляемый к атому с числом электронов Z при переходе к атому с $(Z+1)$ электронами, в основном состоянии последнего атома должен занимать самый глубокий из еще не заполненных одночастичных уровней*.

Пронлюстрируем сказанное в приближении центрального поля, когда состояние электрона задается четверкой чисел: n, l, m_l и m_s . Данному n отвечает n различных допустимых значений $l=0, 1, 2, \dots, n-1$. Поскольку при заданном l число m_l принимает $(2l+1)$ значений, а число m_s принимает лишь два значения $\pm 1/2$, имеется $2(2l+1)$ состояний с заданными значениями чисел n и l , но различными m_l и m_s . Таким образом, при данном n полное число различных состояний равно

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2.$$

Поэтому в соответствии с принципом Паули в состояниях с данным n в атоме может находиться не более $2n^2$ электронов, различающихся числами l, m_l и m_s :

$n=1$ — могут иметь 2 электрона,

$n=2$ — могут иметь $2 \cdot 2^2 = 8$ электронов,

$n=3$ — могут иметь $2 \cdot 3^2 = 18$ электронов,

$n=4$ — могут иметь $2 \cdot 4^2 = 32$ электрона и т. д.

Совокупность электронов, имеющих одинаковое значение квантового числа n , образует замкнутую *оболочку*. Оболочка

имеет внутреннюю структуру, подразделяясь на *подоболочки*, отличающиеся значениями квантового числа l .

В соответствии со значением n оболочкам дают обозначения, заимствованные из спектроскопии рентгеновских лучей:

Значение n	1	2	3	4	5	6	...
Обозначение оболочки	K	L	M	N	O	P	...

Электроны, имеющие одинаковые числа n и l и отличающиеся числами m_l и m_s , называют *эквивалентными*. Очевидно, что в приближении центрального поля эквивалентные электроны атома имеют одинаковую энергию.

В приближении центрального электростатического поля энергия атома полностью определяется заданием электронной конфигурации, т. е. определением чисел n и l для всех Z электронов атома. Электронная конфигурация имеет очень высокую кратность вырождения. Действительно, пусть электронная конфигурация атома задана в виде $n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, \dots$. Ей отвечают различные электронные состояния, отличающиеся значениями чисел m_l, m_s , или, другими словами, различными ориентациями орбитальных моментов и спинов электронов. Всего таких состояний $2(2l_1 + 1) \cdot 2 \cdot (2l_2 + 1) \cdot 2 \cdot (2l_3 + 1) \dots$. Отнесение всех этих состояний к одному и тому же энергетическому уровню атома возможно лишь в нулевом приближении, т. е. до тех пор, пока мы пренебрегаем отброшенными в $U_{\text{эфф}}$ членами $U'_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ и $U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma})$.

На самом деле эти слагаемые существуют и их последовательный учет приводит к расщеплению уровня электронной конфигурации $n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, \dots$ на целый ряд подуровней с различной энергией. Совместный учет обоих слагаемых представляет собой сложную задачу, поэтому в практических расчетах используют приближенный прием, состоящий в том, что одно взаимодействие считают малым по сравнению с другим. Экспериментальные данные показывают, что в области легких и средних атомов, как правило, нецентральная часть электростатического взаимодействия много больше спин-орбитального, т. е. $U'_{\text{эл}}(\mathbf{r}) \gg U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma})$. Используя это неравенство, на первом этапе рассуждений мы учитываем существование члена $U'_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ и опускаем как несущественный $U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma})$; на последующих этапах решения мы учтем также и $U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma})$.

Учет нецентральной части электростатического взаимодействия приводит к тому, что уровень, соответствующий данной электронной конфигурации, расщепляется на целый ряд подуровней, характеризуемых различными значениями полного орбитального момента электронов \mathbf{M}_L и полного спина \mathbf{M}_S . Зависимость энергии атомных уровней от \mathbf{M}_L имеет достаточно простое качественное объяснение. В самом деле, включение взаимодействия $U'_{\text{эл}}(\mathbf{r})$ приводит к тому, что теперь поле, в котором находится

каждый электрон, не центральное и соответственно момент импульса отдельного электрона больше не является интегралом движения. Но вся совокупность электронов, образующих данную конфигурацию (речь на самом деле идет о валентных электронах на незаполненных оболочках), по-прежнему находится в центральном поле ядра и электронов замкнутых оболочек. Следовательно, хотя момент импульса отдельного электрона в электронной конфигурации не сохраняется, но суммарные моменты импульса всей конфигурации \mathbf{M}_L и \mathbf{M}_S являются интегралами движения. Полные моменты системы равны векторной сумме моментов отдельных частиц (см. § 2.12):

$$\mathbf{M}_L = \mathbf{M}_{l_1} + \mathbf{M}_{l_2} + \dots = \sum_{i=1}^Z \mathbf{M}_{l_i}; \quad \mathbf{M}_S = \mathbf{M}_{s_1} + \mathbf{M}_{s_2} + \dots = \sum_{i=1}^Z \mathbf{M}_{s_i}.$$

Суммарные моменты определяются, как и всякий момент вообще, соответствующими квантовыми числами:

$$M_L = \hbar \sqrt{L(L+1)}; \quad M_S = \hbar \sqrt{S(S+1)}, \quad (3.6.7)$$

где L — азимутальное, а S — спиновое квантовые числа результирующих моментов.

Уровни энергии, соответствующие определенным значениям L и S называют *спектральными термами* или просто *термами*. Обозначения термов с различными полными моментами \mathbf{M}_L вводят по аналогии с обозначениями для отдельных электронов (с такой символикой обозначений мы уже имели дело в § 3.3 в применении к атомам щелочных металлов):

Значение L	0	1	2	3	4	5	6	...
Обозначение терма	S	P	D	F	G	H	I	...

Теперь обратимся к вопросу о нахождении термов многоэлектронных конфигураций. Подсчет квантовых чисел L и S в случае конфигурации, состоящей из неэквивалентных электронов, достаточно прост. Пусть мы имеем простейшую конфигурацию из двух неэквивалентных электронов. Число L в соответствии с законом сложения квантовых моментов может иметь значения (см. формулу (2.12.10))

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad l_1 + l_2 - 2, \dots, \quad |l_1 - l_2|, \quad (3.6.8)$$

где l_1 и l_2 — азимутальные квантовые числа складываемых моментов.

Аналогично, при сложении спинов

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 + s_2 - 1, \dots, \quad |s_1 - s_2|. \quad (3.6.9)$$

Рассмотрим в качестве примера электронную конфигурацию из двух электронов, находящихся в состояниях с $n=3, l=2$ и $n=2, l=1$. На основании формул (3.6.8) и (3.6.9) квантовое число L полного орбитального момента может принимать значения $L=3, 2, 1$, а спиновое квантовое число — зна-

чения $S=1, 0$. Таким образом, для электронной конфигурации $3d, 2p$ мы имеем термы ${}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^3P, {}^3D, {}^3F$ (напомним, что слева сверху у обозначения терма указывается число $(2S+1)$).

Последовательность термов, относящихся к данной конфигурации, устанавливается эмпирическим правилом (**правилом Хунда**). Согласно этому правилу, наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным для данной конфигурации значением S . При данном S наименьшую энергию имеет терм с наибольшим значением L .

Теперь включим в нашу схему рассуждений последний член $U_{\text{маг}}(\mathbf{r}, \sigma)$, отвечающий релятивистским эффектам и в первую очередь спин-орбитальному взаимодействию. Это взаимодействие, так же как и в случае водородоподобного иона или атома щелочного металла, приводит к расщеплению терма (LS) на ряд подуровней, соответствующих различным значениям полного момента атома \mathbf{M}_J . Такое расщепление носит название *тонкого* или *мультиплетного*.

Полный момент изолированного атома является интегралом движения, и его значение характеризуется квантовым числом J :

$$M_J = \hbar \sqrt{J(J+1)}. \quad (3.6.10)$$

Проекция полного момента на произвольное направление (ось Oz) задается магнитным квантовым числом m_J по формуле

$$M_{Jz} = \hbar m_J, \quad m_J = J, J-1, \dots, -J+1, -J. \quad (3.6.11)$$

В соответствии с общим квантово-механическим правилом сложения моментов число J может принимать значения (при заданных L и S)

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|. \quad (3.6.12)$$

В случае $L \geq S$ возможны $(2S+1)$ различных значений J , т. е. терм расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия на $(2S+1)$ различных близко расположенных подуровней (величина расщепления определяется средним значением энергии взаимодействия $U_{\text{маг}}$ в состояниях L, S, J). Число $(2S+1)$, определяющее в этом случае число компонент терма, называют *мультиплетностью терма*. В случае $L \leq S$ число компонент в мультиплете равно $(2L+1)$, однако и в этом случае название мультиплетности сохраняется за числом $(2S+1)$. Если мультиплетность терма $(2S+1)$ равна 1, терм называют *синглетным*, 2 — *дублетным*, 3 — *триплетным*, 4 — *квартетным* и т. д.

Условно полное обозначение терма атома записывают в виде

$${}^{2S+1}L_J, \quad (3.6.13)$$

где под L подразумевается одна из букв S, P, D, F, \dots в зависимости от числа L ; справа снизу указывается значение числа J . Например символы ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ обозначают компоненты дублетного терма с $L=1, S=1/2$ и $J=1/2, 3/2$.

К терму (LS) относятся $(2L+1) \cdot (2S+1)$ состояний, отличающихся проекциями на ось Oz полных орбитального и спинового моментов: M_{Lz} и M_{Sz} . Спин-орбитальное взаимодействие не снимает полностью это вырождение, поскольку энергия изолированного атома не может зависеть от ориентации полного момента J в пространстве. Поэтому $(2J+1)$ состояний атома, отвечающих различным значениям проекции полного момента на произвольную ось Oz , относятся к одному и тому же уровню энергии. Иными словами, каждая компонента терма с квантовым числом J имеет кратность вырождения $(2J+1)$. Рекомендуем самостоятельно проверить равенство

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1) \cdot (2S+1),$$

смысл которого состоит в том, что включение спин-орбитального взаимодействия не меняет полного числа состояний терма (LS).

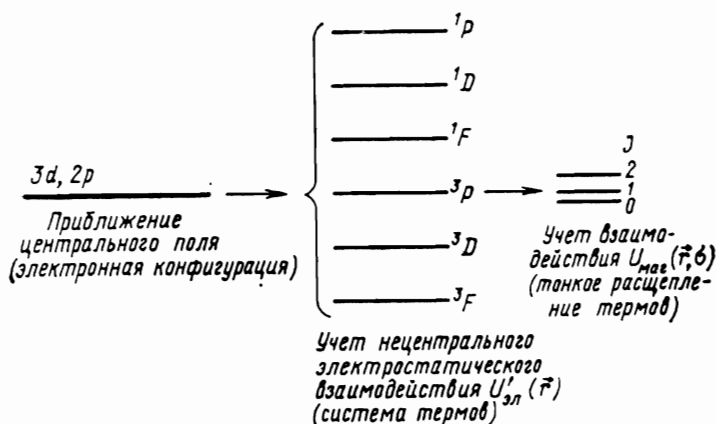


Рис. 3.8

На рис. 3.8 для рассмотренной выше электронной конфигурации $3d, 2p$ представлена схема группировки уровней.

Рассмотренную нами схему сложения моментов отдельных электронов в результирующий момент атома называют **приближением Рессель — Саундерса** или **LS -связью**. Напомним, что в этой схеме мы исходили из предположения, что орбитальные моменты электронов, сильно взаимодействуя друг с другом, складываются в полный орбитальный момент атома, а собственные моменты электронов, также взаимодействуя друг с другом, складываются в полный спин. Такое предположение основано на утверждении, что взаимодействие между спином и орбитальным моментом отдельного электрона значительно слабее, что взаимодействия порознь между орбитальными и спиновыми момен-

тами электронов. При этом можно говорить о приближенном сохранении в отдельности полного орбитального момента (L) и полного спина (S) атома.

Анализ экспериментальных данных показывает, что область применимости LS -связи ограничена в основном низшими уровнями энергии легких и средних атомов. В области тяжелых атомов реализуется другой предельный случай, когда спин-орбитальное взаимодействие значительно превышает электростатическое. Этот тип связи (его называют jj -связью) приводит к иной классификации термов многоэлектронных атомов.

При jj -связи орбитальный момент M_l и спин M_s каждого электрона складывают в полный момент M_j отдельного электрона (вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия понятие орбитального и собственного моментов электрона в отдельности теряет смысл, а сохраняющейся величиной является полный момент электрона). Затем уже включение нецентральной части электростатического взаимодействия приводит к сложению полных моментов отдельных электронов в полный момент атома M_J .

§ 3.7. Эффект Зеемана

В спектрах испускания вещества, помещенного во внешнее магнитное поле, наблюдается расщепление спектральных линий на несколько компонент. Это явление, которое впервые наблюдалось голландским физиком П. Зееманом в 1886 г., получило название **эффекта Зеемана** (*каждой линии спектра, полученного в отсутствие поля, в магнитном поле отвечает мультиплет, состоящий из нескольких близко расположенных линий*). В 1902 г. за открытие эффекта Зееман удостоен Нобелевской премии.

В зависимости от числа линий в мультиплете различают *простой (нормальный) эффект Зеемана* и *сложный (аномальный) эффект*. Названия «нормальный» и «аномальный» эффекты получили по той причине, что в первом случае расщепление линий в мультиплет удалось рассчитать Г. Лоренцу классическим методом, а во втором — в рамках классического подхода эффект не может быть объяснен.

Квантовая механика успешно объясняет все аспекты эффекта Зеемана, связывая расщепление спектральных линий с расщеплением в магнитном поле энергетических уровней атома.

Далее мы будем работать в предположении о том, что внешнее магнитное поле, наложенное на атом, достаточно мало. Критерий слабости поля состоит в том, что возникающее в его присутствии дополнительное расщепление уровней мало по сравнению с расстоянием между компонентами тонкой структуры. В конце параграфа мы проанализируем также и случай сильного поля.

Рассмотрим поведение во внешнем магнитном поле отдельных компонент тонкой структуры термов. В отсутствие поля каж-

дый уровень энергии атома характеризуется квантовыми числами L , S и J (мы используем схему LS -связи). С механическими моментами атома связаны магнитные моменты, поэтому любое состояние атома характеризуется полным магнитным моментом p_{mJ} . Взаимодействие этого момента с магнитным полем \mathbf{H} приводит к дополнительной энергии, зависящей от взаимной ориентации и величины векторов p_{mJ} и \mathbf{H} :

$$\Delta E = -p_{mJ}H = -p_{mJH}H, \quad (3.7.1)$$

где p_{mJH} — проекция магнитного момента атома на направление поля.

Вследствие удвоенного магнетизма спина гиромагнитное отношение полных моментов p_{mJ} и M_J оказывается функцией состояния, т. е. квантовых чисел L , S и J (напомним, что числа L и S определяют значения орбитального и спинового моментов состояния атома, а число J , определяющее полный момент, зависит от взаимной ориентации векторов \mathbf{M}_L и \mathbf{M}_S).

Соответствующий квантово-механический расчет, который мы не будем приводить, дает для магнитного момента атома следующий результат:

$$p_{mJ} = -\mu_B g \sqrt{J(J+1)}, \quad (3.7.2)$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.7.3)$$

— так называемый *множитель* (или *фактор*) *Ланде*.

В том случае, когда спин атома равен нулю ($S=0$), полный момент совпадает с орбитальным: $J=L$. Подстановка в (3.7.3) чисел $S=0$ и $J=L$ приводит к естественному результату: $g=1$, так как в отсутствие спина магнитный момент атома связан лишь с орбитальным моментом (см. формулу (3.4.8)).

В случае же нулевого орбитального момента ($L=0$) полный момент совпадает со спином: $J=S$. Подстановка этих чисел в (3.7.3) также приводит к ожидаемому результату: $g=2$, так как теперь магнитный момент атома обусловлен только спином (см. формулу (3.5.6)).

Совершенно аналогично (3.7.2) выглядит формула для проекции магнитного момента атома на ось Oz :

$$p_{mJz} = -\mu_B g m_J, \quad m_J = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J. \quad (3.7.4)$$

Считая, что направление \mathbf{H} совпадает с осью Oz , получим при подстановке (3.7.4) в (3.7.1)

$$\Delta E = \mu_B g m_J H, \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J. \quad (3.7.5)$$

Из этой формулы следует, что энергетический уровень (L , S , J), отвечающий терму $^{2S+1}L_J$, расщепляется в слабом магнитном поле на $(2J+1)$ равноотстоящих подуровней, причем значение

расщепления зависит от напряженности поля \mathbf{H} и от квантовых чисел L, S, J (через фактор Ланде) данного состояния. До наложения поля все состояния с различными значениями m_J обладали одинаковой энергией, т. е. имело место вырождение с кратностью $(2J+1)$; магнитное поле снимает вырождение по m_J . Причина снятия вырождения достаточно очевидна: различные числа m_J отвечают различным ориентациям в пространстве полного момента атома. Ввиду изотропии пространства все направления в нем совершенно равноправны, что и отражается на независимости энергии атома от m_J . Включение магнитного поля нарушает изотропию пространства, выделяя в нем определенное направление.

Расщепление уровней в магнитном поле приводит в свою очередь к расщеплению спектральных линий в мультиплет. Число линий в нем определяется картиной расщепления начального и конечного состояний, участвующих в радиационном переходе, и правилами отбора при излучении.

Правила отбора по квантовым числам полного момента J и m_J сформулированы нами в § 3.5 (см. формулы (3.5.24) и (3.5.25)) и имеют такой вид:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ строго запрещен переход } J=0 \rightarrow J'=0; \quad (3.7.6)$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1. \quad (3.7.7)$$

Интенсивность спектральной линии определяется значением матричного элемента дипольного перехода (см. § 3.1). Этот матричный элемент не зависит от спиновых координат электрона, поэтому в том случае, когда спин-орбитальным воздействием можно пренебречь, излучение фотона не «зацепляется» за спин атома и соответственно при электродипольном переходе спин атома не меняется:

$$\Delta S = 0. \quad (3.7.8)$$

Сформулированные правила отбора по J и S определяют правило отбора по азимутальному квантовому числу, а именно:

$$\Delta L = 0, \pm 1, \text{ строго запрещен переход } L=0 \rightarrow L'=0. \quad (3.7.9)$$

Во избежание возможной путаницы заметим, что переходы с $\Delta L = 0$ запрещены для атомов, у которых испускание света связано с радиационными переходами только одного электрона (атом водорода и щелочные металлы).

Согласно (3.7.8), допускаются переходы только между термами одинаковой мультиплетности $(2S+1)$. Однако это правило отбора справедливо лишь до тех пор, пока спин-орбитальное взаимодействие мало и не имеет столь строгого характера, как связанное с законом сохранения полного момента атома правило отбора по числу J (3.7.6).

Рассмотрим сначала более простой случай зеемановского расщепления линий, когда переходы осуществляются между синглетными термами ($S=S'=0$). Для таких состояний фактор Ланде $g=1$ и формула (3.7.5) принимает вид

$$\Delta E = \mu_B H m_J, \quad m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L \quad (3.7.10)$$

(здесь $J=L$, а $m_J = m_L$).

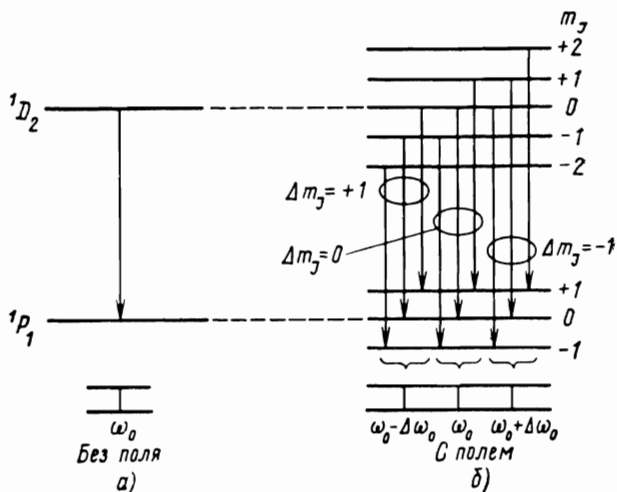


Рис. 3.9

В соответствии с правилом частот Бора частоты линий равны

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}}{\hbar} = \frac{(E + \Delta E) - (E' + \Delta E')}{\hbar} = \frac{E - E'}{\hbar} + \\ &+ \frac{\Delta E - \Delta E'}{\hbar} = \omega_0 + \frac{\mu_B H}{\hbar} (m_J - m'_J) = \omega_0 - \frac{\mu_B H}{\hbar} \Delta m_J = \\ &= \omega_0 - \Delta\omega_0 \Delta m_J. \end{aligned} \quad (3.7.11)$$

В (3.7.11) использованы следующие обозначения: E и E' — энергии начального и конечного состояний перехода в отсутствие поля; ΔE и $\Delta E'$ — добавочная энергия, связанная со взаимодействием атома с полем соответственно в начальном и конечном состояниях; ω_0 — частота спектральной линии при выключенном поле; $\Delta\omega_0 = \mu_B H / \hbar = eH / (2m_e c)$ — так называемое *нормальное смещение линий*; $\Delta m_J = m'_J - m_J$ — приращение магнитного квантового числа в рассматриваемом переходе.

На рис. 3.9 показаны разрешенные переходы между синглетными термами ${}^1D_2 \rightarrow {}^1P_1$ (примером может служить желтая линия с $\lambda = 0,579$ мкм в спектре ртути; переход $6{}^1D_2 \rightarrow 6{}^1P_1$).

В отсутствие магнитного поля (рис. 3.9, а) наблюдают один переход, приводящий к спектральной линии с частотой ω_0 . При включении поля (рис. 3.9, б) наблюдают 9 переходов, дающих в итоге три линии: с частотами $\omega_0 \mp \Delta\omega_0$ (переходы с $\Delta m_J = \mp 1$) и с частотой ω_0 (переходы с $\Delta m_J = 0$). Такое расщепление линий в мультиплет (в данном случае триплет линий) характерно для нормального эффекта Зеемана, который наблюдают для переходов между синглетными термами.

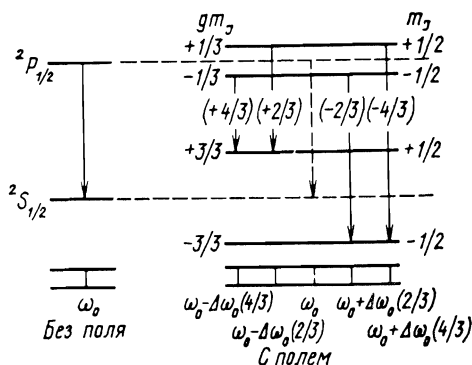


Рис. 3.10

Обратимся теперь к более сложному случаю аномального эффекта Зеемана, когда переходами связываются термы, обладающие тонкой структурой. Частоты линий определяются формулой, аналогичной (3.7.11):

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}}{\hbar} = \omega_0 + \frac{\Delta E - \Delta E'}{\hbar} = \omega_0 + \frac{\mu_B H}{\hbar} (g m_J - g' m'_J) = \\ &= \omega_0 - \Delta\omega_0 (g' m'_J - g m_J). \end{aligned} \quad (3.7.12)$$

Числовой пример. Рассмотрим расщепление в поле желтой D -линии натрия: переходы ${}^3P_{3/2} \rightarrow {}^3S_{1/2}$ и ${}^3P_{1/2} \rightarrow {}^3S_{1/2}$ (см. рис. 3.10 и 3.11, на которых показаны схемы разрешенных переходов в магнитном поле между мультиплетными термами).

Фактор Ланде имеет числовые значения: для терма ${}^3S_{1/2}$ ($L=0, S=1/2, J=1/2$)

$$g = 1 + \frac{1/2 \cdot 3/2 + 1/2 \cdot 3/2}{2 \cdot 1/2 \cdot 3/2} = 1 + 1 = 2;$$

для терма ${}^2P_{1/2}$ ($L=1, S=1/2, J=1/2$)

$$g = 1 + \frac{1/2 \cdot 3/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 1 \cdot 2}{2 \cdot 1/2 \cdot 3/2} = 1 - 1/3 = 2/3;$$

для терма ${}^2P_{3/2}$ ($L=1, S=1/2, J=3/2$)

$$g = 1 + \frac{3/2 \cdot 5/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 1 \cdot 2}{2 \cdot 3/2 \cdot 5/2} = 1 + 1/3 = 4/3.$$

Как видно из рис. 3.10, при включении поля первоначальная линия с частотой ω_0 исчезает. Вместо нее появляются четыре линии, смещения которых составляют рациональную дробь от нормального смещения $\Delta\omega_0$: $\Delta\omega = \Delta\omega_0 [\pm 2/3, \pm 4/3]$ — на рисунке в разрывах линий в скобках приведены значения $(g' m'_J - g m_J)$ для соответствующих переходов. При этом линии с частотами

$\omega_0 \pm \Delta\omega_0(2/3)$ вызываются переходами с $\Delta m_J = 0$, а линии с частотами $\omega_0 \pm \Delta\omega_0(4/3)$ — переходами с $\Delta m_J = \mp 1$.

Из рис. 3.11 видно, что первоначальная линия при включении поля также исчезает. В спектре наблюдается мультиплет, состоящий из шести линий со смещениями: $\Delta\omega = \Delta\omega_0[\pm 1/3, \pm 3/3, \pm 5/3]$.

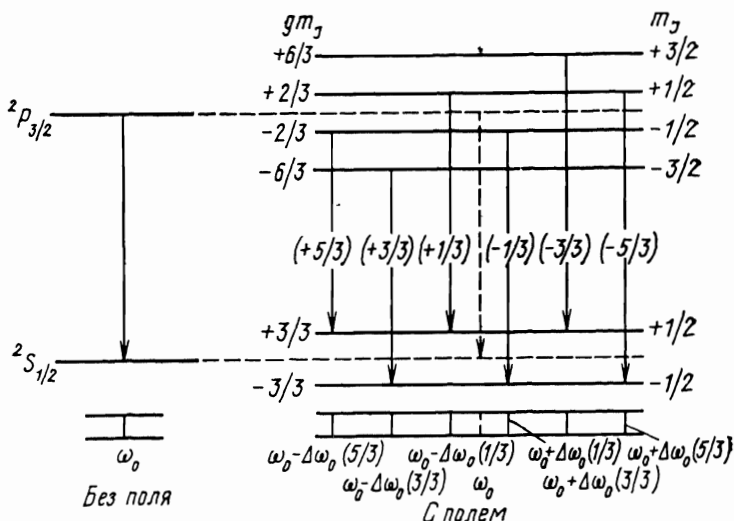


Рис. 3.11

В 1912 г. немецкие физики-экспериментаторы Ф. Пашен и Э. Бак открыли интересное магнитооптическое явление, заключающееся в том, что в сильных магнитных полях аномальный эффект Зеемана превращается в нормальный. При этом сложная многокомпонентная картина расщепления переходит в простую картину из трех линий. Это явление было названо **эффектом Пашена — Бака**.

Сильным будем считать поле, которое вызывает расщепление уровней, значительно превосходящее тонкое расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием. В таком сильном поле энергия взаимодействия магнитных моментов $\mathbf{p}_m L$ и $\mathbf{p}_m S$ с полем значительно превосходит их энергию взаимодействия между собой (говорят, что сильное магнитное поле разрывает связь между моментами \mathbf{M}_L и \mathbf{M}_S). В этом случае не имеет смысла говорить о результирующем полном моменте \mathbf{M}_J , так как каждый из моментов \mathbf{M}_L и \mathbf{M}_S ведет себя в нулевом по спин-орбитальному взаимодействию приближении совершенно независимо.

Собственные состояния атома при этом характеризуются орбитальным и спиновым моментами (числа L и S), связь между

которыми отсутствует. Интегралами движения являются оба момента \mathbf{M}_L и \mathbf{M}_S с проекциями на ось квантования M_{Lz} и M_{Sz} .

Дополнительная энергия, приобретаемая атомом во внешнем магнитном поле с напряженностью \mathbf{H} , направленной по оси Oz , составляет

$$\Delta E = -(p_{m_L} H + p_{m_S} H) = \mu_B H m_L + 2\mu_B H m_S = \mu_B H (m_L + 2m_S). \quad (3.7.13)$$

Для разрешенных электродипольных переходов имеют место правила отбора:

$$\Delta m_L = 0, \pm 1 \text{ и } \Delta m_S = 0. \quad (3.7.14)$$

С этими правилами связаны частоты линий:

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}}{\hbar} = \frac{(E + \Delta E) - (E' + \Delta E')}{\hbar} = \omega_0 + \frac{\Delta E - \Delta E'}{\hbar} = \\ &= \omega_0 + \frac{\mu_B H}{\hbar} [(m_L + 2m_S) - (m'_L + 2m'_S)] = \omega_0 - \Delta\omega_0 (\Delta m_L + 2\Delta m_S) = \\ &= \omega_0 - \Delta\omega_0 \Delta m_L. \end{aligned} \quad (3.7.15)$$

Из формул (3.7.15) и (3.7.14) следует, что в сильном поле наблюдается нормальный зеемановский триплет линий с частотами ω_0 и $\omega_0 \pm \Delta\omega_0$.

§ 3.8. Форма и ширина спектральных линий

В атомной физике приходится рассматривать два типа состояний: *стационарные* (изолированный от внешних воздействий атом пребывает в таких состояниях сколь угодно долго) и *нестационарные*, характеризующиеся конечным временем жизни. Стационарным в строгом смысле слова является только основное состояние (состояние с минимально возможной для данного атома энергией). Любое возбужденное состояние нестационарно, так как с него возможны *спонтанные* (самопроизвольные) переходы на более низкие энергетические уровни.

Количественной характеристикой неустойчивости возбужденного состояния служит время τ , за которое число атомов в системе, находящихся в данном возбужденном состоянии, уменьшается в e раз. Это время τ называют *временем жизни* состояния. Квантовая механика связывает время жизни с вероятностью спонтанных радиационных переходов из данного состояния на более низкие энергетические уровни.

Конечность времени жизни атома в нестационарном состоянии проще всего учесть, если ввести затухание в выражение для волновой функции. В этом случае

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{1}{\hbar} E t - \frac{\gamma t}{2}} \psi(\mathbf{r}), \quad (3.8.1)$$

где γ — положительная постоянная, физический смысл которой обсуждается ниже.

В отличие от функции, представляющей стационарное состояние (см. формулу (2.8.5), функция (3.8.1) не только осциллирует с частотой $\omega = E/\hbar$, но из-за наличия в показателе экспоненты слагаемого $-\gamma t/2$ затухает со временем. Плотность вероятности найти атом в состоянии (3.8.1)

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = e^{-\gamma t} |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (3.8.2)$$

Время, за которое плотность вероятности уменьшается в e раз, очевидно, и есть время состояния τ . Из (3.8.2) следует, что $\gamma\tau = 1$, откуда

$$\gamma = 1/\tau. \quad (3.8.3)$$

Определяемую соотношением (3.8.3) величину γ называют *постоянной затухания*.

В связи с конечностью времени жизни энергия возбужденного состояния не является точно определенной, а соответствующий энергетический уровень характеризуется конечной шириной Γ . К представлению о ширине уровня можно прийти, воспользовавшись соотношением неопределенностей Гейзенберга (см. § 2.6). Энергия и время являются канонически сопряженными величинами. Поэтому, согласно соотношению неопределенностей, неопределенность энергии нестационарного состояния Γ связана с его временем жизни τ формулой $\Gamma\tau \sim \hbar$. Следовательно, ширина уровня определяется выражением

$$\Gamma \sim \hbar/\tau = \hbar\gamma. \quad (3.8.4)$$

Вообще говоря, «размазанность» энергетических уровней может быть обусловлена различными причинами. Величину Γ (3.8.4), связываемую с вероятностью спонтанных радиационных переходов, называют *естественной шириной уровня*. Как правило, чем выше над основным состоянием располагается уровень, тем большей шириной он обладает.

Основное состояние атома стационарно, ибо из него невозможны спонтанные переходы в другие состояния. Поэтому для него $\Gamma = 0$ и энергия основного состояния является определенной величиной.

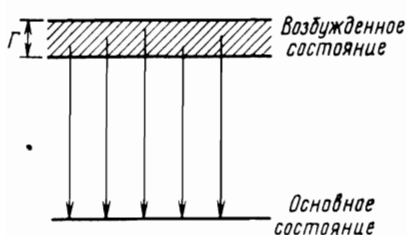


Рис 3 12

Ширина возбужденного уровня конечна, потому энергия фотонов, относящихся к определенному атомному переходу, характеризуется некоторым разбросом (на рис. 3 12 переходы, изображенные стрелками, относятся к отдельным атомам, а широкая линия Γ возникает в квантово-механическом ан-

самбле атомов). Следовательно, существует распределение интенсивности излучения по частотам, или, как говорят, *линия излучения имеет некоторую форму*.

Аналитически форма линии описывается функцией частоты $I(\omega)$, вид которой может быть получен с помощью методов квантовой механики. Мы используем более наглядное классическое рассмотрение, приводящее к таким же результатам.

В качестве источника излучения рассмотрим простейшую модель: частица с зарядом e и массой m совершает гармонические колебания с собственной частотой ω_0 . Уравнение движения осциллятора имеет вид

$$m\ddot{x} = -m\omega_0^2 x,$$

а закон его движения описывается функцией

$$x(t) = x_0 \exp(-i\omega_0 t).$$

При отсутствии сил трения такие колебания совершались бы неограниченное время. Однако, как известно из законов электродинамики, всякий движущийся с ускорением заряд излучает электромагнитную волну и полная интенсивность излучения

$$I = \frac{2}{3} \frac{e^2 \dot{x}^2}{c^3} \quad (3.8.5)$$

черпается из начального запаса энергии осциллятора (c — скорость света в вакууме).

Из-за потери энергии на излучение амплитуда колебаний осциллятора постепенно уменьшается так, как если бы эти колебания тормозились некоторой эффективной силой трения. Как показывает эксперимент, по крайней мере в области видимого света сила трения хорошо описывается законом $F_{\text{тр}} = -\beta \dot{x}$, где β — положительный феноменологический коэффициент.

С учетом этой фиктивной силы трения уравнение движения осциллятора примет вид

$$m\ddot{x} = -m\omega_0^2 x - \beta \dot{x}.$$

Его решение дается известной функцией

$$x(t) = x_0 e^{-\gamma t/2} e^{-i\omega'_0 t},$$

где буквой γ обозначено отношение β/m , имеющее смысл постоянной затухания; x_0 — начальная амплитуда колебаний; $\omega'_0 = (\omega_0^2 - \beta^2)^{1/2}$.

Интенсивность излучаемой электроном волны, как известно, пропорциональна E^2 (где E — напряженность электрического поля в волне). С другой стороны, как следует из (3.8.5), эта интенсивность пропорциональна \dot{x}^2 . При медленном затухании колебаний (критерий медленности дается условием $\gamma \ll \omega'_0$) имеем

$\tilde{x} \sim x$ и напряженность поля в волне меняется со временем по закону (мы рассматриваем моменты $t \geq 0$)

$$E(t) = E_0 e^{-\gamma t/2} e^{-i \omega_0 t} (\omega'_0 \approx \omega_0). \quad (3.8.6)$$

Электромагнитная волна, напряженность поля в которой дается формулой (3.8.6), не являясь более монохроматической волной, представляет волновой процесс с некоторым непрерывным распределением по частоте.

Для того чтобы проанализировать спектральный состав излучения, разложим напряженность поля $E(t)$ в интеграл Фурье по монохроматическим компонентам

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i \omega t} d\omega / \sqrt{2\pi}. \quad (3.8.7)$$

По смыслу разложения величина $dE = E(\omega) d\omega$ дает амплитуду гармонической волны с частотой ω в разложении (3.8.7).

Фурье-образ $E(\omega)$ функции (3.8.6) описывает спектральный состав излучения и дается обратным преобразованием Фурье:

$$\begin{aligned} E(\omega) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i \omega t} dt = \frac{E_0}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^{\infty} e^{i(\omega - \omega_0)t - \gamma t/2} dt = \\ &= \frac{E_0}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^{\infty} e^{i(\omega - \omega_0 + i \gamma/2)t} dt = \frac{E_0}{(2\pi)^{1/2}} \frac{e^{i(\omega - \omega_0 + i \gamma/2)t} \Big|_0^{\infty}}{i(\omega - \omega_0 + i \gamma/2)} = \\ &= - \left(\frac{E_0}{(2\pi)^{1/2}} \right) 1/[i(\omega - \omega_0) - \gamma/2]. \end{aligned} \quad (3.8.8)$$

На интервал частот от ω до $\omega + d\omega$ приходится интенсивность волны $I(\omega) d\omega \sim |E(\omega)|^2 d\omega$. Таким образом, спектральная плотность интенсивности излучения

$$I(\omega) \sim |E(\omega)|^2 \sim \left| \frac{1}{i(\omega - \omega_0) - \gamma/2} \right|^2 = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4}.$$

Обычно коэффициент пропорциональности в выражении для $I(\omega)$ выбирают таким, чтобы полная интенсивность была равна некоторой величине

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega.$$

Легко проверить прямым интегрированием, что функция

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4} \quad (3.8.9)$$

удовлетворяет этому условию нормировки.

Функция $I(\omega)$ определяет форму линии излучения и изображается кривой, приведенной на рис. 3.13. Такую форму линии называют *лоренцевой*. Нетрудно видеть, что эта кривая симметрична относительно ω_0 и обладает при этой частоте максимумом $I(\omega_0) = 2I_0/(\pi\gamma)$. Площадь под кривой равна полной интенсивности I_0 излучаемой линии.

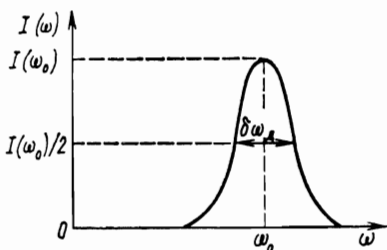


Рис. 3.13

Важнейшей характеристикой спектральной линии является ее *ширина*. Шириной линии называют частотный интервал $\Delta\omega$ между точками, для которых интенсивность излучения падает до половины максимального значения (см. рис. 3.13). Из формулы (3.8.9) и определения ширины линии следует, что

$$I_0/(\pi\gamma) = \frac{I_0\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\Delta\omega/2)^2 + (\gamma/2)^2},$$

откуда

$$\Delta\omega = \gamma = 1/\tau. \quad (3.8.10)$$

Формула (3.8.10) выражает довольно естественный результат: *чем дольше время жизни атома в возбужденном состоянии, тем уже излучаемая им спектральная линия*.

Определяемая соотношением (3.8.10) ширина линии получила название *естественной ширины линии* (мы ниже будем обозначать ее $\delta\omega_{\text{ест}}$).

Отметим, что в излучающих газовых средах существуют причины, приводящие к размытию (уширению) спектральных линий. Ниже мы рассмотрим основные факторы, приводящие к так называемым *столкновительной* и *доплеровской* ширинам. При этом естественная ширина линии выступает как минимальный предел, ниже которого ширина линии излучения не может быть.

Сравнение (3.8.4) и (3.8.10) показывает, что естественная ширина линии связана с шириной уровня соотношением

$$\delta\omega_{\text{ест}} = 1/\tau = \Gamma/\hbar \quad (3.8.11)$$

(для определенности мы написали знак равенства, а формулу (3.8.11) можно принять за определение естественной ширины линии).

Оценим величины $\delta\omega_{\text{ест}}$ и Γ . Времена жизни атомов в возбужденных состояниях хорошо экспериментально промерены. Для обычных возбужденных уровней, с которых разрешены электродипольные переходы, $\tau \sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ с. Например, время жизни атома водорода в состоянии $2p_{1/2}$ $\tau = 1,6 \cdot 10^{-9}$ с. Наряду с обычными возбужденными состояниями в атомах могут существовать

и долгоживущие так называемые *метастабильные состояния*. Примером такого состояния является состояние $2s_{1/2}$ в атоме водорода, имеющее время жизни $\tau=0,14$ с. Такое аномально большое время жизни связано с тем, что переходы с уровня $2s_{1/2}$ запрещены правилами отбора. Наиболее вероятным является переход $2s_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ с одновременным испусканием двух фотонов, что представляет собой крайне маловероятное событие.

Оценим, пользуясь формулой (3.8.11), ширины линий и энергетических уровней для обычных состояний, приняв, что $\tau \approx 10^{-8}$ с:

$$\delta\omega_{\text{ест}} = \frac{1}{\tau}; \quad \delta\omega_{\text{ест}} \approx 10^8 \text{ с}^{-1}, \quad \Gamma = \hbar/\tau; \quad \Gamma = \frac{0,66 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}}{10^{-8} \text{ с}} \approx \\ \approx 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ эВ.}$$

В излучающих газовых средах наблюдается дополнительное уширение линий, получившее название *доплеровского уширения* и связанное с хаотическим тепловым движением излучающих атомов. Пусть в момент излучения атом обладает импульсом \mathbf{p}_0 и энергией поступательного движения $p_0^2/(2m_a)$ (m_a — масса атома). Испущенный атомом фотон уносит с собой импульс $\hbar\mathbf{k}$ и энергию $\hbar\omega$ ($k=\omega/c$). В соответствии с законом сохранения импульса после излучения импульс атома становится равным $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 - \hbar\mathbf{k}$, энергия его поступательного движения $(\mathbf{p}_0 - \hbar\mathbf{k})^2 : (2m_a)$. Атом, как говорят, испытывает отдачу, причем энергия отдачи $E_{\text{отд}}$, приобретаемая атомом, определяется из равенства

$$p_0^2/(2m_a) + E_{\text{отд}} = (\mathbf{p}_0 - \hbar\mathbf{k})^2/(2m_a). \quad (3.8.12)$$

Обозначим E_n и E_m энергии начального и конечного состояний атома, между которыми происходит переход с излучением фотона. В этом пункте наших рассуждений пренебрежем естественной шириной линий. Запишем закон сохранения полной энергии, представляющей собой сумму внутренней и кинетической энергий атома:

$$E_n + p_0^2/(2m_a) = E_m + (\mathbf{p}_0 - \hbar\mathbf{k})^2/(2m_a) + \hbar\omega$$

или

$$\Delta E_{nm} = \hbar\omega + (\mathbf{p}_0 - \hbar\mathbf{k})^2/(2m_a) - p_0^2/(2m_a), \quad (3.8.13)$$

где $\Delta E_{nm} = E_n - E_m$ — убыль внутренней энергии атома. Очевидно, что в пренебрежении отдачей энергия фотона в точности равна этой убыли:

$$\hbar\omega_0 = \Delta E_{nm}, \quad (3.8.14)$$

где ω_0 — значение частоты фотона в этом приближении.

Учет отдачи приводит к тому, что, как это следует из (3.8.12) и (3.8.13),

$$\Delta E_{nm} = \hbar\omega + E_{отд} \quad \text{или} \quad \hbar\omega = \hbar\omega_0 - E_{отд}. \quad (3.8.15)$$

Произведем оценку величин, входящих в написанное выше соотношение. Энергия оптического кванта с длиной волны $\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$ м

$$\hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda; \quad \hbar\omega = \frac{2\pi \cdot 0,66 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot c \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ м}} \approx 2 \text{ эВ}.$$

В качестве оценки энергии поступательного движения атома примем величину $\sim kT$ (k — постоянная Больцмана). Для комнатной температуры $T_K = 300$ К имеем $kT_K \approx 0,03$ эВ. Из этих оценок следует, что энергия поступательного движения атомов при обычных температурах мала по сравнению с энергией фотона. Оценим теперь энергию отдачи, составляющую в соответствии с (3.8.12)

$$E_{отд} = (\mathbf{p}_0 - \hbar\mathbf{k})^2/(2m_a) - p_0^2/(2m_a) = -\mathbf{p}_0\hbar\mathbf{k}/m_a + (\hbar k)^2/(2m_a). \quad (3.8.16)$$

Заменим k на ω/c и введем по формуле $\mathbf{v}_0 = \mathbf{p}_0/m_a$ скорость атома до излучения. Из (3.8.14) получим

$$E_{отд} = -\frac{v_0}{c} \hbar\omega \cos \alpha + (\hbar\omega)^2/(2m_a c^2), \quad (3.8.17)$$

где α — угол между векторами \mathbf{p}_0 и \mathbf{k} , т. е. угол между первоначальным направлением движения атома и направлением излученного фотона.

Положим в формуле (3.8.17) в первом приближении $\omega \approx \omega_0 = \Delta E_{nm}/\hbar$ (это приближение оправдывается, как мы увидим ниже, малостью энергии отдачи) и скорость v_0 равной средней скорости теплового движения атомов v . В результате мы найдем, что

$$E_{отд} = -\frac{v}{c} \hbar\omega_0 \cos \alpha + (\hbar\omega_0)^2/(2m_a c^2). \quad (3.8.18)$$

Вследствие хаотичности теплового движения атомов будем интересоваться средним по ансамблю значением энергии отдачи. При спонтанном излучении направление вылета кванта никак не коррелировано с направлением движения атома. С равной вероятностью фотон может быть испущен под любым углом α к направлению \mathbf{v}_0 . В системе излучающих атомов $\cos \alpha$ принимает с равной вероятностью все значения от -1 до $+1$, вследствие чего в среднем первое слагаемое в (3.8.18) равно нулю. Обозначив R среднюю энергию отдачи, получим

$$\langle E_{отд} \rangle \equiv R = (\hbar\omega_0)^2/(2m_a c^2) = (\Delta E_{nm})^2/(2m_a c^2). \quad (3.8.19)$$

Убедимся в том, что эта энергия чрезвычайно мала. В (3.8.19) $\Delta E_{nm} = \hbar\omega_0 \approx \hbar\omega \approx 2$ эВ. В знаменателе (3.8.19) стоит удвоенная

масса атома, выраженная в энергетических единицах. Для атома с атомным весом $A=100$ имеем $m_a c^2 \approx 10^2 \cdot 9 \cdot 10^8 \text{ эВ} \approx 10^{11} \text{ эВ}$ (мы приняли для оценки массу нуклона $m_n c^2 \approx 9 \cdot 10^8 \text{ эВ}$). Таким образом, $R \approx 4/(2 \cdot 10^{11}) \sim 10^{-11} \text{ эВ}$, что много меньше и средней кинетической энергии атома, и тем более энергии фотона. Это оправдывает сделанное выше приближение: $\hbar\omega \approx \hbar\omega_0 = \Delta E_{nm}$.

В дальнейшем мы, однако, увидим, что в ряде тонких эффектов средняя энергия отдачи R оказывается существенной, а поэтому энергия фотона нуждается в уточнении (см. § 4.5).

Найдем средний по ансамблю атомов сдвиг частоты линии излучения. Для этого подставим в уравнение (3.8.15) вместо $E_{отд}$ выражение (3.8.18):

$$\omega = \omega_0 - R/\hbar + \frac{v}{c} \omega_0 \cos \alpha. \quad (3.8.20)$$

В среднем по системе излучающих атомов $\langle \cos \alpha \rangle = 0$ и

$$\omega = \omega_0 - \Delta\omega_R, \quad (3.8.21)$$

где

$$\Delta\omega_R = R/\hbar = (\hbar\omega_0)^2/(2m_a c^2) \approx (\hbar\omega)^2/(2m_a c^2). \quad (3.8.22)$$

Из (3.8.21) следует важный результат, состоящий в том, что *из-за отдачи, которую испытывает атом, спектральная линия смещается в сторону меньших частот на $\Delta\omega_R$ против той частоты ω_0 , с которой эта линия излучалась бы, если бы вся энергия перехода ΔE_{nm} пошла только на излучение*. Совершенно очевидно, что учет существующей всегда естественной ширины линии не меняет полученного результата, если под ω_0 понимать середину линии.

Покажем теперь, как второй поправочный член в (3.8.20) $\frac{v}{c} \hbar\omega_0 \cos \alpha$, не влияющий в среднем на положение линии, приводит к доплеровскому уширению. Из-за того, что излучающие атомы находятся в хаотическом тепловом движении, излучение атома, приближающегося к наблюдателю со скоростью $v \ll c$, смещено вследствие эффекта Доплера по частоте на $\Delta\omega = \omega_0(v/c)$. Для атома, удаляющегося от наблюдателя со скоростью v , это смещение равно $\Delta\omega = -\omega_0(v/c)$. Поскольку в газе атомы имеют различные скорости и всевозможные направления движения, смещения линии по частоте для разных атомов различны. В результате форма линии излучения дается некоторой кривой, вид которой определяется функцией распределения излучающих атомов по скорости.

Если наблюдатель ориентирован так, что он принимает свет, испущенный атомом в направлении оси Ox , то в соответствии с (3.8.20) частота

$$\omega = \omega_0 + \omega_0(v_x/c) \quad (3.8.23)$$

(слагаемое R/\hbar приводит к сдвигу по частоте всей линии как целого и не влияет на ее форму, поэтому оно опущено в (3.8.23); $v_x = v \cos \alpha$ — проекция скорости атома на направление излучения).

Очевидно, что интенсивность излучения на частоте ω (3.8.23) пропорциональна числу атомов в газе, имеющих заданную проекцию скорости v_x :

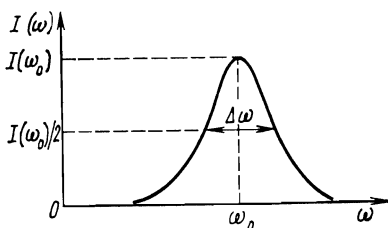


Рис. 3.14

$$I(\omega) d\omega \sim \varphi(v_x) dv_x, \quad (3.8.24)$$

где $\varphi(v_x) dv_x$ — вероятность того, что x -компонента скорости у взятого наугад излучающего атома лежит в пределах от v_x до $v_x + dv_x$.

Функция распределения $\varphi(v_x)$ дается известным максвелловским законом

$$\varphi(v_x) = A_{\text{exp}} \left[-m_a v_x^2 / (2kT) \right], \quad (3.8.25)$$

где A — нормировочная постоянная; T — температура газа.

Выразим величины v_x и dv_x с помощью (3.8.23) через ω , ω_0 и $d\omega$:

$$v_x = \frac{c}{\omega_0} (\omega - \omega_0); \quad dv_x = \frac{c}{\omega_0} d\omega.$$

Подставив эти выражения в формулы (3.8.24) и (3.8.25), получим

$$I(\omega) d\omega = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{m_a c^2}{2kT} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2} \right] d\omega. \quad (3.8.26)$$

Линию, форма которой определяется выражением (3.8.26), называют *доплеровски уширенной* (рис. 3.14). Форма линии симметрична относительно частоты ω_0 . Ширина линии определяется величиной $\Delta\omega$, отвечающей частотному интервалу, при котором интенсивность линии падает до половины максимального значения. Из (3.8.26) легко получить, что доплеровская ширина линии

$$\delta\omega_D = 2\omega_0 \left[\frac{2kT}{m_a c^2} \ln 2 \right]^{1/2}. \quad (3.8.27)$$

Она определяется, как и следовало ожидать, равновесной температурой газа и массой атомов. Числовое значение $\delta\omega_D$ для типичных параметров $kT_K \approx 0,03$ эВ; $m_a c^2 \approx 9 \cdot 10^{10}$ эВ; $\omega_0 \approx 3 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\hbar\omega_0 \approx \hbar\omega \approx 2$ эВ) составляет $\delta\omega_D \approx 4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, или в энергетических единицах $\hbar\delta\omega_D \approx 3 \cdot 10^{-6}$ эВ.

Сравнение оценок ширин $\delta\omega_{\text{ест}}$ и $\delta\omega_D$ показывает, что, вообще говоря, доплеровская ширина при обычных температурах

намного больше естественной. Однако спектральное распределение интенсивности (3.8.26) носит экспоненциальный характер, а потому резко убывает с удалением по частоте от центра $\omega = \omega_0$ в отличие от закона (3.8.9), имеющего более плавное степенное поведение.

Существуют другие причины, уширяющие спектральные линии. В газе с конечной плотностью частиц возбужденный атом испытывает столкновения с соседними атомами. Поскольку при каждом столкновении меняется фаза излучения, монохроматичность линии излучения нарушается. Эффективно это учитывается введением *полной ширины уровня*, равной $\Gamma + \Gamma_{ст}$, где $\Gamma_{ст} = 1/(\pi\tau_0)$ — так называемая *столкновительная ширина уровня* (τ_0 — среднее время свободного пробега атома в газовой среде).

В заключение отметим, что при поглощении атомом фотона с энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}$ атом также испытывает отдачу. Средняя дополнительная энергия поступательного движения, приобретаемая при этом атомом, совпадает со средним значением энергии отдачи R . Следовательно, для того чтобы резонансным образом возбудить атом посредством перехода $E_m \rightarrow E_n$ (приращение внутренней энергии атома $\Delta E_{nm} = E_n - E_m$), фотон должен обладать энергией

$$\hbar\omega' = \Delta E_{nm} + R$$

или частотой

$$\omega' = \omega_0 + \Delta\omega_R. \quad (3.8.28)$$

Таким образом, *спектральная линия, середина которой приходится в спектре излучения атома на частоту $\omega = \omega_0 - \Delta\omega_R$, в спектре поглощения того же атома имеет частоту $\omega' = \omega_0 + \Delta\omega_R$.*

Для видимого света относительный сдвиг частот чрезвычайно мал и составляет $2\Delta\omega_R/\omega = 2R/(\hbar\omega) \sim 10^{-11}$. Рекомендуем читателю убедиться в том, что смещение линий $2\Delta\omega_R$ из-за отдачи атома в оптическом диапазоне фактически маскируется шириной спектральных линий.

§ 3.9. Энергия двухатомной молекулы

Перейдем теперь к изучению свойств более сложной системы — молекулы. Мы ограничимся при этом рассмотрением простейших двухатомных молекул.

Различают два вида связи между атомами в молекуле. Один из них реализуется в том случае, когда электронная оболочка частично или полностью переходит от одного атома к другому; при этом электроны атомов перераспределяются так, что возле ядра одного из них образуется избыток электронов, а около другого — их недостаток. В этом случае молекула как бы состоит из двух ионов противоположного знака, связь между которыми обеспечивается электростатическими силами притяжения. Связь

такого типа называют *гетерополярной* (или *ионной*). Примером молекул с гетерополярной связью служат NaCl, HCl, HF и т. д.

Второй вид связи характерен тем, что атомы при объединении в молекулу остаются строго нейтральными, а объединяющие их электроны движутся около обоих ядер. Такую связь называют *гомеополярной* (или *ковалентной*). Химическая связь атомов в молекуле обеспечивается парами электронов внешних оболочек атомов; электроны внутренних оболочек при образовании молекулы не меняют своих состояний. Квантово-механическое объяснение механизма такой связи дали немецкие физики В. Гайтлер и Ф. Лондон в 1927. Примером молекул с гомеополярной связью служат молекулы с одинаковыми ядрами (H_2 , N_2 , O_2 и т. д.) и с различными ядрами (например, CN).

Сформулируем стационарное уравнение Шредингера для простейшей молекулы, образованной двумя одинаковыми атомами и содержащей N электронов в оболочке:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i + U(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = E \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j). \quad (3.9.1)$$

Здесь M и m_e — соответственно массы ядер и электронов; \mathbf{r}_i — совокупность радиусов-векторов электронов, \mathbf{R}_j — радиусы-векторы ядер; Δ_1 , Δ_2 и Δ_i — операторы Лапласа, действующие на координаты соответствующего ядра и i -го электрона. Потенциальная энергия $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$ включает в себя все виды взаимодействия электронов между собой, электронов с ядрами и ядер друг с другом; E — полная энергия молекулы.

Перепишем для облегчения записи уравнение в компактной форме:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.9.2)$$

где гамильтониан молекулы

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.9.3)$$

включает в себя: $\hat{T}_R = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{j=1}^2 \Delta_j$ — оператор кинетической энергии ядер (дифференцирование в нем производится по пространственным переменным ядер); $\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i$ — оператор кинетической энергии электронов (в нем осуществляется дифференцирование по координатам электронов); \mathbf{r} и \mathbf{R} — совокупности радиусов-векторов всех электронов и ядер соответственно.

Начало отсчета координат частиц удобно положить в центре

масс системы, для того чтобы не рассматривать движения молекулы как целого.

Поскольку молекула представляет собой чрезвычайно сложную многочастичную систему, то в теории молекул широко используют приближенные методы описания, основанные на следующем факте: атомные ядра превосходят по массе на много порядков массу электрона. Поэтому движения всех частиц в молекуле можно разбить на две категории: медленное движение ядер и быстрое движение электронов. Такая классификация частиц в молекуле по принадлежности к быстрой и медленной подсистемам позволяет развить специальный приближенный метод расчета, получивший название *адиабатического приближения*.

Сущность метода состоит в том, что в нулевом приближении ядра считают совершенно неподвижными, а закон движения электронов находят при фиксированных координатах ядер (очевидно, что в таком грубом приближении ядра являются просто центрами электростатического поля, а волновая функция молекулы зависит только от координат электронов). В последующих приближениях можно учесть дополнительные степени свободы, связанные с медленным (адиабатическим) движением ядер, рассматривая эти движения в качестве малых поправок.

В соответствии с изложенной идеологией разобьем гамильтониан (3.9.3) на два слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_R, \quad (3.9.4)$$

где в операторе

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_r + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.9.5)$$

фиксированы радиусы-векторы \mathbf{R} .

В нулевом приближении, считая массы ядер бесконечно большими, а кинетическую энергию их движения $T_R = 0$, сформулируем уравнение Шредингера для электронов:

$$[\hat{T}_r + U(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (3.9.6)$$

В этом уравнении радиусы-векторы ядер \mathbf{R} фиксированы, а функция $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, зависящая от координат \mathbf{r} , описывает состояние электронной подсистемы молекулы при фиксированных положениях ядер; $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ — энергия электронной подсистемы, найденная также в предположении заданных положений ядер.

Совокупность решений уравнения (3.9.6) дает спектр значений энергий электронов молекулы ($\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$) и отвечающих им электронных волновых функций (ψ_1, ψ_2, \dots). Поскольку в уравнении (3.9.6) фигурирует энергия взаимодействия электронов с ядрами и ядер между собой, состояния электронной подсистемы зависят от пространственного расположения ядер. Поэтому в нулевом приближении собственные значения энергии электро-

нов $\varepsilon_n(\mathbf{R})$, а также отвечающие им собственные функции $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ параметрически зависят от радиусов-векторов \mathbf{R} закрепленных ядер.

Поскольку в нулевом приближении ядра неподвижны, то ε_n и ψ_n представляют собой фактически полную энергию и псифункцию молекулы с электронной подсистемой, находящейся в одном из возможных (в данном случае n -м) состояний. Мы отметим это в форме двух равенств:

$$E^{(0)} = \varepsilon_n(\mathbf{R}) \text{ и } \Psi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.9.7)$$

где индекс 0 подчеркивает то обстоятельство, что значения энергии молекулы и ее волновая функция найдены в нулевом приближении.

В этом приближении уравнение (3.9.6) совместно с равенствами (3.9.7), по существу, до конца решают задачу о состояниях молекулы.

Уточним теперь решение полной задачи, приняв во внимание медленное движение ядер (теперь радиусы-векторы \mathbf{R} не фиксированы). Воспользовавшись полнотой собственных функций $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ уравнения (3.9.6), волновую функцию молекулы будем искать в виде суммы:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.9.8)$$

где функции $\Phi_n(\mathbf{R})$, зависящие только от координат ядер, описывают ядерную подсистему молекулы; суммирование производится по всем собственным решениям уравнения (3.9.6). Структура полной функции $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в виде произведения функций $\Phi_n(\mathbf{R})$ и $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ указывает на то, что движения электронов и ядер являются до известной степени независимыми.

Подставив функцию (3.9.8) в точное уравнение (3.9.2), получим

$$[\hat{T}_r + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{T}_R] \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

или, воспользовавшись формулами (3.9.4) и (3.9.5),

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{T}_R \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \\ = E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (3.9.9)$$

Отметим, что оператор \hat{H}_0 , по определению, действует только на ψ_n , причем в соответствии с (3.9.6) $\hat{H}_0 \psi_n = \varepsilon_n \psi_n$. Оператор \hat{T}_R , содержащий дифференцирование по координатам ядер, воздействует на обе функции $\Phi_n(\mathbf{R})$ и $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$.

Умножим слева обе части уравнения (3.9.9) на $\psi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и проинтегрируем получившееся выражение по всем координатам электронов $dV = dV_1 dV_2 \dots dV_N$. Вынося из-под знака интегралов по dV функции, не зависящие от \mathbf{r} , получим в итоге равенство

$$\begin{aligned} \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \varepsilon_n(\mathbf{R}) \int \psi_m^* \psi_n dV + \sum_n \int \psi_m^* \hat{T}_R \Phi_n \psi_n dV = \\ = E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \int \psi_m^* \psi_n dV. \end{aligned} \quad (3.9.10)$$

Если теперь воспользоваться свойством ортонормированности собственных функций ψ_n (см. формулу (2.4.7)), то из (3.9.10) последует

$$\varepsilon_m(\mathbf{R}) \Phi_m(\mathbf{R}) + \sum_n \int \psi_m^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{T}_R \Phi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dV = E \Phi_m(\mathbf{R}). \quad (3.9.11)$$

В нулевом по движению ядер приближении (кинетическая энергия $T_R = 0$) второе слагаемое в левой части (3.9.11) обращается в нуль и из равенства следует уже известный нам результат: $E^{(0)} = \varepsilon_m$ (здесь m нумерует ту же последовательность состояний, что и n в (3.9.7)).

Уточнение решения полной задачи сводится к учету второго слагаемого в (3.9.11). Выполним несложные, но громоздкие выкладки (мы не будем их приводить), из (3.9.11) получим следующее уравнение:

$$[\hat{T}_R + \varepsilon_m(\mathbf{R})] \Phi_m(\mathbf{R}) = E \Phi_m(\mathbf{R}). \quad (3.9.12)$$

Таким образом, адиабатическое приближение позволяет «развязать» движение электронов и ядер и свести сложное исходное уравнение Шредингера для молекулы (3.9.1) к двум более простым уравнениям (3.9.6) и (3.9.12) (здесь мы раскрываем содержание операторов, представленных в компактной форме): уравнению для электронной подсистемы молекулы

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i + U(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \right] \psi_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \varepsilon_m(\mathbf{R}_j) \psi_m(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \quad (3.9.13)$$

и уравнению для ядер

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{j=1}^2 \Delta_j + \varepsilon_m(\mathbf{R}_j) \right] \Phi_m(\mathbf{R}_j) = E \Phi_m(\mathbf{R}_j). \quad (3.9.14)$$

Величины $\varepsilon_m(\mathbf{R}_j)$, определяющие уровни энергии электронов молекулы, называют *электронными термами*. В отличие от атомов, где энергетические уровни представляли собой определен-

ные числа, электронные термы являются не числами, а функциями радиусов-векторов ядер в молекуле.

Обратимся теперь к уравнению (3.9.14), являющемуся по смыслу уравнением Шредингера для ядер. Важнейшей особенностью этого уравнения является то, что *энергия электронной подсистемы (электронный терм) $\epsilon_m(\mathbf{R}_j)$ играет роль потенциальной энергии для ядер*. В свою очередь, полная энергия молекулы E зависит от состояния электронной подсистемы.

Установим теперь, какие физические величины характеризуют электронный терм молекулы. Для этой цели, так же как и в случае атомов, мы должны найти те интегралы движения, которые имеют определенные значения в стационарных состояниях электронной подсистемы.

Как мы видели ранее при изучении свойств атомов, одной из важнейших характеристик собственных состояний являлся полный момент электронов атома. В молекулах же вообще не имеет места закон сохранения полного момента электронов, поскольку в отличие от центрального поля атомов поле нескольких ядер не обладает центральной симметрией. Вместе с тем поле двухатомной молекулы обладает цилиндрической симметрией, а осью симметрии служит прямая, соединяющая оба ядра (эту ось мы выберем в качестве оси квантования Oz). Поэтому в такой молекуле сохраняющейся величиной является проекция полного момента электронов на ось квантования.

Если отвлечься от несущественного в молекулах спин-орбитального взаимодействия, то сохраняющимися величинами, по которым классифицируются состояния электронов, являются проекция $M_{элz}$ полного орбитального момента электронов на ось Oz (индексом «эл» мы отличаем момент, относящийся к электронам) и полный спин M_S .

Эмпирически установлено, что в подавляющем большинстве химически устойчивых двухатомных молекул основные электронные состояния обладают нулевым полным спином. Это теоретически объясняется тем, что при образовании гомеополарной молекулы энергетически выгодно, чтобы электроны внешних оболочек, обеспечивающих химическую связь между атомами, объединялись попарно с нулевым суммарным спином (явление, получившее название «спаривания» частиц).

В случае молекулы из двух одинаковых атомов возникает симметрия относительно отражения в плоскости, перпендикулярной оси симметрии и проходящей через точку, делящую пополам линию, соединяющую ядра. Эта симметрия системы приводит к дополнительной характеристике электронных термов в терминах четности состояний.

Перейдем теперь к рассмотрению движения ядер в двухатомной молекуле, ограничившись для простоты случаем электронных состояний с нулевым спином (полный момент электронов при этом сводится к орбитальному моменту). С самого начала

мы работаем в системе центра масс, поэтому, как хорошо известно из механики, проблема движения двух тел сводится к задаче о движении одного тела с массой, равной приведенной массе μ обоих тел. В случае молекулы, образованной одинаковыми атомами с массой M , имеем $\mu = M/2$.

Ввиду того что электронный терм $\varepsilon_m(\mathbf{R}_j)$ зависит только от расстояния $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ между ядрами, гамильтониан уравнения (3.9.14) удобно выразить в сферических координатах (см. § 2.9):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + \frac{\hat{M}_я^2}{2\mu R^2} + \varepsilon_m(R), \quad (3.9.15)$$

где $\Delta_R = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right)$ обозначена радиальная часть оператора Лапласа, в которой дифференцирование производится по переменному расстоянию между ядрами R ; $\hat{M}_я$ — оператор момента импульса ядер.

Оператору $\hat{M}_я^2$ не отвечает интеграл движения, поскольку ядра, взаимодействуя с электронами, не образуют замкнутой системы. Однако полный момент молекулы \mathbf{M}_J является сохраняющейся величиной, как у любой замкнутой системы. Он представляет собой векторную сумму момента импульса электронов $\mathbf{M}_{э.л}$ и момента $\mathbf{M}_я$, связанного с вращением ядер:

$$\mathbf{M}_J = \mathbf{M}_{э.л} + \mathbf{M}_я.$$

Поскольку, как мы установили выше, момент импульса электронов не сохраняется (точнее говоря, электронные состояния не характеризуются определенными значениями оператора $\hat{M}_{э.л}^2$) момент, связанный с вращением ядер, также может принимать различные значения, отвечающие различным вращательным состояниям электронной подсистемы. Поэтому в гамильтониане (3.9.15) нас будет интересовать лишь среднее значение величины $\langle \hat{M}_я^2 \rangle = \langle (\hat{M}_J - \hat{M}_{э.л})^2 \rangle = \langle \hat{M}_J^2 \rangle + \langle \hat{M}_{э.л}^2 \rangle - 2 \langle \hat{M}_J \hat{M}_{э.л} \rangle$.

В силу сказанного выше оператору $\hat{M}_я^2$ отвечает сохраняющаяся величина, так что в соответствии с общим законом квантования момента

$$\langle \hat{M}_я^2 \rangle = M_J^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad (3.9.16)$$

где J — квантовое число полного момента молекулы, принимающее значения 0, 1, 2, ... и характеризующее вращение молекулы как целой.

Следовательно, уравнение Шредингера (3.9.14), описывающее движение ядер, с учетом (3.9.15) и (3.9.16) может быть представлено в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + U_m(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right] \Phi_m(R) = E \Phi_m(R) \quad (3.9.17)$$

(член, зависящий от $\langle \hat{M}_{эл}^2 \rangle$ и $\langle (\hat{M}_J \hat{M}_{эл}) \rangle$, совместно с $\varepsilon_m(R)$ мы включили в эффективную потенциальную энергию $U_m(R)$ для ядер молекулы подобно тому, как при движении в центральном поле центробежную энергию включаем в выражение для поля).

Хотя мы не располагаем явной зависимостью энергии $U_m(R)$ от расстояния между ядрами, тем не менее мы можем сделать ряд общих замечаний относительно возможного вида функции $U_m(R)$, необходимого для образования устойчивой молекулы. Учитывая то, что атомы в молекуле не могут подходить сколь угодно близко друг к другу, мы должны положить, что $U_m(R) \rightarrow \infty$ при $R \rightarrow 0$. С другой стороны, при $R \rightarrow \infty$, когда разрывает-

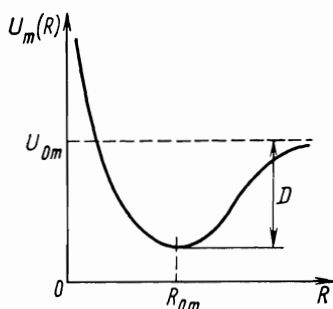


Рис. 3.15

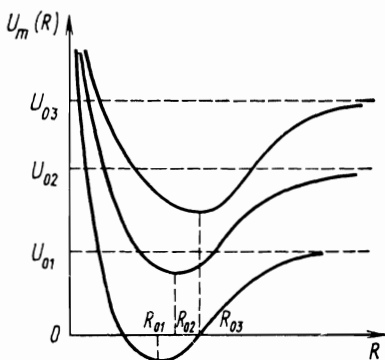


Рис. 3.16

ся связь между атомами и взаимодействие между ними становится пренебрежимо малым, энергия $U_m(R)$ должна стремиться асимптотически к некоторому предельному значению U_{0m} , равному сумме энергий покоящихся изолированных атомов. Далее, поскольку молекула представляет собой химически устойчивую систему, характеризующуюся некоторым размером, при определенном расстоянии между атомами $R=R_{0m}$ энергия $U_m(R)$ должна достигать минимального значения. Качественный ход кривой $U_m(R)$ представлен на рис. 3.15. На этом же рисунке указано значение энергии диссоциации * D молекулы.

Изменение электронной конфигурации молекулы приводит к другому электронному терму и соответственно к другой функции $U_n(R)$ с иной зависимостью от R . Таким образом, собственным значениям энергий $\varepsilon_1(R)$, $\varepsilon_2(R)$, ... электронной подсистемы отвечает набор потенциальных ям для ядер молекулы (рис. 3.16).

* Энергия диссоциации D определяется минимальной работой, которую необходимо совершить, чтобы разорвать молекулы. По порядку величины она равна нескольким электрон-вольтам.

Допустим, что электронная конфигурация молекулы соответствует эффективной потенциальной энергии $U_m(R)$, изображенной на рис. 3.15. Если отклонения ядер $r=R-R_{0m}$ от равновесного положения невелики ($|r| \ll R_{0m}$), энергию $U_m(R)$ можно разложить в степенной ряд по r вблизи точки $R=R_{0m}$, ограничившись начальными членами разложения:

$$U_m(R) = U_m(R_{0m} + r) = U_m(R_{0m}) + \frac{dU_m(R_{0m})}{dR} r + \frac{1}{2} \frac{d^2U_m(R_{0m})}{dR^2} r^2 + \dots \quad (3.9.18)$$

Учитывая то, что в точке $R=R_{0m}$ функция $U_m(R)$ имеет минимум, это разложение можно представить в виде

$$U_m(R) = U_m(R_{0m}) + \frac{\mu\omega_v^2}{2} r^2, \quad (3.9.19)$$

где $\mu\omega_v^2 = d^2U_m(R_{0m})/dR^2$ представляет собой коэффициент упругости k_m молекулы, отвечающий данной электронной конфигурации, а ω_v — также зависящая от значения терма собственная частота колебаний ядер в молекуле.

Подставив выражение (3.9.19) в (3.9.17), получим уравнение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + U_m(R_{0m}) + \frac{\mu\omega_v^2 r^2}{2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_{0m}^2} \right] \Phi_m(R) = E \Phi_m(R) \quad (3.9.20)$$

(как будет видно из дальнейших оценок, последнее слагаемое выражения в квадратных скобках (3.9.20) мало по сравнению с остальными, а поэтому, пользуясь неравенством $|r| \ll R_{0m}$, его достаточно взять в равновесной точке $R=R_{0m}$).

Перепишем уравнение (3.9.20) в более стандартной форме записи:

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d\Phi_m(R)}{dR} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - U_m(R_{0m}) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_{0m}^2} - \frac{\mu\omega_v^2 r^2}{2} \right] \Phi_m(R) = 0 \quad (3.9.21)$$

(частные производные по R заменены полными, поскольку Φ_m зависит только от R).

Дальнейшие преобразования (3.9.21) стандартны и повторяют выкладки п. 2 § 2.9. Воспользовавшись результатами этого параграфа, получим из (3.9.21) уравнение для новой неизвестной функции $\chi_m(R)$, определяемой соотношением $\Phi_m(R) = \chi_m(R)/R$:

$$\chi_m'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\tilde{E} - \frac{\mu\omega_v^2 r^2}{2} \right) \chi_m = 0. \quad (3.9.22)$$

В этом уравнении использованы следующие обозначения:

$$\tilde{E} = E - U_m(R_{0m}) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_{0m}^2}; \quad (3.9.23)$$

символ χ'' означает вторую производную от $\chi_m(R) = \chi_m(R_{0m} + r)$ по r .

Уравнение (3.9.22) совпадает с уравнением (2.9.67) для гармонического осциллятора, и поэтому

$$\tilde{E} = \hbar\omega_v(v + 1/2), \quad (3.9.24)$$

где так называемое *колебательное* (или *вибрационное*) квантовое число v может принимать значения $v=0, 1, 2, \dots$. Мы получили естественный результат, так как движение ядер в слабо-возбужденных состояниях молекулы можно характеризовать как классические малые колебания относительно положения равновесия.

Таким образом, в адиабатическом приближении при учете всех степеней свободы молекулы ее энергия

$$E = U_m(R_{0m}) + \hbar\omega_v(v + 1/2) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_{0m}^2}. \quad (3.9.25)$$

Как следует из (3.9.25), эта энергия складывается из трех независимых друг от друга составляющих:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (3.9.26)$$

Первое слагаемое $E_e = U_m(R_{0m})$ дает значение эффективной потенциальной энергии, отвечающей энергии электронной подсистемы молекулы, находящейся в m -м квантовом состоянии. Мы ниже будем говорить об этой величине как об *энергии электронной подсистемы*.

Второе слагаемое

$$E_v = \hbar\omega_v(v + 1/2) \quad (3.9.27)$$

представляет собой энергию колебания в молекуле (его называют *колебательной* или *вибрационной энергией*). Здесь необходимо отметить, что частота колебаний ω_v зависит от электронной конфигурации молекулы.

Наконец, третье слагаемое

$$E_r = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_{0m}^2} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (3.9.28)$$

обусловлено вращением молекулы (его называют *вращательной* или *ротационной энергией*). Посредством $I = \mu R_{0m}^2$ обозначен момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через центр молекулы и перпендикулярной прямой, соединяющей ядра. Число J называют *вращательным квантовым числом*, оно может принимать значения $J=0, 1, 2, \dots$.

Таким образом, медленное движение ядер приводит к расщеплению каждого электронного терма на ряд уровней, характеризующихся значениями квантовых чисел ν и J . При этом заметим, что число этих уровней конечно, поскольку при выполнении неравенства

$$\hbar\omega_\nu(\nu + 1/2) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \geq D$$

молекула должна диссоциировать на два изолированных нейтральных атома. Возможность распада молекулы при больших ν и J качественно понятна, так как, например, при $\nu \gg 1$ интенсивность колебаний может стать настолько большой, что молекула как связанная система перестанет существовать.

Отметим еще одну особенность колебаний ядер в молекуле. Кривая потенциальной энергии молекулы (см. рис. 3.15) близка к параболе только при малых колебаниях, когда $|r| \ll R_{0m}$. С ростом ν возрастает роль ангармоничности колебаний, вследствие чего распо-

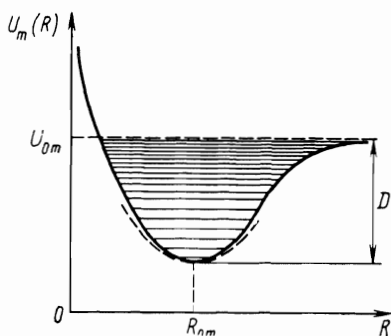


Рис. 3.17

ложенный у дна ямы эквидистантный спектр уровней гармонических колебаний ядер сменяется сгущающимися к U_{0m} уровнями (рис. 3.17). Штриховая кривая на рисунке соответствует параболической зависимости.

В заключение сравним порядки величин всех трех слагаемых энергии в (3.9.26), воспользовавшись для этого соотношением неопределенностей Гейзенберга. Электрон, входящий в состав электронной конфигурации молекулы, локализован в области размером $\sim R_0$, где R_0 — равновесное расстояние между ядрами («размер» молекулы). С этой неопределенностью положения электрона связана неопределенность его импульса $\Delta p \sim \hbar/R_0$. Для основного и слабовозбужденных состояний электронной подсистемы можно принять, что $\Delta E_e \sim E_e \sim (\Delta p)^2 / (2m_e) \sim \hbar^2 / (m_e R_0^2) = (\hbar c)^2 / (m_e c^2 R_0^2)$. Приняв для оценки размер молекулы $R_0 = 2 \cdot 10^{-10}$ м, найдем, что

$$\Delta E_e \sim E_e \approx 2 \text{ эВ.}$$

Полученный результат дает оценку расстояния между соседними потенциальными ямами для низших состояний электронной подсистемы (см. рис. 3.16).

По порядку величины колебательная энергия для слабовозбужденных колебаний ядер $E_\nu \sim \Delta E_\nu \sim \hbar\omega_\nu = \hbar \sqrt{k/\mu}$. Посколь-

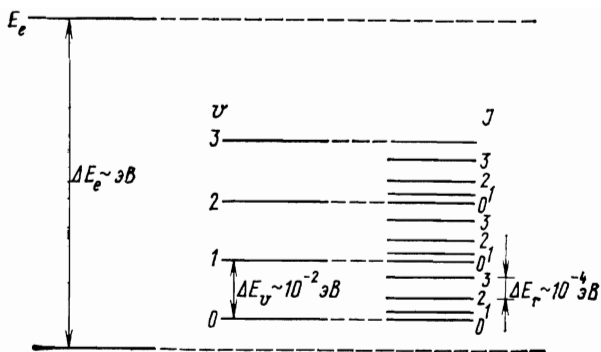


Рис. 3.18

ку собственная частота колебаний содержит в знаменателе корень квадратный из массы ядер, следует ожидать, что колебательная энергия на несколько порядков меньше электронной энергии. Для оценки примем, что коэффициент упругости

$$k = d^2 U_m / dR^2 \sim \frac{d^2}{dR^2} \left(\frac{\hbar^2}{m_e R^2} \right) \sim \hbar^2 / (m_e R_0^4).$$

Отсюда $E_v \sim \Delta E_v \sim \hbar \omega_v \sim \hbar \sqrt{\hbar^2 / (m_e R_0^4 M)} \sim E_e \sqrt{m_e / M}$. Так как для типичных молекул $M \approx 10^4 m_e$, то $E_v \sim 10^{-2} E_e \sim 10^{-2}$ эВ.

Вращательная энергия молекулы для слабозвужденных состояний ($J \sim 1$)

$$E_r \sim \Delta E_r \sim \hbar^2 / (M R_0^2) = \frac{\hbar^2}{m_e R_0^2} \frac{m_e}{M} \sim E_e \frac{m_e}{M} \sim \\ \sim 10^{-4} E_e \sim 10^{-4} \text{ эВ.}$$

Полученные с учетом всех степеней свободы оценки, из которых следует, что $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$, приводят к схеме энергетических уровней двухатомной молекулы, приведенной на рис. 3.18.

§ 3.10. Молекулярные спектры

Зная схему расположения уровней, можно установить спектр излучения (или поглощения) молекул, который по своему характеру существенно отличается от атомных линейчатых спектров. При поглощении энергии молекула, первоначально находившаяся в основном состоянии, переходит в возбужденное. Если снятие возбуждения происходит радиационным образом, переход молекулы из состояния с энергией E в какое-либо более низкое энергетическое состояние с энергией E' сопровождается из-

лучением фотона, частота ω которого определяется правилом частот Бора:

$$\begin{aligned} \hbar\omega = E - E' = E_e - E'_e + (v + 1/2)\hbar\omega_v - \\ - (v' + 1/2)\hbar\omega'_v + BJ(J + 1) - B'J'(J' + 1), \end{aligned} \quad (3.10.1)$$

где $B = \hbar^2 / (2\mu R_{0m}^2) = \hbar^2 / (2I)$ — так называемая *ротационная постоянная*. Отметим, что частота колебаний ω_v , момент инерции I ,

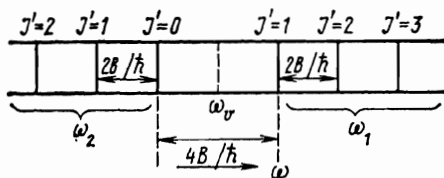


Рис. 3.19

а вместе с ним и ротационная постоянная B определяются состоянием электронной подсистемы молекулы, а следовательно, они не одинаковы для различных электронных конфигураций.

Мы ограничимся рассмотрением так называемых *колебательно-вращательных переходов*, идущих без изменения электронного состояния молекулы: $E_e = E'_e$. При этом $\omega_v = \omega'_v$, $B = B'$ и, как следует из (3.10.1),

$$\hbar\omega = \hbar\omega_v(v - v') + B[J(J + 1) - J'(J' + 1)]. \quad (3.10.2)$$

Возможность переходов между колебательно-вращательными уровнями молекулы регулируется правилами отбора, которые для электродипольного излучения имеют вид

$$\Delta v = v' - v = \pm 1;$$

$$\Delta J = J' - J = 0, \pm 1 \text{ (запрещен переход } J=0 \rightarrow J'=0). \quad (3.10.3)$$

Отсюда видно, что в спектре излучения молекулы возникают две ветви частот:

$$\omega_1 = \omega_v + (B/\hbar)2J, \quad J = 1, 2, 3, \dots \quad (3.10.4)$$

(для переходов с $J' = J - 1$ или $\Delta J = -1$);

$$\omega_2 = \omega_v - (B/\hbar)2(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.10.5)$$

(для переходов с $J' = J + 1$, или $\Delta J = +1$).

Частоты линий ω_1 возрастают от минимального значения, равного $\omega_v + 2(B/\hbar)$, а частоты ω_2 уменьшаются начиная с максимального значения $\omega_v - 2(B/\hbar)$. Расстояния между линиями в каждой ветви одинаковы и равны $2(B/\hbar)$. Расстояние между ветвями равно $4(B/\hbar)$, поскольку линия с частотой ω_v не наблюдается. Совокупность линий ω_1 называют *R-ветвью частот*, а линий ω_2 — *P-ветвью* (на рис. 3.19 приведена схема колебательно-вращательного спектра двухатомной молекулы). Энергия кванта колебательно-вращательного перехода определяется энергетическим расстоянием между соседними колебательными состояниями.

ми: $\hbar\omega \sim \hbar\omega_v \sim \Delta E_v$. В соответствии с оценками, полученными в конце § 3.9, ветви колебательно-вращательных переходов лежат в инфракрасной области спектра: $\hbar\omega \sim 10^{-2}$ эВ.

§ 3.11. Принцип тождественности одинаковых частиц. Принцип Паули

Квантовые системы, состоящие из большого числа одинаковых частиц, обладают особенностями, существенно отличающими их от классических систем. В классической физике, как бы ни были сходны по своим физическим свойствам частицы, образующие систему, принципиально всегда возможно проследить за их движением и отличить одну от другой. Связано это с тем, что классические частицы, несмотря на тождественность их физических свойств, не утрачивают своей «индивидуальности». Следовательно, перенумеровав такие частицы в некоторый момент времени, в дальнейшем можно следить за движением каждой из них вдоль соответствующей траектории.

В квантовой механике ситуация коренным образом меняется, и причина заключается в том, что в этой теории имеет место **принцип тождественности** одинаковых частиц. Согласно этому принципу, *все одинаковые частицы, образующие данную квантово-механическую систему, являются совершенно тождественными*. Если в такой системе поменять местами любые две из них, переставив одну на место другой, в силу тождественности частиц такая перестановка не приведет ни к каким изменениям в состоянии системы и не сможет быть экспериментально обнаружена.

Существование принципа тождественности частиц вытекает из существа квантовой механики и характера ее описательного метода, в котором понятие траекторий частиц теряет смысл. Рассмотрим, например, рассеяние двух электронов в процессе соударения. Допустим, что до взаимодействия частицы были достаточно хорошо локализованы и пространственно разделены. В области взаимодействия волновые пакеты, описывающие их состояния, перекрываются настолько, что в дальнейшем различение тождественных частиц теряет смысл.

Принцип тождественности приводит с необходимостью к определенному свойству симметрии пси-функций системы. Пусть мы имеем простейшую систему из двух одинаковых частиц. Известно, что полное описание одночастичного состояния требует учета спина частицы и связанной с ним спиновой координаты σ . Обозначим ζ_1 и ζ_2 совокупности пространственных и спиновую координату, условно относимые к каждой из частиц. Пусть состояние всей системы в некоторый момент времени описывается функцией $\Psi(\zeta_1, \zeta_2)$. Введем линейный оператор P_{12} , действие которого сводится к тому, что он меняет местами частицы. Поддействовав оператором P_{12} на функцию $\Psi(\zeta_1, \zeta_2)$, мы получим

новую функцию $\Psi(\zeta_2, \zeta_1)$, описывающую систему с перестановленными частицами. В силу принципа тождественности одинаковых частиц, состояния системы, получающиеся друг из друга простой перестановкой обеих частиц, должны быть физически совершенно эквивалентными. Другими словами, новая функция $\Psi(\zeta_2, \zeta_1)$ если и отличается от $\Psi(\zeta_1, \zeta_2)$, то только постоянным множителем, т. е.

$$\widehat{P}_{12}\Psi(\zeta_1, \zeta_2) = \Psi(\zeta_2, \zeta_1) = \lambda\Psi(\zeta_1, \zeta_2). \quad (3.11.1)$$

Действуя оператором \widehat{P}_{12} во второй раз, мы, очевидно, придем к исходному состоянию:

$$\begin{aligned} \widehat{P}_{12}^2\Psi(\zeta_1, \zeta_2) &= \widehat{P}_{12}\Psi(\zeta_2, \zeta_1) = \widehat{P}_{12}\lambda\Psi(\zeta_1, \zeta_2) = \\ &= \lambda\widehat{P}\Psi(\zeta_1, \zeta_2) = \lambda^2\Psi(\zeta_1, \zeta_2) = \Psi(\zeta_1, \zeta_2). \end{aligned} \quad (3.11.2)$$

Уравнение (3.11.2) представляет собой стандартное уравнение на собственные значения и собственные функции оператора (см. (2.3.1)). Из (3.11.2) следует, что собственные значения оператора P_{12} суть $\lambda = \pm 1$. Таким образом,

$$\Psi(\zeta_2, \zeta_1) = \pm \Psi(\zeta_1, \zeta_2). \quad (3.11.3)$$

Равенство (3.11.3) означает, что при перестановке частиц псифункция системы либо не меняется, либо меняет свой знак. Функцию, не меняющую свой знак при перестановке пары частиц, называют *симметричной*, функцию, знак которой изменяется на противоположный, — *антисимметричной*.

Пусть состояния частиц рассматриваемой системы описываются одночастичными функциями ψ_{p_1} и ψ_{p_2} . Здесь индексами p_1 и p_2 обозначены наборы всех квантовых чисел, полностью (в квантово-механическом смысле) определяющих состояния частиц. Например, в случае электрона в стационарном центральном поле этот набор включает в себя числа n, l, j, m_j . Считая для простоты, что частицы не взаимодействуют между собой, зададим состояние всей системы в целом в виде произведения:

$$\Psi(\zeta_1, \zeta_2) = \psi_{p_1}(\zeta_1)\psi_{p_2}(\zeta_2). \quad (3.11.4)$$

Нетрудно видеть, что функция (3.11.4) не удовлетворяет принципу тождественности частиц, поскольку позволяет различить частицы по тем состояниям, которые они занимают: первая частица находится в состоянии p_1 , а вторая — в p_2 . Разумеется, по этой же причине функция (3.11.4) не обладает никакой определенной симметрией относительно перестановки частиц.

Покажем, исходя из (3.11.4), что симметричная и ортонормированная функция, описывающая состояние системы, дается выражением

$$\Psi_S = (1/\sqrt{2}) [\psi_{p_1}(\zeta_1)\psi_{p_2}(\zeta_2) + \psi_{p_2}(\zeta_2)\psi_{p_1}(\zeta_1)], \quad (3.11.5)$$

а антисимметричная — выражением

$$\Psi_A = (1/\sqrt{2}) [\psi_{p_1}(\zeta_1) \psi_{p_2}(\zeta_2) - \psi_{p_1}(\zeta_2) \psi_{p_2}(\zeta_1)]. \quad (3.11.6)$$

Действительно, подействовав оператором \hat{P}_{12} на функции Ψ_S и Ψ_A , получим

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}\Psi_S &= (1/\sqrt{2}) [\psi_{p_1}(\zeta_2) \psi_{p_2}(\zeta_1) + \psi_{p_1}(\zeta_1) \psi_{p_2}(\zeta_2)] = \Psi_S; \\ \hat{P}_{12}\Psi_A &= (1/\sqrt{2}) [\psi_{p_1}(\zeta_2) \psi_{p_2}(\zeta_1) - \psi_{p_1}(\zeta_1) \psi_{p_2}(\zeta_2)] = -\Psi_A. \end{aligned}$$

Условие ортонормированности функций Ψ_S и Ψ_A за счет включения множителя $1/\sqrt{2}$ автоматически следует из ортонормированности функций ψ_{p_1} и ψ_{p_2} .

Нетрудно видеть, что функции (3.11.5) и (3.11.6) удовлетворяют принципу тождественности частиц, поскольку соответствуют таким состояниям системы, о которых можно сказать только то, что одночастичные состояния p_1 и p_2 заняты, но нельзя сказать, какими именно частицами; с равной вероятностью любая частица может находиться в любом состоянии.

Заметим, что антисимметричную функцию Ψ_A можно представить в виде определителя

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\zeta_1) & \psi_{p_1}(\zeta_2) \\ \psi_{p_2}(\zeta_1) & \psi_{p_2}(\zeta_2) \end{vmatrix}, \quad (3.11.7)$$

в котором номер строки определяется набором квантовых чисел, а номер столбца — номером частицы.

Обобщим полученные результаты на систему, состоящую из произвольного числа N тождественных не взаимодействующих между собой частиц. Ограничимся для простоты случаем дискретного спектра (это не принципиально для получаемых результатов), когда совокупность функций $\psi_{p_1}, \psi_{p_2}, \dots, \psi_{p_N}, \dots$ образует полный набор одночастичных функций, описывающих все возможные собственные состояния, в которых может находиться каждая из частиц в отдельности. Состояние системы в целом можно задать, перечислив наборы квантовых чисел тех состояний, в которых находятся отдельные частицы. Пусть мы рассматриваем некоторое частное состояние системы, когда p_1, p_2, \dots, p_N представляют собой наборы чисел тех состояний, в которых находятся отдельные частицы системы (среди наборов допускаются одинаковые).

Поскольку, по предположению, частицы между собой не взаимодействуют, полная энергия системы равна сумме энергий отдельных состояний, занятых частицами:

$$E = E_{p_1} + E_{p_2} + \dots + E_{p_N} = \sum_{i=1}^N E_{p_i}. \quad (3.11.8)$$

В том случае, когда состояние системы описывается симметричной функцией, выражение для нее имеет вид

$$\Psi_S = C \sum \psi_{p_1}(\zeta_1) \psi_{p_2}(\zeta_2) \dots \psi_{p_N}(\zeta_N), \quad (3.11.9)$$

где суммирование производится по всем возможным перестановкам координат частиц, C — нормировочный множитель функции. Нетрудно видеть, что функция (3.11.9) действительно симметрична, так как перестановка любой пары частиц меняет только порядок членов суммы, не меняя ее вида.

В том же случае, когда состояние системы описывается антисимметричной функцией, выражение для нее можно получить, составив определитель из одночастичных функций ψ_{p_i} (сравните с (3.11.6)):

$$\Psi_A = C' \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\zeta_1) & \psi_{p_1}(\zeta_2) \dots \psi_{p_1}(\zeta_N) \\ \psi_{p_2}(\zeta_1) & \psi_{p_2}(\zeta_2) \dots \psi_{p_2}(\zeta_N) \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \psi_{p_N}(\zeta_1) & \psi_{p_N}(\zeta_2) \dots \psi_{p_N}(\zeta_N) \end{vmatrix}, \quad (3.11.10)$$

где C' — нормировочная постоянная функции (3.11.10).

Нетрудно видеть, что функция (3.11.10) обладает требуемыми антисимметричными свойствами, поскольку перестановка любой пары частиц отвечает перестановке двух соответствующих столбцов определителя, в результате чего последний меняет свой знак, сохраняя величину.

Из (3.11.10) следует важный результат: *если среди наборов квантовых чисел p_1, p_2, \dots, p_N есть хотя бы два одинаковых, то две строки определителя окажутся одинаковыми и весь определитель обратится тождественно в нуль: $\Psi_A \equiv 0$* . Следовательно, подобное состояние системы не может быть реализовано. Определитель, а вместе с ним и антисимметричная функция Ψ_A отличны от нуля только в тех случаях, когда все наборы p_1, p_2, \dots, p_N различны.

Все существующие в природе частицы таковы, что волновая функция, описывающая любое состояние системы из N тождественных частиц, должна быть либо симметричной, либо антисимметричной.

Симметрия функции не зависит ни от взаимодействия между частицами, ни от наличия внешних полей, а определяется физической природой самих частиц.

Одни (например, фотоны) характеризуются тем, что системы этих частиц описываются симметричными функциями, другие же (например, электроны) описываются антисимметричными функциями. Частицы первого типа получили название *частиц Бозе (бозоны)*, а частицы второго — *частиц Ферми (фермионы)*. Эти названия частицы получили в честь выдающихся физиков Э. Ферми и С. Бозе, внесших значительный вклад в разработку квантовой статистики. Критерием, по которому различаются ти-

лы частиц, является их спин. Все простейшие «элементарные» частицы обладают спином 0, $1/2$ или 1.

Принадлежность сложной системы, например атома или ядра, к тому или иному классу частиц определяется числом и классом более простых частиц, из которых составлена сложная система. Если составная системы включает в себя несколько тождественных фермионов (каждый из которых обладает полуцелым спином), то она принадлежит к частицам Бозе, когда в ее состав входит четное число частиц (суммарный спин системы — целый), и к частицам Ферми, если она состоит из нечетного числа частиц.

Обратимся теперь к одной из важнейших особенностей фермионов. Как отмечалось выше, системы тождественных фермионов описываются антисимметричными относительно перестановки частиц функциями вида (3.11.10). Отсюда следует, что частицы этого типа подчиняются **принципу Паули** (или **принципу запрета**). Этот принцип утверждает, что в *любой квантово-механической системе тождественных фермионов в одном и том же определенном одночастичном состоянии не может находиться более одного фермиона*.

Поясним сказанное примером. Квантовое состояние электрона в центральном поле сил, как известно, задается набором квантовых чисел n, l, j, m_j , определяющих энергию одночастичного состояния, значения орбитального и полного моментов импульса, проекцию на ось квантования полного момента, а также четность состояния. Принцип Паули в элементарной формулировке утверждает, что в атоме в таком одночастичном состоянии либо вообще нет электрона, либо есть только один.

§ 3.12. Периодическая система элементов Менделеева

Принцип Паули объясняет периодическую повторяемость физических и химических свойств атомов. В соответствии с этим принципом электроны атома в основном состоянии занимают уровни с наименьшей энергией. При переходе от атома с порядковым номером Z к атому с порядковым номером $Z+1$ число электронов в оболочке атома увеличивается на единицу. Добавляемый электрон занимает (в основном состоянии атома) наимизший из не занятых другими электронами уровень.

Перед тем как обратиться к анализу последовательности элементов в периодической системе, кратко напомним основные результаты § 3.6. Для описания одночастичных состояний электронов в атоме воспользуемся набором квантовых чисел n, l, m_l и m_s . Эти числа могут принимать значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots;$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1) \quad (\text{при заданном } n);$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (\text{при заданном } l);$$

$$m_s = \pm 1/2.$$

Электроны с заданными значениями главного и азимутального квантовых чисел n и l образуют *подоболочку*. Полное число состояний в ней получают перебором всех возможных чисел m_l и m_s , оно равно $2(2l+1)$.

Поскольку энергия электрона в атоме зависит только от чисел n и l , все $2(2l+1)$ электронов в данной подоболочке имеют одну и ту же энергию (мы отвлекаемся здесь от релятивистских эффектов и спин-орбитального взаимодействия, которые обычно достаточно малы).

Совокупность подоболочек с определенным главным квантовым числом n образует *оболочку* (или *слой*). Полное число состояний в оболочке равно

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2.$$

Составим для справки таблицу, указывающую допустимое число электронов в оболочке:

n	1	2	3	4	5
Обозначение оболочки	K	L	M	N	O
Допустимое число электронов	2	8	18	32	50

Обсудим вопрос о порядке следования состояний в зависимости от энергии отвечающих им уровней. Энергия одночастичного состояния определяется двумя числами n и l , причем зависимость от n является, вообще говоря, более резкой, чем от l . Это означает, что, как правило, состояния с данным n при всех l лежат ниже состояний с числом $(n+1)$. Поэтому последовательность состояний с ростом энергии выглядит так:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots \quad (3.12.1)$$

При переходе к d - и f -состояниям ситуация изменяется, поскольку при больших значениях азимутального числа оказывается существенной зависимость энергии от l . Как мы увидим ниже, это приводит к нарушению простой закономерности в расположении состояний.

Эффективная потенциальная энергия электрона в приближении центрального поля складывается из потенциальной энергии в кулоновском поле ядра, экранированного электронами внутренних оболочек, и центробежной энергии. Оценки показывают, что минимум эффективной потенциальной энергии для d - и f -состояний лежит ближе к ядру, чем для s - и p -состояний. Иными словами, при заданном n электроны в состояниях с большими l в среднем располагаются ближе к ядру, чем в состояниях с малыми l .

По существу, эта общая тенденция представлена на рис. 2.19, иллюстрирующем ход радиальной плотности вероятности для атома водорода. В среднем расстояние от электрона до ядра в

состояниях с максимально возможным $l=n-1$ меньше, чем в состоянии с $l=0$ ($n>1$) (см. формулу (2.9.64)). Эта особенность пространственной локализации электрона имеет наглядное классическое объяснение. Состояниям с максимальным $l=n-1$ отвечают классические круговые орбиты теории Бора, а состояниям с меньшими l при заданном n — вытянутые эллиптические орбиты (состояние ψ_{100} не имеет классического аналога).

Таким образом, при заданном n в среднем d - и f -электроны находятся ближе к ядру в более глубоких частях оболочки атома, чем s - и p -электроны. Поскольку взаимодействие электрона с ионным остовом носит характер притяжения, следовало бы ожидать, что d - и f -состояния лежат ниже, чем s - и p -состояния. Однако, как показывают расчеты, поле экранированного ядра оказывается короткодействующим и убывает на больших расстояниях быстрее, чем центробежная энергия.

С другой стороны, эффективная потенциальная энергия за счет вклада центробежной энергии растет с ростом момента. В то же время в s -состоянии центробежная энергия отсутствует и взаимодействие электрона с остовом сводится к экранированному полю ядра. Конкуренция всех перечисленных факторов приводит в итоге к тому, что энергия $4s$ -состояния лежит ниже энергии $3d$ -состояния.

Поэтому порядок следования состояний, лежащих за $3p$, имеет вид

$$4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, \dots \quad (3.12.2)$$

После сделанных предварительных замечаний обратимся к процессу застройки электронных оболочек, представленному для первых 46 элементов периодической системы в табл. 3.2. Таблица начинается с простейшего атома — водорода, единственный электрон которого находится в $1s$ -состоянии. Соответственно основной терм водорода ${}^2S_{1/2}$ ($L=0, S=1/2, J=1/2$).

Следующий элемент таблицы — гелий. Основному состоянию этого атома отвечает электронная конфигурация $1s^2$. Его основной терм 1S_0 . На атоме гелия заканчивается заполнение K -оболочки.

Согласно принципу Паули, в состоянии $1s$ может находиться не более двух электронов, поэтому третий электрон лития может занять лишь низшее свободное $2s$ -состояние. Основная электронная конфигурация атома лития $1s^2 2s$. Терм основного состояния, как и у водорода, ${}^2S_{1/2}$.

Поскольку третий электрон лития занимает более высокий энергетический уровень, он оказывается связанным с ионным остовом значительно более слабо, чем первые два. В итоге именно этот валентный электрон определяет оптические и химические свойства лития.

С лития начинается заполнение оболочки с $n=2$. У следующего элемента — бериллия — полностью заполняется подоболочка

Таблица 3.2

Элемент	K		L		M			N				O		Основной терм	Потенциал ионизации, В		
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p					
1 H	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	13,6		
2 He	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	24,6		
3 Li	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	5,4		
4 Be	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	9,3		
5 B	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2P_{1/2}$	8,3		
6 C	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3P_0$	11,3		
7 N	2	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	14,53		
8 O	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3P_2$	13,6		
9 F	2	2	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	17,4		
10 Ne	2	2	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	21,6		
11 Na	Конфигурация неона			1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	5,1		
12 Mg				2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	7,6
13 Al				2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2P_{1/2}$	6,0
14 Si				2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3P_0$	8,15
15 P				2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	10,5
16 S				2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3P_2$	10,4
17 Cl				2	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	13,0
18 Ar				2	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	15,8
19 K	Конфигурация аргона			—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	4,3		
20 Ca				—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	6,1
21 Sc				1	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2D_{3/2}$	6,5
22 Ti				2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3F_2$	6,8
23 V				3	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4F_{3/2}$	6,7
24 Cr				5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$7S_3$	6,8
25 Mn				5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$6S_{5/2}$	7,4
26 Fe				6	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$5D_4$	7,9
27 Co				7	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4F_{9/2}$	7,9
28 Ni				8	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3F_4$	7,6
29 Cu				10	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	7,7
30 Zn				10	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	9,4
31 Ga				10	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1P_{1/2}$	6,0
32 Ge				10	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3P_0$	7,9
33 As				10	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	9,8
34 Se				10	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$3P_2$	9,8
35 Br				10	2	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	11,8
36 Kr				10	2	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	14,0

Элемент	K		L			M			N				O		Основной терм	Потенциал ионизации, В
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p				
37 Rb									—	—	1	—	$2S_{1/2}$	4,2		
38 Sr									—	—	2	—	$1S_0$	5,7		
39 I									1	—	2	—	$2D_{3/2}$	6,4		
40 Zr									2	—	2	—	$3F_2$	6,8		
41 Nb									4	—	1	—	$6D_{1/2}$	6,9		
42 Mo									5	—	1	—	$7S_3$	7,1		
43 Tc									5	—	2	—	$6S_{5/2}$	7,3		
44 Ru									7	—	1	—	$5F_5$	7,4		
45 Rh									8	—	1	—	$4F_{9/2}$	7,5		
46 Pd									10	—	—	—	$1S_0$	8,3		

ка 2s. Основная электронная конфигурация $1s^2 2s^2$, терм основного состояния $1S_0$.

У последующих шести элементов (В, С, N, О, F, Ne) происходит последовательное заполнение электронами подоболочки 2p. У неона полностью заполнены оболочки K (два электрона) и L (восемь электронов). Основная электронная конфигурация неона $1s^2 2s^2 2p^6$; отвечающий ей терм, как и у гелия, имеет вид $1S_0$. Подобие электронных оболочек гелия и неона объясняет схожесть специфических свойств инертных газов.

Заполненные оболочки естественно отождествить с периодом системы элементов Менделеева. В соответствии с такой интерпретацией каждый период начинается с появления одного электрона в s-состоянии (атом щелочного металла) и заканчивается заполнением очередного слоя (атом инертного газа).

Одиннадцатый электрон натрия в основном состоянии атома занимает низшее свободное 3s-состояние. Валентный электрон в этом состоянии определяет оптические и химические свойства натрия. Подобие в строении электронных оболочек объясняет схожесть свойств щелочных металлов лития и натрия.

Начиная с натрия последовательно заполняются подоболочки 3s и 3p. Такое нормальное заселение продолжается вплоть до аргона ($Z=18$), которому отвечают конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ и терм $1S_0$ инертного газа. Аргоном заканчивается третий период системы элементов.

При переходе к атому калия ($Z=19$), согласно (3.12.2), процесс заполнения электронами M-оболочки ($n=3$) временно прерывается, а в атомах калия и следующего за ним кальция валентные электроны занимают не 3d-состояние, а лежащее ниже состояние 4s.

Однако подоболочка 4p лежит выше, чем 3d, а поэтому после 4s энергетически выгодным оказывается заполнение состояний

$3d$ (см. (3.12.2)). Поэтому у скандия ($Z=21$) и следующих за ним элементов возобновляется нормальное заполнение оболочек M .

Любопытно отметить, что у хрома ($Z=24$) тенденция к заполнению подоболочки $3d$ выражена столь ярко, что один из $4s$ -электронов переходит в $3d$ -состояние.

На атоме меди ($Z=29$) заканчивается заполнение M -оболочки, и в дальнейшем идет заселение $4s$ - и $4p$ -состояний. Четвертый период системы элементов, начинающейся с калия, заканчивается криптоном ($Z=36$).

Нарушение нормального порядка заполнения состояний имеет место и у рубидия ($Z=37$), с которого начинается пятый период системы элементов. Его 37-й электрон попадает не в $4d$ -, а в $5s$ -состояние. У следующих за рубидием элементов идет своеобразная конкуренция между $4d$ - и $5s$ -состояниями.

На атоме палладия ($Z=46$) заполняется $4d$ -состояние. Заканчивается пятый период системы элементов инертным газом ксеноном ($Z=54$), у которого заполняется подоболочка $5p$.

Рассмотренные выше закономерности заполнения подоболочек позволяют понять периодическую повторяемость оптических и химических свойств атомов. Так, потенциал ионизации, зависящий от энергии связи валентного электрона в атоме, по мере заполнения оболочек хотя и не монотонно, но регулярно возрастает от атома щелочного металла (начало периода) до атома инертного газа (конец периода).

С точки зрения химических свойств наиболее важной характеристикой атома является его валентность. В химической связи участвуют только неспаренные электроны. Электроны, находящиеся в заполненных подоболочках и имеющие нулевой суммарный спин, в образовании химических связей не участвуют.

Таким образом, принцип Паули дает не только обоснование порядка расположения элементов в периодической системе, но позволяет понять оптические и химические свойства атомов.

§ 3.13. Распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака

Цель настоящего параграфа состоит в получении выражений для статистических законов распределения по одночастичным состояниям квантовых частиц большой системы, находящейся в равновесном состоянии.

Рассмотрим систему, состоящую из произвольного большого числа N тождественных частиц. Этими «частицами» могут быть электроны, протоны, атомы, ядра, фотоны и т. д. или образования из перечисленных частиц. Будем предполагать, что концентрация частиц в системе достаточно мала, чтобы с хорошей точностью взаимодействие между частицами считать слабым. Это допущение упростит рассмотрение свойств системы и позволяет

получить окончательные результаты в простой форме. Интересно то, что при всей своей очевидной идеализации подобная система оказывается хорошим приближением к реальным физическим задачам (в качестве примера можно сослаться на фотонный газ, образующий электромагнитное излучение в замкнутой полости, газ электронов проводимости в металлах и т. д.).

Система практически не взаимодействующих между собой частиц может быть охарактеризована совокупностью возможных состояний отдельных частиц и указанием их распределения по этим состояниям. Так, полная энергия системы равна сумме энергий отдельных частиц:

$$E = \sum_i N_i E_i, \quad (3.13.1)$$

где E_i — энергия одночастичного состояния, а N_i — число частиц в системе, занимающих состояние с этой энергией. В том случае, когда рассматриваемая система находится в состоянии термодинамического равновесия с термостатом, ее полная энергия E должна считаться постоянной величиной (мы отвлекаемся здесь от флуктуаций параметров системы).

В системе частиц с отличной от нуля массой мы сформулируем еще одно дополнительное условие постоянства полного числа частиц:

$$N = \sum_i N_i. \quad (3.13.2)$$

Сразу, однако, отметим, что условие сохранения полного числа частиц не имеет места для фотонного газа, заключенного в термостат, поскольку полное число фотонов здесь не фиксировано и может быть любым. При увеличении температуры термостата увеличивается энергия электромагнитного теплового излучения; достигается это за счет роста числа фотонов всех частот поля излучения. Аналогичным образом выглядит ситуация и для фононов (квантов поля тепловых колебаний кристаллической решетки; более подробно об этом см. в §4.3).

Имеется глубокое различие в характере статистических распределений у частиц, подчиняющихся законам классической и квантовой механики. Вывод классического закона распределения (закона Максвелла — Больцмана) основан на допущении о том, что в системе из одинаковых частиц все частицы отличимы друг от друга, так что их всегда можно хотя бы в принципе пронумеровать. Как мы уже знаем из § 3.11, в квантовой механике имеет место принцип тождественности одинаковых частиц, в соответствии с которым следует вообще отказаться от нумерации частиц.

Этот процесс приводит к необходимости использовать для описания системы тождественных частиц симметричные или антисимметричные относительно перестановки частиц волновые

функции в зависимости от типа частиц. Поскольку все частицы относятся к одному из двух классов, в квантовой статистике возникают два принципиально различных распределения: распределение Бозе — Эйнштейна для бозонов и распределение Ферми — Дирака для фермионов.

Основной особенностью фермионов является то, что системы из этих частиц могут находиться лишь в таких состояниях, которые удовлетворяют принципу Паули. Дадим несколько иную, чем в § 3.11, формулировку этого принципа, сказав, что *если в системе одинаковых фермионов в определенном состоянии, заданном полным набором квантовых чисел p , уже находится N_p частиц, то вероятность появления в этом состоянии еще одной частицы* (например, за счет добавления к системе) *должна быть уменьшена в меру фактора $(1 - N_p)$ по сравнению с той вероятностью, которая была бы в отсутствие квантово-механического принципа тождественности частиц.*

Заметим, что эта формулировка принципа Паули эквивалентна утверждению, сделанному в § 3.11. Действительно, если $N_p = 0$, указанный фактор равен $(1 - 0) = 1$, так что нет никакого ограничения на вероятность появления первого фермиона в первоначально не занятом состоянии. В случае же $N_p = 1$ этот фактор равен $(1 - 1) = 0$ и строго запрещает появление второго фермиона в уже занятом состоянии. Заметим, что фактор $(1 - N_p)$ автоматически ограничивает число частиц в любом одночастичном состоянии значениями $N_p = 0$ и $N_p = 1$.

Покажем теперь, что в случае бозонов имеет место принципиально иная ситуация, а именно: существование в квантовом состоянии некоторого числа этих частиц увеличивает вероятность появления в этом состоянии еще одной дополнительной частицы. Для этого рассмотрим симметричную ортонормированную волновую функцию системы из двух тождественных бозонов, находящихся в одинаковом состоянии, так что $p_1 = p_2 = p$ (см. (3.11.5)):

$$\Psi_S = (1/\sqrt{2}) [\psi_p(\zeta_1)\psi_p(\zeta_2) + \psi_p(\zeta_2)\psi_p(\zeta_1)] = \sqrt{2}\psi_p(\zeta_1)\psi_p(\zeta_2). \quad (3.13.3)$$

Плотность вероятности обнаружить обе частицы в состоянии p составляет

$$|\Psi_S|^2 = 2\psi_p^*(\zeta_1)\psi_p^*(\zeta_2)\psi_p(\zeta_1)\psi_p(\zeta_2) = 2|\psi_p(\zeta_1)|^2|\psi_p(\zeta_2)|^2. \quad (3.13.4)$$

Поставим вопрос о том, как выглядели бы ортонормированная волновая функция системы и соответствующая ей плотность вероятности, если бы мы не принимали во внимание принципа тождественности частиц. Очевидно, что для указанного состояния системы с двумя частицами в состоянии p в этом случае вместо (3.13.3) мы имели бы ортонормированную функцию

$$\Psi = \psi_p(\zeta_1)\psi_p(\zeta_2) \quad (3.13.5)$$

с плотностью вероятности такого состояния

$$|\Psi|^2 = \psi_p^*(\zeta_1)\psi_p^*(\zeta_2)\psi_p(\zeta_1)\psi_p(\zeta_2) = |\psi_p(\zeta_1)|^2 |\psi_p(\zeta_2)|^2. \quad (3.13.6)$$

Сравнение (3.13.4) и (3.13.6) показывает, что плотность вероятности состояния системы, в котором оба бозона оказываются в одинаковом квантовом состоянии p , равная $|\Psi_s|^2$, в два раза превосходит плотность вероятности $|\Psi|^2$ физически того же состояния, но полученного с помощью несимметризованной функции.

Найденный результат сформулируем следующим образом: *вероятность состояния системы, в котором два бозона оказываются в одинаковом одночастичном состоянии, в два раза больше вероятности реализации этого же состояния для системы из двух частиц, описываемой несимметризованной функцией.*

В дальнейшем частицы, составляющие систему, состояния которой описываются не симметризованными подходящим образом функциями, мы будем условно называть *классическими*. Таким образом, мы показали, что если в каком-то состоянии изначально присутствует один бозон, его существование увеличивает в два раза вероятность появления («рождения») второго добавочного бозона в этом же состоянии по сравнению со случаем классических частиц, для которых эта вероятность не зависит от степени занятости состояний. Отсюда следует, что в отличие от фермионов бозоны имеют тенденцию к ассоциации и с наибольшей вероятностью при добавлении к системе (или рождении в ней) они накапливаются в состоянии с наибольшей населенностью.

Очевидным образом, вероятность того, что N тождественных бозонов находится в одинаковом квантовом состоянии, превосходит в $N!$ раз вероятность реализации такого же состояния в случае N классических частиц.

Допустим, что некоторое одночастичное состояние в системе тождественных бозонов первоначально не занято частицами. Поставим вопрос о том, какова вероятность появления в этом состоянии N частиц, в результате, например, воздействия термостата. Пусть P_1 дает вероятность появления первого бозона в рассматриваемом состоянии. Если бы отмеченный выше эффект усиления отсутствовал (система классических частиц), вероятность появления N бозонов в этом состоянии в соответствии с известной теоремой теории вероятности о произведении вероятностей независимых событий оказалась бы равной

$$P_N = P_1 P_1 \dots = (P_1)^N.$$

На самом деле вероятность состояния системы с N бозонами в определенном одночастичном состоянии

$$P_N^{(боз)} = N! P_N = N! (P_1)^N.$$

Соответственно действительная вероятность того, что $(N+1)$ бозонов собраны в одинаковом состоянии,

$$P_{N+1}^{(боз)} = (N+1)! (P_1)^{N+1}.$$

Так как $(N+1)! = (N+1)N!$, то

$$P_{N+1}^{(боз)} = (N+1)N! (P_1)^N P_1 = (1+N)P_1 P_N^{(боз)}. \quad (3.13.7)$$

Из (3.13.7) следует важный вывод о том, что *вероятность появления по той или иной причине бозона в квантовом состоянии, уже содержащем N бозонов, больше в меру фактора $(1+N)$ той вероятности P_1 , которая имела бы место, если бы не существовало квантового принципа тождественности частиц.*

Обратимся теперь к выводу статистических распределений в идеальном газе квантовых частиц с учетом принципа тождественности. Эти распределения могут быть получены из общих положений термодинамической статистики без каких-либо предположений о кинетике процессов, происходящих в системе. Мы используем более наглядный вывод, в основе которого лежит гипотеза о столкновениях частиц, приводящих их к перераспределению по состояниям.

В классической статистике предполагается, что среднее число переходов в единичное время в системе частиц в результате их столкновений из некоторого начального состояния (n, m) (энергии частиц E_n и E_m) в конечное (n', m') (энергии частиц $E_{n'}$ и $E_{m'}$) пропорционально среднему числу частиц (*населенности состояний*) в начальном состоянии:

$$P_{n'm', nm}^{(кл.)} = R_{n'm', nm} \langle N_n \rangle \langle N_m \rangle, \quad (3.13.8)$$

где $\langle N_n \rangle$ и $\langle N_m \rangle$ — населенности начального состояния n, m *; $R_{n'm', nm}$ — средняя скорость перехода $(n, m) \rightarrow (n', m')$, отнесенная к одной паре частиц, т. е. вероятность перехода для пары частиц из состояния (n, m) в состояние (n', m') в единичное время.

В случае квантовых частиц, как установлено выше, среднее число переходов в единичное время зависит не только от числа частиц в исходном состоянии, но и от степени населенности конечного состояния. Эта зависимость, вытекающая из принципа тождественности частиц и необходимости в связи с этим работать с симметризованными соответствующим образом волновыми функциями системы, не имеет места в классической механике.

Если предположить, что механизм взаимодействия между частицами неизменен, то вместо (3.13.8) в соответствии с

* В последующих формулах для облегчения записи мы опустим угловые скобки у обозначения средних величин. Поскольку в тексте речь пойдет только о средних величинах, это не должно привести к недоразумению. В конечных выражениях мы вернемся к стандартному обозначению средних.

(3.13.7) имеем для среднего числа переходов в системе тождественных бозонов

$$P_{n'm', nm}^{(боз)} = R_{n'm', nm} N_n N_m (1 + N_{n'}) (1 + N_{m'}). \quad (3.13.9)$$

Аналогично, для системы тождественных фермионов

$$P_{n'm', nm}^{(фер)} = R_{n'm', nm} N_n N_m (1 - N_{n'}) (1 - N_{m'}). \quad (3.13.10)$$

В этой формуле в явном виде представлен принцип Паули: если одно из конечных одночастичных состояний занято ($N_{n'} = 1$ или $N_{m'} = 1$), то перехода не может быть.

Вместо двух выражений (3.13.9) и (3.13.10) запишем одно:

$$P_{n'm', nm} = R_{n'm', nm} N_n N_m (1 \pm N_{n'}) (1 \pm N_{m'}), \quad (3.13.11)$$

где знак «+» относится к бозонам, а «-» — к фермионам.

В состоянии термодинамического равновесия системы полные средние числа прямых переходов $(n, m) \rightarrow (n', m')$ и обратных $(n', m') \rightarrow (n, m)$ равны (это условие достаточно очевидно лишь в том случае, когда в системе нет иных состояний, кроме начального (n, m) и конечного (n', m')):

$$N_n N_m (1 \pm N_{n'}) (1 \pm N_{m'}) = N_{n'} N_{m'} (1 \pm N_n) (1 \pm N_m). \quad (3.13.12)$$

В случае энергетического спектра с большим, чем два, числом состояний, между которыми возможны переходы, соотношение (3.13.12) не имеет столь наглядного смысла и может быть принято в качестве постулата, получившего название **принципа детального равновесия**. Этот принцип допускает теоретическое обоснование, однако мы примем его без доказательства в качестве постулата.

В состоянии термодинамического равновесия населенность N_n одночастичного состояния является функцией только энергии E_n этого состояния: $N_n = N_n(E_n)$. На основании закона сохранения энергии при столкновении частиц получим очевидное равенство:

$$E_n + E_m = E_{n'} + E_{m'}. \quad (3.13.13)$$

Из условия (3.13.12) получим, что

$$\frac{N_n}{1 \pm N_n} \frac{N_m}{1 \pm N_m} = \frac{N_{n'}}{1 \pm N_{n'}} \frac{N_{m'}}{1 \pm N_{m'}} = C, \quad (3.13.14)$$

где C — некоторая величина, которая может зависеть только от суммарной энергии начального состояния $E_n + E_m$ или от равной ей энергии конечного состояния $E_{n'} + E_{m'}$. Отсюда следует, что

$$\frac{N_n}{1 \pm N_n} \frac{N_m}{1 \pm N_m} = C (E_n + E_m). \quad (3.13.15)$$

Введем обозначение $N_n/(1 \pm N_n) = f(E_n)$ (здесь мы используем тот факт, что N_n зависит только от E_n) и представим равенство (3.13.15) в виде

$$f(E_n) f(E_m) = C(E_n \mp E_m). \quad (3.13.16)$$

Продифференцируем (3.13.16) сначала по E_n , а затем по E_m . В итоге получим два выражения: $f'(E_n)f(E_m) = C'$ и $f(E_n)f'(E_m) = C'$, где штрихами обозначены производные по соответствующим аргументам. Приравняв левые части выражений, получим

$$f'(E_n)/f(E_n) = f'(E_m)/f(E_m) = -1/\Theta, \quad (3.13.17)$$

где Θ — некоторая постоянная, уже не зависящая от энергий состояний.

Проинтегрировав равенство (3.13.17), например, по E_n , получим

$$f(E_n) = e^{-E_n/\Theta + \alpha}, \quad (3.13.18)$$

где α — постоянная интегрирования.

Отсюда для среднего числа частиц в состоянии с энергией E_n получим

$$\langle N_n \rangle \equiv \langle N(E_n) \rangle = 1/(e^{E_n/\Theta - \alpha} \mp 1), \quad (3.13.19)$$

где знак « $-$ » применим к бозонам, а « $+$ » — к фермионам.

Очевидно, что полученный результат справедлив не только для состояния с энергией E_n , но и дает в общем случае среднее число частиц, занимающих квантовое состояние с энергией E :

$$\langle N(E) \rangle = 1/(e^{E/\Theta - \alpha} \mp 1). \quad (3.13.20)$$

При большой энергии частиц ($E \rightarrow \infty$) квантовость в поведении частиц становится несущественной и статистический закон распределения (3.13.20) должен совпадать с классическим законом Больцмана:

$$\langle N(E) \rangle_{(кл)} = A e^{-E/(kT)}, \quad (3.13.21)$$

где k — постоянная Больцмана, а T — равновесная температура системы.

Перейдя в (3.13.20) к пределу $E \rightarrow \infty$ и сравнивая получаемый при этом результат с (3.13.21), найдем, что $\Theta = kT$. Таким образом, окончательно

$$\langle N(E) \rangle = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(kT)} \mp 1}, \quad (3.13.22)$$

где $\mu = \alpha/(kT)$ — так называемый *химический потенциал* системы.

Используемый выше предельный переход $\langle N(E) \rangle \rightarrow \langle N(E) \rangle_{кл}$ при $E \rightarrow \infty$ имеет ясную физическую интерпретацию. Отсутствие

какого-либо различия между распределениями для квантовых и классических частиц имеет место по той причине, что среднее число частиц в состоянии с большой энергией E оценивается неравенством

$$\langle N(E) \rangle \approx e^{-(E-\mu)/(kT)} \ll 1. \quad (3.13.23)$$

Это условие означает: населенности состояний настолько малы, что в каждом из них в среднем находится гораздо меньше одной частицы. При этом, разумеется, возможность или запрет занимать состояние несколькими частицами не играют никакой роли, поскольку вероятность попадания даже одной из них в это состояние пренебрежимо мала. Нетрудно видеть, что при выполнении условия (3.13.23) формулы (3.13.9) и (3.13.10) переходят в классическое выражение (3.13.8).

Известно, что постоянная $A = \exp[\mu/(kT)]$, используемая в классическом законе Больцмана (3.13.21), определяется из условия нормировки функции распределения. Поэтому предельный переход выражения (3.13.20) к классическому пределу наводит нас на физические соображения, с помощью которых может быть найден фигурирующий в (3.13.22) химический потенциал μ . Этот параметр определяется из условия равенства суммарного числа частиц во всех состояниях полному числу частиц N в системе (см. (3.13.2)).

Поскольку по смыслу вывода формула (3.13.22) применима к газу с дискретным одночастичным спектром, условие записывается в виде

$$\sum_i \langle N(E_i) \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{(E_i-\mu)/(kT)} \mp 1} = N, \quad (3.13.24)$$

где суммирование производится по всем разрешенным значениям энергии E_i частицы. Равенство (3.13.24) в неявном виде определяет химический потенциал μ как функцию N и T .

Используя (3.13.22), выпишем в явном виде выражения для статистических распределений бозе- и ферми-частиц. Закон распределения

$$\langle N(E) \rangle_{(\text{боз})} = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(kT)} - 1} \quad (3.13.25)$$

называют **распределением Бозе — Эйнштейна**, а совокупность квантовых частиц, подчиняющихся этому закону, — *газом Бозе — Эйнштейна*. Аналогично, закон

$$\langle N(E) \rangle_{(\text{фер})} = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(kT)} + 1} \quad (3.13.26)$$

называют **распределением Ферми — Дирака**, а совокупность частиц, описываемую этим законом, — *газом Ферми — Дирака*.

О возможных значениях μ для различных распределений можно привести некоторые общие соображения. Для классиче-

ского распределения Больцмана условие $\langle N(E) \rangle_{\text{кл}} \ll 1$ имеет место при любых энергиях начиная со значения $E=0$. Поэтому для него химический потенциал — существенно отрицательная величина: $\mu < 0$.

Значение μ в распределении Бозе — Эйнштейна (3.13.25) также не может быть положительным, так как в противном случае при $E < \mu$ среднее число бозонов $\langle N(E) \rangle_{(\text{боз})}$ в состоянии с такой энергией E оказалось бы отрицательным, что лишено физического смысла. Таким образом, $\mu \leq 0$.

Для систем с нефиксированным числом частиц (фотонный или фононный газ) условие (3.13.2), а вместе с ним и равенство (3.13.24) не имеют места. Поэтому для таких систем полагают $\mu=0$ и распределение Бозе — Эйнштейна имеет вид

$$\langle N(E) \rangle_{(\text{боз})} = \frac{1}{e^{E/(kT)} - 1} \quad (3.13.27)$$

(сравните с формулой (4.3.5)).

Наконец, для фермионов μ может быть как положительной, так и отрицательной величиной в зависимости от физических свойств и состояния системы.

В заключение получим выражение для квантовых законов статистического распределения в случае газа, помещенного в конечный, но очень большой объем V . В этих условиях одночастичный энергетический спектр имеет квазинепрерывный характер, в связи с чем законы распределения получают иную форму записи. Введем по формуле

$$d\nu(E) = V g(E) dE \quad (3.13.28)$$

число состояний с энергией, заключенной в интервале от E до $E+dE$ (объем газа удобно выделить множителем в $d\nu(E)$). Формула (3.13.22) дает населенность отдельного, или, как говорят, *парциального* состояния, поэтому, суммируя (3.13.22) по всем состояниям в указанном интервале энергий, получим среднее число $dN(E)$ частиц в газе с энергией от E до $E+dE$:

$$dN(E) = \langle N(E) \rangle d\nu(E) = \frac{V g(E) dE}{e^{(E-\mu)/(kT)} \mp 1}. \quad (3.13.29)$$

Поделив обе части (3.13.29) на V , получим закон распределения частиц по энергии для единичного объема газа:

$$dn(E) = \frac{dN(E)}{V} = \frac{g(E) dE}{e^{(E-\mu)/(kT)} \mp 1}. \quad (3.13.30)$$

Вместо суммы (3.13.24) условие нормировки функции (3.13.30) имеет вид

$$\int_0^{\infty} \frac{g(E) dE}{e^{(E-\mu)/(kT)} \mp 1} = n, \quad (3.13.31)$$

где $n=N/V$ — концентрация частиц в газе. Равенство (3.13.31) используют для определения значения параметра μ , которое зависит от конкретного закона для плотности энергетических состояний $g(E)$.

Для фермионов часто используют несколько иную, вероятностную интерпретацию закона распределения (3.13.26), который записывают в виде

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(kT)} + 1}, \quad (3.13.32)$$

где функция $f(E)$ дает вероятность того, что в состоянии теплового равновесия идеального газа фермионов при температуре T состояние с энергией E занято частицей. Такая интерпретация делает совершенно ясным смысл формулы (3.13.29) для среднего числа $dN(E)$ частиц в газе, имеющих энергию в интервале от E до $E+dE$. Действительно, это число равно произведению числа состояний в указанном интервале энергий $dv(E)$ на вероятность заполнения $f(E)$ парциального состояния с энергией E : $dN(E) = f(E) dv(E)$. Очевидно, что $f(E) \leq 1$.

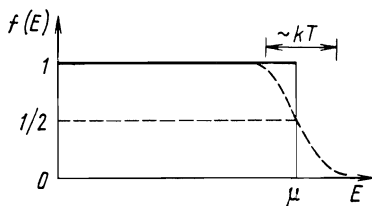


Рис. 3.20

На рис. 3.20 приведены графики функций $f(E)$ при $T=0$ (сплошная кривая) и при некоторой конечной, но малой температуре T (штриховая кривая).

При $T=0$ функция $f(E)$ равна единице для всех $E < \mu$ и нулю для $E > \mu$. Полученный результат означает, что при $T=0$ с вероятностью, равной единице, все одночастичные состояния с энергией, меньшей значения химического потенциала $\mu(T=0)$, заняты, а все состояния с энергией, превышающей $\mu(T=0)$, свободны.

Значение химического потенциала $\mu(T=0)$ есть максимальная энергия частицы в газе Ферми — Дирака при $T=0$.

Независимо от температуры при $E=\mu$ функция $f(E)=1/2$. Это означает, что значение химического потенциала μ совпадает с энергией энергетического уровня, вероятность заполнения которого равна половине.

При $T \neq 0$ за счет подвода энергии к системе со стороны термостата происходит переход фермионов от занятых к свободным состояниям. Это перераспределение частиц «размазывает» ступенчатую функцию $f(E)$ (сплошная кривая) вблизи μ на область шириной порядка kT .

При энергиях $(E-\mu) \gg kT$ (область «хвоста» штриховой кривой) распределение (3.13.32) примет вид

$$f(E) \approx e^{-(E-\mu)/(kT)} = \text{const } e^{-E/(kT)}.$$

Получен естественный результат, поскольку в предельном случае больших энергий фермионы ведут себя, как классические частицы.

Физические свойства газа фермионов существенно зависят от соотношения между температурой T системы и значением химического потенциала. Различают два предельных случая:

1) $kT \ll \mu$ (случай низких температур). При выполнении этого неравенства газ называют *вырожденным* и в его поведении существенна квантовость. Функция распределения $f(E)$ для такого газа практически совпадает со сплошной кривой на рис. 3.19.

2) $kT \gg \mu$ (случай высоких температур). В этом случае газ называют *невырожденным*. Нетрудно видеть, что невырожденный газ фермионов — газ, подчиняющийся классической статистике.

§ 3.14. Спонтанное и вынужденное излучения

В 1916 г. А. Эйнштейн теоретически показал, что состояние термодинамического равновесия между веществом и электромагнитным излучением можно объяснить, постулируя определенные процессы, возникающие при взаимодействии излучения с веществом.

Рассуждения Эйнштейна носили полуклассический характер и предполагали следующие свойства излучения и вещества: частотный спектр равновесного излучения описывается формулой Планка (тепловое излучение абсолютно черного тела), распределение атомов вещества по энергетическим уровням подчиняется закону Больцмана.

Воспользуемся термодинамическим подходом к анализу процессов взаимодействия электромагнитного излучения с атомами вещества. Предположим для простоты, что атом может находиться в двух состояниях: n и m (соответствующие значения энергии E_n и E_m , причем $E_n > E_m$). Обозначим N_n и N_m числа атомов в системе соответственно в верхнем n и нижнем m состояниях (ниже мы будем пользоваться термином населенности состояний). Допустим, что вещество находится в поле равновесного излучения со спектральной объемной плотностью u_ω .

При взаимодействии излучения с веществом следует рассматривать три вида радиационных переходов атомов из одного энергетического состояния в другое:

1. Атом, первоначально находившийся в верхнем состоянии n , может оказаться в нижнем m за счет *спонтанного* (*самопроизвольного*) перехода с излучением фотона с частотой

$$\omega = (E_n - E_m) / \hbar.$$

Объяснение механизма спонтанных переходов по существу выходит за пределы нерелятивистской квантовой механики и да-

ется в рамках квантовой электродинамики. В нерелятивистской теории эти переходы просто постулируют, а физической причиной спонтанных переходов принято считать флуктуации в квантовых системах.

Поведение атома при спонтанном переходе не зависит от интенсивности поля излучения, а определяется только внутренними свойствами соответствующих состояний. Очевидно, что элементарная вероятность спонтанного перехода атома $dP_{nm}^{(cn)}$ пропорциональна времени наблюдения dt , так что

$$dP_{nm}^{(cn)} = A_{nm} dt, \quad (3.14.1)$$

где A_{nm} — вероятность спонтанного перехода атома, отнесенная к единице времени.

Излучение, сопровождающее спонтанный переход, называют *спонтанным*. При таких переходах отдельные атомы излучают независимо друг от друга, а отдельные акты излучения никак не связаны между собой. Поэтому фаза, поляризация и направление испускаемых электромагнитных волн могут быть совершенно произвольными. По отношению к внешнему полю такое излучение некогерентно и образует шумовой фон.

2. Атом, находящийся в верхнем состоянии n , может перейти в нижнее m с излучением фотона частоты $\omega = (E_n - E_m)/\hbar$ под воздействием внешнего поля этой же частоты. Такой переход называют *индуцированным* (или *вынужденным*).

Излучение, возникающее в результате такого перехода, называют *индуцированным* (или *вынужденным*). Индуцированное излучение обладает рядом важных свойств, связанных с тем, что вторичный фотон, испускаемый атомом, тождествен первичному фотону, стимулирующему переход. Вследствие этого при вынужденных переходах частота, направление распространения, поляризация индуцированного излучения в точности совпадают с частотой, направлением и поляризацией внешнего электромагнитного поля, вызывающего это излучение. Фазы стимулирующих и индуцированных фотонов также жестко связаны между собой. Отсюда следует, что *индуцированное излучение всегда когерентно с внешней электромагнитной волной*. Эта особенность индуцированного излучения лежит в основе действия усилителей и генераторов света, называемых *лазерами* (см. следующий параграф).

Физически очевидно, что характеристики вынужденного перехода должны быть связаны с состоянием внешнего поля, так что элементарная вероятность вынужденного перехода $n \rightarrow m$ атома за время dt $dP_{nm}^{(n)}$ пропорциональна плотности энергии u_ω поля, приходящейся на частоту ω , соответствующую данному переходу:

$$dP_{nm}^{(n)} = B_{nm} u_\omega dt, \quad (3.14.2)$$

где B_{nm} — вероятность индуцированного перехода атома, отнесенная к единичному времени и к единичной плотности электромагнитного поля.

3. Атом в нижнем состоянии m может перейти в верхнее n поглощением энергии внешнего поля. Как и в случае процесса 2, этот переход носит резонансный характер, поскольку атом поглощает фотон с частотой ω , совпадающей с частотой перехода $(E_n - E_m)/\hbar$.

Элементарная вероятность индуцированного перехода $m \rightarrow n$ за время dt может быть записана в виде

$$dP_{mn}^{(s)} = B_{mn} u_\omega dt. \quad (3.14.3)$$

Величины A_{nm} , B_{nm} и B_{mn} , зависящие только от свойств комбинирующих атомных состояний, называют *коэффициентами Эйнштейна*.

Располагая выражениями для вероятностей переходов, можно сформулировать уравнения баланса для изменения населенностей уровней. Количество атомов на верхнем уровне n уменьшается за счет спонтанных и индуцированных переходов на нижний уровень m . В то же время это количество увеличивается за счет обратных индуцированных переходов с m на n . В результате приращение населенности верхнего уровня за время dt составляет

$$dN_n = -(A_{nm} + B_{nm} u_\omega) N_n dt + B_{mn} u_\omega N_m dt. \quad (3.14.4)$$

Совершенно аналогичные рассуждения устанавливают подобное выражение и для приращения за время dt населенности нижнего уровня:

$$dN_m = -B_{mn} u_\omega N_m dt + (A_{nm} + B_{nm} u_\omega) N_n dt. \quad (3.14.5)$$

Теперь, следуя Эйнштейну, проанализируем следствия, к которым приводит нас установившееся термодинамическое равновесие между излучением и веществом. В таком состоянии системы населенности уровней постоянны, т. е. $dN_n/dt = 0$ и $dN_m/dt = 0$, а следовательно,

$$(A_{nm} + B_{nm} u_\omega) N_n = B_{mn} u_\omega N_m. \quad (3.14.6)$$

Для отношения населенностей из (3.14.6) вытекает соотношение

$$N_n/N_m = B_{mn} u_\omega / (A_{nm} + B_{nm} u_\omega). \quad (3.14.7)$$

С другой стороны, это отношение при термодинамическом равновесии определяется распределением Больцмана, согласно которому в системе из N атомов при температуре T энергию E_n имеют

$$N_n = \left(N / \sum \right) g_n \exp[-E_n/(kT)] \quad (3.14.8)$$

атомов; здесь $\sum = \sum_n g_n \exp[-E_n/(kT)]$ — так называемая *статистическая сумма*, вводимая для нормировки распределения, а g_n — *статистический вес* (кратность вырождения) уровня с энергией E_n .

Используя выражения (3.14.8), для отношения населенностей получим

$$N_n/N_m = (g_n/g_m) e^{-(E_n - E_m)/(kT)}. \quad (3.14.9)$$

Подставив отношение (3.14.9) в (3.14.7), найдем выражение для спектральной плотности энергии поля

$$u_\omega = A_{nm} / [(g_m/g_n) B_{mn} e^{\hbar\omega/(kT)} - B_{nm}] \quad (3.14.10)$$

(в (3.14.10) использовано условие $\hbar\omega = E_n - E_m$).

Известно, что в состоянии термодинамического равновесия распределение энергии излучения по частотам дается формулой Планка:

$$u_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \quad (3.14.11)$$

(множитель $\omega^2/(\pi^2 c^3)$ в (3.14.11) дает число стоячих волн (эквивалентных гармонических осцилляторов) в единичном объеме поля, приходящихся на единичный интервал частот; $\hbar\omega / \{ \exp[\hbar\omega / (kT)] - 1 \}$ — средняя энергия осциллятора с частотой ω ; сравните с подынтегральным выражением формулы (4.4.5)).

Сопоставление выражений (3.14.10) и (3.14.11) позволит установить связь между коэффициентами Эйнштейна. При неограниченном увеличении температуры системы ($T \rightarrow \infty$) спектральная плотность излучения u_ω неограниченно возрастает. Приравнявая знаменатель (3.14.10) нулю, получим первое соотношение между коэффициентами B_{mn} и B_{nm} :

$$g_m B_{mn} = g_n B_{nm}. \quad (3.14.12)$$

В случае невырожденных уровней ($g_n = g_m = 1$) имеем $B_{mn} = B_{nm}$. Физическое содержание установленных равенств достаточно очевидно: *вероятности индуцированных переходов, сопровождающихся излучением или поглощением света, одинаковы.*

С учетом (3.14.12) из (3.14.10) получим, что

$$u_\omega = \frac{A_{nm}}{B_{nm}} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1}. \quad (3.14.13)$$

Отсюда сравнение с (3.14.11) приводит ко второму соотношению между коэффициентами

$$A_{nm}/B_{nm} = \hbar\omega^3/(\pi^2 c^3). \quad (3.14.14)$$

Отметим, что задание в явном виде волновых функций состояний n и m , между которыми рассматриваются переходы, поз-

воляет с помощью квантово-механических методов рассчитать значения коэффициентов A_{nm} и B_{nm} . При этом, разумеется, значения коэффициентов оказываются разными для разных атомов и различных комбинирующих пар состояний. Однако установленные между ними соотношения (3.14.12) и (3.14.14) носят общий характер и не зависят ни от выбора вещества, ни от рассматриваемой пары состояний.

§ 3.15. Элементы физики лазеров

В 1939 г. советский физик В. А. Фабрикант впервые отметил возможность получения сред, в которых электромагнитное излучение может усиливаться за счет индуцированного излучения. Последующие его работы в этом направлении появились в послевоенные годы. К сожалению, они не привлекли к себе внимания физиков и не оказали влияния на развитие квантовой электроники.

Активное обращение к проблеме генерации и усиления света датируется началом 50-х годов. Здесь в первую очередь следует отметить классические работы советских физиков А. М. Прохорова и Н. Г. Басова (1954—1956), а также американских ученых Ч. Таунса, Дж. Гордона и Дж. Вебера (1953—1955).

Первый мазер на аммиаке, работающий в диапазоне сантиметровых волн, был создан в 1954 г. в США Гордоном, Цайгером и Таунсом, а несколько позже подобный мазер был запущен в СССР группой Прохорова и Басова. Слово «мазер» происходит от первых букв английского названия «Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation» (усиление микроволн посредством вынужденного излучения).

В 1964 г. Басову, Прохорову и Таунсу за эти пионерские работы была присуждена Нобелевская премия.

В 1958 г. появилась теоретическая работа А. Шавлова* и Ч. Таунса, в которой обсуждалась возможность создания устройства, действующего подобно мазеру, но уже в диапазоне инфракрасного или оптического света.

В 1960 г. американским физиком Т. Мейманом было создано такое устройство, работающее в оптическом диапазоне, — рубиновый лазер. Слово «лазер» также происходит от первых букв английских слов «Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation» (усиление света методом вынужденного излучения). Часто в литературе лазеры называют *оптическими квантовыми генераторами* (сокращенно ОКГ).

В 1961 г. группой А. Джавана (США) был создан первый *газовый лазер*, работающий на смеси нейтральных атомов гелия и неона.

* В 1981 г. Шавлов удостоен Нобелевской премии за вклад в развитие лазерной спектроскопии.

В 1962—1963 гг. были созданы первые полупроводниковые лазеры. В 1966 г. были запущены первые лазеры на сложных органических соединениях, называемых *красителями*.

В 1964—1969 гг. появились сообщения об *ионных лазерах*, работающих на парах металлов. В настоящее время список лазерных материалов практически неограничен и насчитывает много десятков твердых, жидких и газообразных веществ.

Наконец, с начала 70-х годов начались активные теоретические и экспериментальные работы по созданию так называемых *лазеров на свободных электронах*, принцип действия которых основан на взаимодействии пучка релятивистских электронов со стационарным пространственно-периодическим полем (магнитным или электрическим) (США, СССР, Италия).

Проходящая через вещество монохроматическая электромагнитная волна с частотой ω , совпадающей с одной из частот атомного перехода $(E_n - E_m)/\hbar$, резонансным образом стимулирует в атомах вещества два процесса: 1) индуцированный переход $m \rightarrow n$ с поглощением энергии волны; 2) индуцированный переход $n \rightarrow m$ с излучением энергии.

Результирующее изменение интенсивности волны по мере ее распространения в среде определяется тем, какой из процессов превалирует. Как правило, уже при небольших спектральных плотностях поля мощность индуцированного излучения значительно превосходит мощность спонтанного, поэтому для простоты последующих рассуждений спонтанные переходы учитывать не будем вообще.

Поставим вопрос о том, возможен ли эффект усиления проходящей через среду волны. В случае термодинамического равновесия вещества, находящегося при температуре T , распределение атомов по энергетическим уровням дается законом Больцмана (3.14.8). Из этой формулы следует, что при прочих равных условиях с увеличением энергии уровня его населенность экспоненциально падает. Поскольку число прямых и обратных переходов в системе между рассматриваемой парой уровней пропорционально населенности исходных состояний, поглощение энергии волны в равновесной системе преобладает над излучением.

Следовательно, необходимым (но не достаточным) условием усиления волны служит неравенство $dN_n < 0$, или в соответствии с выражением (3.14.4)

$$-B_{nm}u_\omega N_n dt + B_{mn}u_\omega N_m dt < 0.$$

Сокращая на $u_\omega dt$ и учитывая связь коэффициентов B_{nm} и B_{mn} (3.14.12), получим отсюда условие усиления волны

$$N_n/g_n > N_m/g_m. \quad (3.15.1)$$

В случае невырожденных уровней ($g_n = g_m = 1$) это условие приобретет совершенно прозрачный физический смысл

$$N_n > N_m, \quad (3.15.2)$$

в соответствии с которым для усиления проходящей сквозь среду волны необходимо обратить населенность уровней, т. е. сделать так, чтобы на энергетическом уровне с большей энергией E_n находилось больше атомов, чем на уровне с меньшей энергией E_m .

Условие (3.15.1) или (3.15.2) называют *инверсной населенностью*. Очевидно, что среда, в которой создана инверсная населенность уровней, представляет собой существенно неравновесную систему атомов. Если формально применить к ней распределение Больцмана (3.14.8), то из условия $N_n > N_m$ мы получим для T отрицательное значение. По этой причине состояния с инверсной населенностью часто называют в литературе состояниями с *отрицательной температурой*.

Среду, в которой осуществлена инверсная населенность атомных уровней, называют *активной*.

Известно, что при прохождении света сквозь обычную поглощающую среду его интенсивность убывает по закону $I(z) = I_0 \exp(-\kappa z)$, где I_0 — начальная интенсивность света на входе в среду ($z=0$), κ — положительная постоянная, зависящая от свойств среды и называемая *коэффициентом поглощения*. В общем случае оптически неоднородной среды закон, сформулированный выше, остается в силе, но теперь интенсивность света падает как за счет поглощения, так и за счет рассеяния на неоднородностях.

Пусть теперь электромагнитная волна распространяется в активной среде вдоль оси Oz ; интенсивность волны в точке с координатой z равна $I(z)$. Приращение интенсивности волны на участке dz описывается уравнением

$$dI = GI(z)dz, \quad (3.15.3)$$

где не зависящий (в так называемом линейном режиме) от I коэффициент G называют *коэффициентом усиления* среды. Как нетрудно видеть из определения (3.15.3), G имеет размерность, обратную длине.

Коэффициент усиления принято выражать через степень инверсности среды и так называемые *поперечные сечения* индуцированных переходов: $\sigma_{mn}(\omega)$ — сечение индуцированного поглощения и $\sigma_{nm}(\omega)$ — сечение индуцированного излучения на частоте ω . Сечение соответствующего перехода (величина, имеющая размерность квадрата длины) определяется как отношение мощности излучения (или поглощения) атома к интенсивности I падающей волны. Например, $\sigma_{nm}(\omega) = (dP_{nm}^{(s)}/dt) \hbar\omega/I$.

Коэффициент усиления выражается через введенные величины следующим образом:

$$G = \sigma_{nm}(\omega) \left(N_n - \frac{g_n}{g_m} N_m \right) / V, \quad (3.15.4)$$

где V — объем активной среды.

Если учесть как усилительные свойства активной среды, так и происходящие в ней потери, интенсивность распространяющейся в ней волны описывается формулой

$$I(z) = I_0 \exp[(G - G_n)z], \quad (3.15.5)$$

где G_n — так называемый коэффициент потерь.

Необходимым и достаточным условием, при котором активная среда является усилителем электромагнитного излучения, является неравенство $G > G_n$.

Эффективность усилительных свойств активной среды можно существенно повысить, применив так называемый принцип положительной обратной связи. Он состоит в том, что часть усиленной волны возвращается обратно в активную среду и вновь, проходя через нее, усиливается. Такой способ усиления фактически увеличивает путь, проходимый волной в активной среде, а тем самым позволяет более эффективно снимать созданное в ней за счет инверсии населенности возбуждение.

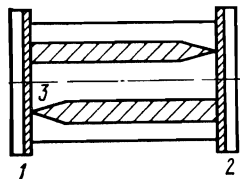


Рис. 3.21

При этом, если усиление света настолько велико, что с его помощью достигается превышение над потерями в среде и в цепи обратной связи, усилитель самовозбудителя (т. е. достигнет порога генерации) и превратится в генератор — устройство, генерирующее электромагнитную волну без поступления внешнего сигнала в активную среду (ОКГ).

Для создания положительной обратной связи в лазерах применяют так называемые оптические резонаторы, представляющие собой систему полупрозрачных зеркал различной формы. На рис. 3.21 показана принципиальная схема ОКГ: два полупрозрачных плоских зеркала 1 и 2, образующие интерферометр Фабри — Перо, и активная среда 3 между ними.

Рассмотрим принцип действия лазера Меймана, в котором в качестве активной среды используют кристалл рубина. Рубин представляет собой прозрачный кристалл корунда (оксид алюминия Al_2O_3), в котором некоторые из атомов алюминия замещены атомами хрома. В бытовом рубине концентрация атомов хрома достигает нескольких процентов, что придает рубину хорошо известный темно-красный цвет. Лазерный рубин имеет бледно-розовый цвет и содержит по массе около 0,05% Cr_2O_3 в матрице Al_2O_3 . Схема лазера представлена на рис. 3.22, а на рис. 3.23 изображена соответствующая схема энергетических уровней иона Cr^{3+} (в таком виде хром находится в кристалле рубина).

Как видно из рис. 3.23, рубиновый лазер работает по широко распространенной в лазерной технике трехуровневой схеме. При освещении светом от мощной импульсной лампы с широкой ча-

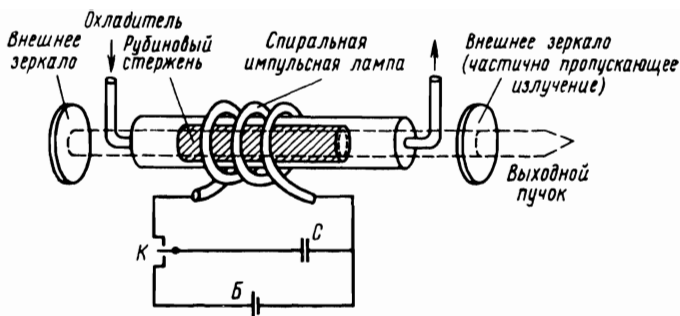


Рис. 3.22

стотной полосой (наиболее экономичными для такой цели оказываются ксеноновые лампы) ионы Cr^{3+} интенсивно поглощают зеленый, голубой и ультрафиолетовый свет, переходя из основного 1 в возбужденное состояние 2. Процесс передачи рабочему телу ОКГ энергии для создания инверсной населенности уровней называют *накачкой*. Характерное время накачки составляет примерно 1 мкс, мощность, подводимая к лампе в течение этого времени, — около 1 МВт. Из-за высокого потребления мощности, а также из-за сильного теплового нагрева рубинового стержня его необходимо эффективно охлаждать, поэтому такой тип лазера можно использовать только в импульсном режиме.

Переходы, приводящие к возбуждению ионов за счет накачки, изображены стрелкой B_{12} . Уровень 2 отличается малым временем жизни (~ 100 нс) и соответственно большой энергетической шириной, что схематически изображено на рис. 3.23 (по существу, он представляет две широкие полосы поглощения, отвечающие длинам волн 0,4 и 0,55 мкм). За время порядка 100 нс некоторая часть возбужденных ионов Cr^{3+} за счет спонтанных переходов (стрелка A_{21}) вернется в основное состояние. Однако подавляющее большинство возбужденных ионов за счет взаимодействия с кристаллической решеткой Al_2O_3 безызлучательным образом быстро (за время около 100 нс) релаксирует

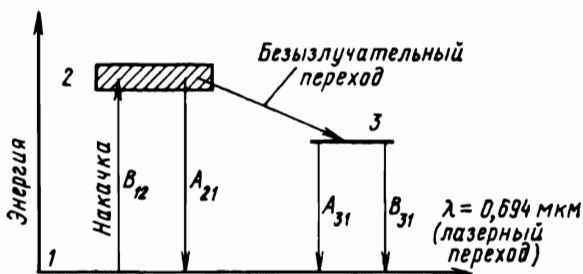


Рис. 3.23

на метастабильный уровень 3. Переход $3 \rightarrow 1$ запрещен дипольным правилом отбора, а поэтому уровень 3 характеризуется аномально большим временем жизни относительно спонтанного перехода (стрелка A_{31}) порядка 3 мс. При достаточной мощности накачки большая часть ионов Cr^{3+} оказывается в итоге в возбужденном состоянии на уровне 3 и, таким образом, в рабочем теле ОКГ реализуется инверсная населенность уровней 1 и 3. Переход $3 \rightarrow 1$ представляет собой рабочий переход лазера с генерацией излучения с длиной волны $\lambda = 0,694$ мкм.

Излученный за счет спонтанного перехода $3 \rightarrow 1$ фотон может вызвать индуцированное испускание дополнительных фотонов (стрелка B_{31}), которые, в свою очередь, приведут к усилению вынужденных переходов. В результате в рабочем теле лазера начнется каскадный процесс индуцированного рождения фотонов. Коэффициент линейного усиления G достигает в рубиновых лазерах значений $0,2-0,25 \text{ см}^{-1}$.

Напомним, что вторичные фотоны, возникающие в результате индуцированных переходов, летят в том же направлении и имеют ту же частоту и фазу, что и первичные фотоны, стимулирующие излучение (см. § 3.14). Фотоны, направления движения которых образуют с осью резонатора малые углы, испытывают многократные отражения от зеркал. В результате их путь в активной среде становится очень большим, так что поле излучения состоит преимущественно из таких фотонов. Кванты, испущенные спонтанно в других направлениях, просто выбывают из игры, уходя через боковую поверхность кристалла.

Условие резонанса для системы из двух плоских параллельных зеркал имеет вид

$$n(\lambda/2) = L, \quad (3.15.6)$$

где L — расстояние между зеркалами (длина резонатора), n — целые числа: $n = 1, 2, 3, \dots$. Физическое содержание условия (3.15.6) очевидно: на зеркалах резонатора образуются узлы световых волн, поэтому с наибольшей интенсивностью в поле излучения возбуждаются такие волны, которые, во-первых, представлены в спектре излучения атомов среды, а во-вторых, для которых на длине резонатора L укладывается целое число полувольт.

При $L = 5$ см и $\lambda \approx 0,69$ мкм (параметры лазера Меймана) максимальное значение $n_{\text{макс}} \approx 1,5 \cdot 10^5$ и допустимые n и длины волн группируются возле $n_{\text{макс}}$ и λ (так называемые *продольные моды* резонатора).

Расстояние между соседними модами ($\Delta n = 1$) по длине волн составляет

$$\Delta\lambda = \lambda(\Delta n/n) = \lambda/n \approx \lambda^2/(2L) \approx 0,45 \cdot 10^{-5} \text{ мкм.}$$

Теперь необходимо принять во внимание естественную ширину линии излучения рубина (см. § 3.8), которая для рабочего перехода $2 \rightarrow 1$ составляет $\delta\lambda_{\text{ест}} \approx 4 \cdot 10^{-4}$ мкм. Поскольку $\delta\lambda_{\text{ест}} \gg$

» $\Delta\lambda$, в резонаторе представлены с заметной интенсивностью многие моды в пределах естественной ширины линии, так что спектр излучения рубинового лазера Меймана состоял примерно из 80 близко расположенных чрезвычайно узких линий, группировавшихся вблизи $\lambda \approx 0,69$ мкм (красный цвет).

В настоящее время лазеры нашли широкое применение в науке и технике. Обладая исключительной монохроматичностью излучения, лазеры незаменимы при экспериментальных исследованиях тонких эффектов атомных и молекулярных переходов, а также для создания стандартов частоты. По этой же причине лазеры с успехом применяются для создания несущей волны в оптических линиях связи. В частности, успехи волоконной оптики основаны на использовании исключительных свойств лазерного излучения.

Из-за пространственной когерентности лазерного излучения оно может быть сфокусировано в объеме порядка λ^3 . Интенсивность электромагнитного поля в пределах этого объема получается чрезвычайно большой. Такое поле может быть использовано для получения горячей плазмы, в которой может начаться термоядерная реакция. Идея лазерного термоядерного синтеза принадлежит советским ученым Н. Г. Басову и О. Н. Крохину (1961).

Кроме того, вследствие высокой интенсивности излучения лазеров с его помощью удастся наблюдать нелинейные эффекты во взаимодействии излучения с веществом. Эти явления в настоящее время интенсивно изучают в новой области физики, получившей название *нелинейная оптика*.

КВАНТОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО
ТЕЛА§ 4.1. Строение кристаллов и тепловое
движение

Теория кристаллических тел основана на положении о том, что в узлах кристаллической решетки помещаются структурные единицы (атомы, ионы или молекулы) кристалла. По характеру сил, связывающих между собой эти частицы, твердые тела условно подразделяют на *молекулярные, атомные, ионные* и *металлические кристаллы*. Такая классификация удобна тем, что отражает преимущественный тип сил, действующих между частицами, образующими кристалл.

В атомных и молекулярных кристаллах этими частицами являются нейтральные объекты (атомы и молекулы), силы взаимодействия между которыми чрезвычайно быстро убывают с расстоянием. По этой причине теория таких кристаллов наиболее проста и рассматривает лишь парные взаимодействия между соседними атомами (молекулами).

Связь, объединяющую в кристалле нейтральные атомы, называют *ковалентной*, она осуществляется посредством коллективизированных электронных пар. К кристаллам с ковалентной связью относятся многие диэлектрики — алмаз, графит, твердые инертные газы (Ar, Kr, Ne, ...), полупроводники (Ge, Si).

Силы притяжения между молекулами в молекулярных кристаллах связаны с наличием у нейтральных молекул дипольных моментов. Под действием дипольного момента происходит поляризация окружающих молекул, вследствие чего между ними возникают силы электростатического притяжения, получившие название *сил Ван-дер-Ваальса*. Молекулярные кристаллы образуют многие органические вещества (CH_4 , C_6H_6 , ...), а также вещества, находящиеся в твердом состоянии (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , ...).

В ионных кристаллах связь между разноименно заряженными ионами, образующими кристалл, осуществляется дальнедействующими кулоновскими силами. Связь такого типа называют *ионной*. Типичный представитель ионного кристалла — каменная соль (NaCl).

В узлах решетки металлического кристалла расположены положительные ионы металла. В пространстве между ними находятся обобществленные валентные электроны, потерявшие связь с атомами при образовании кристалла. Газ электронов, коллективизированный в кристалле, обеспечивает очень устойчивую связь между одноименно заряженными ионами.

Многочисленные рентгенографические исследования кристаллов позволили определить расстояние между частицами (в дальнейшем мы будем пользоваться общепринятым термином — *атомы*) в решетке. Для оценок в задачах теории твердого тела используют *характерное расстояние* $a = 3 \cdot 10^{-10}$ м. Ввиду малости расстояния между атомами взаимодействие между ними в кристалле очень велико. Для того чтобы представить масштабы этого взаимодействия, примем, что потенциальная энергия, с которой взаимодействуют два атома, составляет

$$U = e^2/a; U = 4,8 \text{ эВ.}$$

Из приведенной оценки следует, что эта энергия значительно больше энергии теплового движения порядка kT (по крайней мере при температурах кристалла вплоть до температуры плавления: $T < T_{\text{пл}}$). Так, при комнатной температуре $T_{\text{к}} = 300$ К и $kT_{\text{к}} \approx 0,03$ эВ.

Отсюда следует, что атомы в кристалле настолько прочно связаны между собой, что тепловое движение (при $T < T_{\text{пл}}$) не может нарушить этой связи. В этих условиях единственным возможным видом их движения являются колебания с малыми амплитудами около положений равновесия.

Используя законы классической статистики, вычислим внутреннюю энергию и теплоемкость кристалла, атомы которого совершают малые колебания около положений равновесия. Каждый атом в кристалле можно рассматривать как трехмерный гармонический осциллятор, поэтому внутренняя энергия твердого тела складывается из кинетической энергии колебательного движения атомов и их взаимной потенциальной энергии. Поскольку частоты тепловых колебаний атомов очень велики, можно говорить лишь о средних значениях кинетической $\langle E_{\text{к}} \rangle$ и потенциальной $\langle E_{\text{п}} \rangle$ энергий.

Как известно, для гармонического осциллятора $\langle E_{\text{п}} \rangle = \langle E_{\text{к}} \rangle$ и средняя полная энергия $\langle \epsilon \rangle = 2\langle E_{\text{к}} \rangle$. В соответствии с законом классической статистики о равномерном распределении энергии по степеням свободы для одномерного гармонического осциллятора

$$\langle \epsilon \rangle = 2 \left(\frac{1}{2} kT \right) = kT, \quad (4.1.1)$$

где T — равновесная температура тела.

В общем случае атом обладает тремя колебательными степенями свободы, поэтому в кристалле, содержащем N атомов, средняя энергия теплового движения (внутренняя энергия)

$$U = \sum_{i=1}^N \langle \varepsilon_i \rangle = 3NkT. \quad (4.1.2)$$

Теплоемкость такого кристалла

$$C \approx C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk. \quad (4.1.3)$$

Если вещество взято в количестве одного моля ($N=N_A$), то соответствующая теплоемкость

$$C_{\mu} = 3N_A k = 3R. \quad (4.1.4)$$

Как следует из (4.1.3) и (4.1.4), теплоемкости всех химических простых кристаллов оказываются не зависящими от температуры и от физической природы кристалла. Формула (4.1.4) выражает известный эмпирический закон Дюлонга и Пти.

Этот закон сравнительно точно дает значения молярных теплоемкостей многих атомных кристаллов при высоких температурах. Однако он становится совершенно непригодным при переходе к низким температурам. В области низких температур, как показывает эксперимент, теплоемкости всех твердых тел убывают с понижением температуры, стремясь к нулю при $T \rightarrow 0$ К. В области абсолютного нуля теплоемкости диэлектриков стремятся к нулю по закону $\sim T^3$, а металлов — по закону $\sim T$. В сверхпроводниках ситуация оказывается совершенно иной. При понижении температуры теплоемкость вещества, находящегося в сверхпроводящем состоянии, стремится к нулю, но не по степенному, а по экспоненциальному закону (более подробно см. в § 4.9).

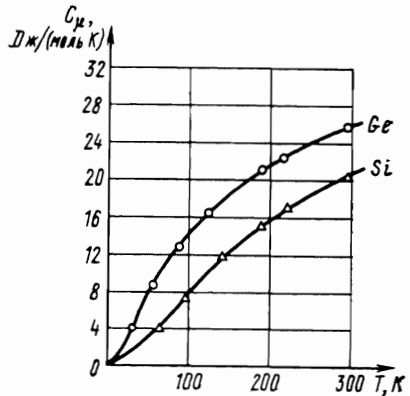


Рис. 4.1

На рис. 4.1 представлены температурные зависимости молярных теплоемкостей кремния и германия. Отметим следующий экспериментальный факт: чем тверже тело, т. е. чем крепче «привязаны» атомы к положению равновесия, тем раньше наступает отклонение экспериментальной теплоемкости от закона (4.1.4). Примерами могут служить кристаллы кремния, бора и алмаза, для которых уже при комнатной температуре молярные теплоемкости значительно меньше $3R$.

§ 4.2. Нормальные колебания систем с большим числом степеней свободы

1. Одномерная решетка. Для того чтобы получить более ясное представление о характере тепловых колебаний атомов в кристалле, рассмотрим сначала одномерную модель гипотетического кристалла, состоящего из одинаковых атомов, т. е. линейную цепочку очень большого числа $N \gg 1$ атомов одного сорта, расположенных в состоянии равновесия вдоль некоторой прямой (например, оси Ox) на одинаковых расстояниях a друг от друга (рис. 4.2).

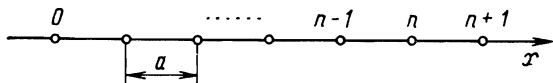


Рис. 4.2

Заметим, что во всяком реальном кристалле, состоящем из очень большого, но конечного числа атомов, положения атомов внутри решетки и на ее границах не эквивалентны. По этой причине полное решение задачи требует формулирования граничных условий.

Мы рассмотрим вначале идеализированный случай бесконечной цепочки атомов, так как это позволит отвлечься от эффектов, связанных с границами, и математически упростит решение задачи о собственных частотах колебаний линейной цепочки атомов. В дальнейшем мы проанализируем влияние границ на поведение атомов.

Силы взаимодействия между атомами зависят от их взаимного расстояния. Поэтому смещение любого из атомов от его положения равновесия вызывает добавочные силы, действующие на соседние атомы и приводящие также и к их смещению. В результате такого возмущения вдоль цепочки распространяется волнообразный процесс, участвуя в котором атомы совершают некоторое согласованное упорядоченное движение.

Для простоты последующих рассуждений будем считать, что атомы могут совершать только продольные колебания, т. е. смещаться только вдоль оси Ox . Ограничимся при этом практически всегда имеющим место случаем малых тепловых колебаний атомов.

Эксперимент показывает, что силы взаимодействия между атомами в кристалле чрезвычайно быстро убывают с расстоянием между ними (это справедливо по крайней мере для атомных, молекулярных и металлических кристаллов), поэтому примем во внимание только попарные взаимодействия соседних атомов. Если смещения этих атомов относительно своих положе-

ний равновесия одинаковы, расстояние между ними сохраняется неизменным и это не приводит к изменению энергии их взаимодействия.

Поместим начало отсчета оси Ox в положение равновесия произвольного атома цепочки, приписав ему номер $n=0$, тогда $x_n = na + \zeta_n$ — координата мгновенного положения атома с номером n , а $x_{n-1} = (n-1)a + \zeta_{n-1}$ — координата атома с номером $n-1$ (здесь ζ_n и ζ_{n-1} — смещения от положений равновесия соответствующих атомов). Вызванное этими смещениями изменение расстояния q_n между атомами составит

$$q_n = x_n - x_{n-1} - a = \zeta_n - \zeta_{n-1}. \quad (4.2.1)$$

Пользуясь малостью величины q_n по сравнению с a , разложим потенциальную энергию взаимодействия двух рассматриваемых атомов в ряд по степеням q_n вплоть до квадратичных членов:

$$v(q_n) = v_0 + \frac{dv(0)}{dq_n} q_n + \frac{1}{2} \frac{d^2v(0)}{dq_n^2} q_n^2, \quad (4.2.2)$$

где v_0 — равновесная потенциальная энергия ($q_n=0$); аргумент нуль у производных указывает на то, что их значения берут при $q_n=0$. Случай $q_n=0$ отвечает минимуму функции $v(q_n)$, поэтому $dv(0)/dq_n=0$, а вторая производная $d^2v(0)/dq_n^2 \equiv \kappa > 0$.

Потенциальная энергия U всей цепочки равна сумме энергий взаимодействия всех пар соседних атомов, т. е.

$$U = U_0 + \frac{1}{2}\kappa \sum_n (\zeta_n - \zeta_{n-1})^2, \quad (4.2.3)$$

где U_0 — равновесная энергия (все $q_n=0$).

Выделим в выражении (4.2.3) вклад, вносимый в сумму n -м атомом:

$$U = U' + \frac{1}{2}\kappa [(\zeta_n - \zeta_{n-1})^2 + (\zeta_{n+1} - \zeta_n)^2],$$

где смысл энергии U' очевиден. По известной формуле, связывающей потенциальную энергию частицы с действующей на нее силой, найдем проекцию на ось Ox силы, приложенной к атому с номером n :

$$\begin{aligned} F_{nx} &= -\frac{\partial U}{\partial \zeta_n} = -\kappa [(\zeta_n - \zeta_{n-1}) - (\zeta_{n+1} - \zeta_n)] = \\ &= \kappa (\zeta_{n+1} + \zeta_{n-1} - 2\zeta_n). \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Классическое уравнение движения n -го атома имеет вид

$$M\ddot{\zeta}_n = \kappa (\zeta_{n+1} + \zeta_{n-1} - 2\zeta_n), \quad (4.2.5)$$

где M — масса атома. Покажем, что функции вида

$$\zeta_n = A \exp[-i(\omega_R t - kna)] \quad (4.2.6)$$

дают при произвольных k частные решения уравнения (4.2.5) (при условии определенной связи величин ω_k и k). Функция (4.2.6) выражает важный физический результат: *при определенных условиях согласованные тепловые колебания атомов, связанных квазиупругими силами, могут быть описаны в форме бегущих волн с амплитудой A , частотами ω_k и длиной волны λ ($\lambda = 2\pi/|k|$), распространяющихся вдоль цепочки.*

Подставив (4.2.6) и аналогичные выражения для ζ_{n+1} и ζ_{n-1} в уравнение (4.2.5), получим

$$-M\omega_k^2 = \kappa(e^{ika} + e^{-ika} - 2). \quad (4.2.7)$$

Если воспользоваться известной формулой $\cos(ka) = (e^{ika} + e^{-ika})/2$, из (4.2.7) следует, что

$$\omega_k^2 = \frac{2\kappa}{M} [1 - \cos(ka)].$$

Последнее соотношение, оставив только положительный знак для частоты ω_k , можно записать в виде

$$\omega_k = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{M}} |\sin(ka/2)|. \quad (4.2.8)$$

Выражение (4.2.8), связывающее частоту ω_k с волновым числом k , называют **дисперсионным законом**. Установленный закон (4.2.8) должен выполняться для того, чтобы функции (4.2.6) являлись решениями (4.2.5).

Обратим внимание на то, что выражение (4.2.8) для частоты колебаний не зависит от номера атома n . Это означает, что *в такой волне все атомы в цепочке колеблются с одинаковой частотой*. Такой характер колебаний называют *нормальными колебаниями* цепочки.

Воспользовавшись формулой (4.2.8), найдем спектр частот нормальных колебаний. Все физически различные решения (4.2.6), описывающие нормальные колебания в форме бегущих волн, исчерпываются значениями k в интервале от $-\pi/a$ до $+\pi/a$ (отрицательным k отвечает волны, распространяющиеся против положительного направления оси Ox).

Достаточность указанного интервала значений k связана с периодическим характером закона дисперсии, в этом нетрудно убедиться следующим образом. Пусть некоторое значение k не входит в указанный интервал, т. е. $|k| > \pi/a$. Очевидно, что при любом таком k путем добавления к нему (или вычитания) целого значения $2\pi/a$ можно получить новое значение $k' = k \pm l(2\pi/a)$ (где $l = 1, 2, 3, \dots$), лежащее в интервале от $-\pi/a$ до $+\pi/a$. Теперь необходимо показать, обратившись к формулам (4.2.6) и (4.2.8), что числа k и k' описывают одинаковые колебательные состояния цепочки. Действительно, из закона (4.2.8) следует

$$\begin{aligned}\omega_{k'} &= 2 \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \left| \sin \left(\frac{k'a}{2} \right) \right| = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \left| \sin \left(k \pm l \frac{2\pi}{a} \right) \frac{a}{2} \right| = \\ &= 2 \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \pm l\pi \right) \right| = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right| = \omega_k.\end{aligned}$$

Аналогичным образом из (4.2.6) получим, что

$$\begin{aligned}e^{-i(\omega_{k'}t - k'na)} &= e^{-i[\omega_k t - (k \pm l \frac{2\pi}{a})na]} = \\ &= e^{-i(\omega_k t - kna)} e^{\pm i l n 2\pi} = e^{-i(\omega_k t - kna)}\end{aligned}$$

(при выводе последней формулы использовалось полученное выше равенство частот колебаний $\omega_k = \omega_{k'}$).

Интервал значений k

$$-\pi/a \leq k < \pi/a \quad (4.2.9)$$

называют *первой зоной Бриллюэна* для линейной цепочки (выбор включаемого в интервал граничного значения произволен). Свое название интервал (4.2.9) получил в честь французского физика Л. Бриллюэна, внесшего значительный вклад в теорию твердого тела.

Из формул (4.2.8) и (4.2.9) следует, что спектр частот нормальных колебаний простирается от 0 при $k=0$ ($\lambda=\infty$) до максимального значения

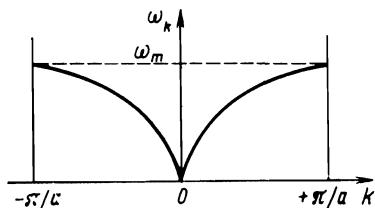


Рис. 4.3

$$\omega_m = 2 \sqrt{\kappa/M}, \quad (4.2.10)$$

отвечающего предельному $|k_m| = \pi/a$. Такому максимальному значению частоты соответствует минимальная длина волны $\lambda = 2a$. Полученный результат указывает на гипотетичность представления об упругой сплошной среде, в которой могла бы распространяться волна со сколь угодно малой длиной волны.

На рис. 4.3 сплошной линией изображена кривая зависимость ω_k от k , даваемая формулой (4.2.8) для допустимых k (в пределах первой зоны Бриллюэна).

Найдем, воспользовавшись законом дисперсии (4.2.8), фазовую и групповую скорости распространения в цепочке тепловых волн. Модуль фазовой скорости

$$u_\phi = \frac{\omega_k}{|k|} = a \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \left| \frac{\sin(ka/2)}{ka/2} \right|. \quad (4.2.11)$$

Как известно из оптики, с групповой скоростью волны связана скорость переноса энергии и импульса в среде. Для диспер-

сионного соотношения (4.2.8) получим значение групповой скорости (см. (1.4.12)):

$$u_{\text{гр}} = |d\omega_k/dk| = a \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right). \quad (4.2.12)$$

Из формул (4.2.11) и (4.2.12) следует, в частности, что скорости тепловых волн в кристалле различны и зависят от волнового числа k , т. е. от длины волны λ . Следовательно, здесь мы имеем явление, называемое в оптике дисперсией.

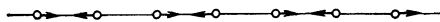


Рис. 4 4

При $k \rightarrow 0$, т. е. в предельном случае бесконечно длинных волн, фазовая и групповая скорости одинаковы и достигают при этом максимальных значений:

$$u_{\phi} = u_{\text{гр}} = a \sqrt{\kappa/M} (k \rightarrow 0). \quad (4.2.13)$$

В обратном предельном случае при $|k| = |k_m| = \pi/a$, т. е. при минимальной возможной длине волны $\lambda = 2a$,

$$u_{\phi} = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\kappa/M}, \text{ а } u_{\text{гр}} = 0 (|k| \rightarrow \pi/a). \quad (4.2.14)$$

Последний результат имеет простую интерпретацию. У границ первой зоны Бриллюэна решение (4.2.6) описывает не бегущую, а стоячую волну:

$$\zeta_n = A e^{-i(\omega_m t - k_m n a)} = A e^{-i(\omega_m t - n\pi)} = (-1)^n A e^{-i\omega_m t}.$$

В ней номер атома n определяет фазу колебаний, а колебания соседних атомов происходят в противофазе (рис. 4.4).

Сравним полученные результаты с выводами, которые последовали бы при решении задачи о колебаниях цепочки в так называемом *континуальном приближении* (или в *приближении сплошной среды*), рассматривающем кристалл как однородную упругую сплошную среду. Забегая вперед отметим, что приближение сплошной среды лежит в основе модели П. Дебая, развитой им в 1912 г.

Для реальных кристаллов, состоящих из дискретных частиц, это приближение вполне удовлетворительно для упругих волн, длина волны которых значительно превосходит расстояние между атомами: $\lambda \gg a$ (достаточно большой в теории твердого тела принята длина $\lambda \gtrsim 10^{-8}$ м).

Заменим атомную цепочку тонким сплошным стержнем и посмотрим, как распространяются в нем упругие продольные коле-

бания в форме бегущих волн. Известно, что колебания частиц стержня описываются одномерным волновым уравнением

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = \frac{\rho}{E} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2}, \quad (4.2.15)$$

где ρ — плотность вещества стержня, а E — его модуль Юнга.

Среди всевозможных решений этого уравнения существуют решения в виде бегущих волн:

$$\zeta(x, t) = A \exp[-i(\omega_k t - kx)].$$

Подставляя это выражение в (4.2.15), найдем **дисперсионный закон для упругих волн в сплошной среде:**

$$\omega_k = \sqrt{E/\rho} |k|. \quad (4.2.16)$$

Из этого соотношения следует, что *фазовая и групповая скорости волн в сплошной среде одинаковы и не зависят от k :*

$$u_\phi = u_{гр} = \sqrt{E/\rho} = v_{зв}, \quad (4.2.17)$$

где $v_{зв}$ — скорость звука в веществе стержня.

Для удобства сопоставления результатов, полученных для атомной цепочки и стержня, будем рассуждать в терминах линейных величин (это позволит не вводить довольно условного понятия площади поперечного сечения цепочки). Так, вместо объемной плотности вещества стержня введем «линейную» плотность $\rho_l = dm/dx$ (где dm — масса выделенного участка длиной dx), связанную с ρ очевидным соотношением $\rho_l = \rho \Delta S$ (ΔS — площадь поперечного сечения стержня). Аналогично, «линейный» модуль Юнга $E_l = E \Delta S$, а формула для скорости упругой волны (4.2.17) примет вид

$$u_\phi = u_{гр} = \sqrt{E_l/\rho_l}. \quad (4.2.18)$$

Для цепочки атомов в континуальном приближении $\rho_l = M/a$ — линейная плотность (масса атомов, приходящаяся на единичную длину), а $F_n = E_l(\xi_n - \xi_{n-1})/a$ — сила, необходимая для того, чтобы вызвать относительное изменение расстояния $(\xi_n - \xi_{n-1})/a$ между атомами с номерами n и $n-1$. Здесь мы воспользовались определением модуля Юнга вещества: $\sigma = E\varepsilon$, где $\sigma = F/\Delta S$ — нормальное напряжение, а ε — относительная деформация среды.

С другой стороны, эта сила равна силе взаимодействия между рассматриваемой парой атомов, даваемой формулой (4.2.4): $F_n = \kappa(\xi_n - \xi_{n-1})$. Следовательно, $E_l = \kappa a$ и формулы (4.2.16) и (4.2.18) могут быть представлены в виде

$$\omega_k = a \sqrt{\frac{\kappa}{M}} |k|, \quad (4.2.19)$$

$$u_\phi = u_{гр} = a \sqrt{\frac{\kappa}{M}} = v_{зв}. \quad (4.2.20)$$

Выражения (4.2.19) и (4.2.20) дают дисперсионный закон и скорость упругих продольных волн в цепочке атомов в приближении сплошной среды. Полученный результат имеет ясный физический смысл. Действительно, в длинноволновом приближении, когда $\sin(ka/2) \approx ka/2 \ll 1$, реально существующая дискретная структура кристалла оказывается несущественной. При этом точный закон дисперсии (4.2.8) переходит в формулу (4.2.19), а предельная при $k \rightarrow 0$ скорость распространения тепловых волн в кристалле (4.2.13) совпадает со скоростью упругих продольных волн, т. е. скоростью звука (4.2.20). На рис. 4.5 изображена кривая дисперсионного закона для одномерной цепочки. Наклонная штриховая прямая представляет дисперсионный закон в приближении сплошной упругой среды.

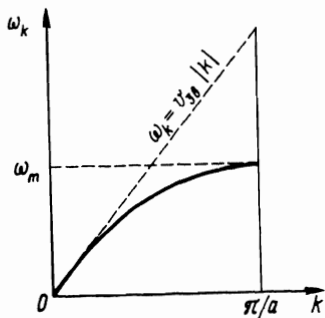


Рис. 4.5

Рассмотрим теперь цепочку, содержащую большое, но конечное число N одинаковых атомов, находящихся в положении равновесия на расстояниях a друг от друга. Припишем граничным атомам номера $n=0$ и $n=N-1$.

Характер колебания атомов в цепочке теперь определяется граничными условиями, задаваемыми для крайних атомов. В зависимости от характера тепловых возмущений в кристалле используют два различных способа задания граничных условий. В одном из них различные условия формулируют в виде *условия цикличности*: рассматриваемый отрезок цепочки из N атомов периодически повторяется в обе стороны с помощью тождественных копий длиной $L=Na$. Здесь $L=(N-1)a+a$ — длина цепочки плюс один интервал, равный a ; очевидно, что период цикличности определяется именно этой величиной (рис. 4.6). При большом $N \gg 1$ длина периодичности L практически совпадает с длиной цепочки и в дальнейшем не будем их различать.

Введенные таким способом циклические граничные условия требуют одинаковости смещений n -го и $(n \pm N)$ -го атомов:

$$\zeta_n = \zeta_{n \pm N}. \quad (4.2.21)$$

Подставляя решение (4.2.6) в условие (4.2.21), получим равенство

$$\exp(\pm iNka) = 1,$$

из которого следует, что проекция волнового вектора на ось Ox теперь уже не может быть произвольной, а образует дискретный спектр значений:

$$k_l = [2\pi/(Na)]l = (2\pi/L)l, \quad (4.2.22)$$

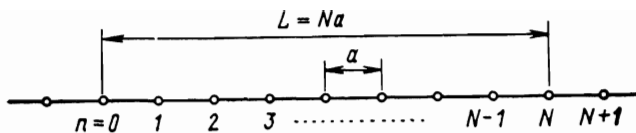


Рис. 4.6

где l — целое число, принимающее как положительные, так и отрицательные значения.

Максимальное значение $|l|$ определяется максимальным $|k_m| = \pi/a$. Таким образом, спектр (4.2.22) конечен, а число l может принимать значения в следующих пределах:

$$-N/2 \leq l < N/2. \quad (4.2.23)$$

Заметим, что колебания, отвечающие значению $k = -\pi/a$ (или $l = -N/2$), возможны только в цепочке, содержащей четное число атомов. Разумеется, при достаточно большом N это условие не накладывает каких-либо ограничений на рассматриваемую модель решетки.

Каждому l из набора (4.2.23) соответствует одно нормальное колебание. Весь спектр чисел l состоит из N различных значений, если считать также и значение $l = 0$, отвечающее случаю $k = 0$ (или $\lambda = \infty$), т. е. движению всей цепочки как целого.

Нами получен важный результат, состоящий в том, что рассматриваемые *нормальные колебания*, полное число которых N равно числу степеней свободы одномерной цепочки, представляют собой совокупность волн, одна половина которых бежит в положительном ($k_i > 0$), а другая — в отрицательном ($k_i < 0$) направлениях оси Ox .

Особенности тепловых колебаний цепочки удобно иллюстрировать графически с помощью так называемого *k-пространства* (пространства волновых векторов \mathbf{k} волн). В простейшем случае одномерной цепочки это пространство вырождается в прямую линию (рис. 4.7). Точки на прямой отвечают в интервале (4.2.9), т. е. в пределах первой зоны Бриллюэна, допустимым значениям k_i , возникающим при наложении циклических граничных условий.

В соответствии с (4.2.22) спектр значений k_i является эквидистантным с шагом $\Delta k = 2\pi/L$. Ввиду того что длина цепочки L предполагается макроскопически большой, точки на рис. 4.7

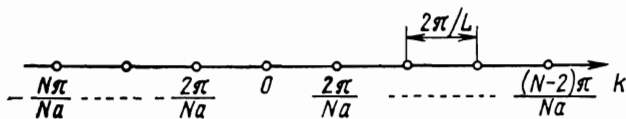


Рис. 4.7

расположены квазинепрерывно с постоянной плотностью, так что можно говорить о числе нормальных колебаний, приходящихся на элемент длины dk в k -пространстве. Это число дается формулой

$$dN_k = dk/\Delta k = [L/(2\pi)] dk. \quad (4.2.24)$$

Для дальнейших приложений необходимо найти спектр частот нормальных колебаний конечной цепочки. Для каждого k_l из набора (4.2.22) с помощью формулы (4.2.8) можно определить частоту волны ω_k . Нетрудно видеть, что в отличие от спектра k набор допустимых ω_k не эквидистантен. Приближенно эквидистантным с шагом $\Delta\omega = v_{зв}\Delta k = v_{зв}(2\pi/L)$ его можно считать лишь в длинноволновой области, когда $\omega \ll \omega_m$ (см. рис. 4.5). С ростом частоты интервал между соседними значениями частот $\Delta\omega = |d\omega_k/dk|\Delta k$ уменьшается и стремится к нулю при $\omega \rightarrow \omega_m$ (иными словами, частотный спектр сгущается к предельному значению ω_m).

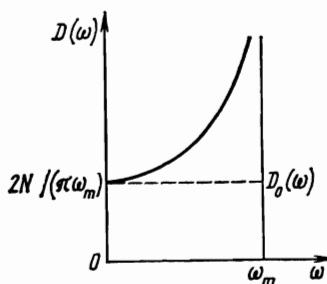


Рис. 4.8

Обсудим вопрос о распределении нормальных колебаний по частотному спектру. Обозначим $dN_\omega = D(\omega)d\omega$ число нормальных колебаний, приходящихся на интервал частот от ω до $\omega + d\omega$. Функция $D(\omega) = dN_\omega/d\omega$ дает *спектральную плотность* распределения.

В пределах первой зоны Бриллюэна на бесконечно малый интервал dk , согласно (4.2.24), приходится

$$dN_\omega = 2 \frac{L}{2\pi} \frac{dk}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{1}{u_{гр}} d\omega \quad (4.2.25)$$

нормальных колебаний с частотами из указанного интервала. При выводе (4.2.25) мы учли, что с данной частотой ω в цепочке распространяются две волны, отличающиеся направлением движения; с этим обстоятельством связано появление множителя 2 в (4.2.25). Следовательно,

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{u_{гр}}. \quad (4.2.26)$$

График функции $D(\omega)$ представлен на рис. 4.8. При $\omega = \omega_m$ функция имеет особенность (разрыв), т. е. $D(\omega) \rightarrow \infty$. Такое поведение функции $D(\omega)$ связано с обращением в нуль групповой скорости при подходе к границе первой зоны Бриллюэна.

Штриховая прямая, параллельная оси ω и проходящая на высоте $2N/(\pi\omega_m)$, отвечает спектральной плотности $D_0(\omega)$ в приближении сплошной среды (в этом и последующих выражениях индекс «нуль» в обозначениях величин указывает на ис-

пользуемое приближение). В этом нетрудно убедиться, если воспользоваться законом дисперсии в длинноволновом пределе (область применимости континуального приближения) $\omega_k = v_{зв} |k|$ и в (4.2.26) подставить вместо $u_{гр}$ выражение (4.2.20):

$$D_0(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_{зв}} = 2N / (\pi \omega_m). \quad (4.2.27)$$

Рассмотрим теперь второй способ задания граничных условий. Предположим, что крайние атомы с номерами $n=0$ и $n=N-1$ жестко закреплены. Таким граничным условиям можно удовлетворить с помощью функции, представляющей собой суперпозицию двух бегущих навстречу волн с одинаковыми ча-

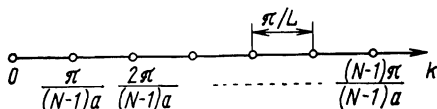


Рис. 4.9

стотами и амплитудами и с соответствующим образом подобранными постоянными частями фаз. В силу линейности уравнения (4.2.5) такая волна является его решением в такой же мере, как и бегущие волны. Из сказанного ясно, что в случае цепочки с закрепленными границами каждое нормальное колебание является стоячей волной и описывается формулой

$$\zeta_n = A e^{-i\omega_k t} \sin(kna). \quad (4.2.28)$$

Непосредственной подстановкой функции (4.2.28) и аналогичных выражений для $\zeta_{n\pm 1}$ нетрудно убедиться в том, что ω_k в (4.2.28) зависит от k в соответствии с дисперсионным законом (4.2.8).

Функция (4.2.28) тождественно, т. е. при любом k , обращается в нуль для граничного атома с номером $n=0$. Условию закрепления атома с номером $n=N-1$, т. е. требованию, чтобы $\sin k(N-1)a=0$, можно удовлетворить определенным выбором k :

$$k_l = \frac{\pi}{(N-1)a} l = (\pi/L) l, \quad (4.2.29)$$

где теперь l — неотрицательное целое число. Максимальное значение $l_m = L/a = N-1$ определяется максимальным значением $|k_m| = \pi/a$. В качестве минимального выберем $l=0$, отвечающее покоящейся цепочке.

На рис. 4.9 изображено k -пространство для цепочки, точками представлены допустимые в соответствии с (4.2.29) значения k_l . Точки расположены на оси k с постоянным шагом $\Delta k = \pi/L$, так

что на каждую точку в κ -пространстве приходится участок оси, равный π/L .

Из (4.2.29), используя соотношение $k=2\pi/\lambda$, получим набор значений длин волн λ для стоячих волн:

$$\lambda_l = \frac{2(N-1)a}{l} = 2L/l. \quad (4.2.30)$$

Результат (4.2.30) физически совершенно понятен, поскольку при жестком закреплении границ в цепочке могут возбуждаться только такие тепловые колебания, для которых на длине цепочки L укладывается целое число полуволн.

Нетрудно убедиться в том, что значения l , равные 0 и $N-1$, описывают тождественные физические состояния цепочки. Действительно, при $l_m=N-1$ из выражения (4.2.28) следует, что $\xi_n \sim \sin(n\pi)$. В этом случае смещения не допускаются ни для одного атома, поскольку $\xi_n \equiv 0$ для любого n .

Таким образом, набор (4.2.29) характеризует $N-1$ различных нормальных колебаний цепочки в форме стоячих волн. При $N \gg 1$ наборы (4.2.22) и (4.2.29) описывают практически одно и то же число состояний, равное числу степеней свободы конечной цепочки.

2. Трехмерная решетка. Обратимся теперь к реальной трехмерной решетке, образованной одинаковыми атомами. Будем считать для простоты, что основные базисные векторы решетки взаимно перпендикулярны, так что в положении равновесия расстояния между атомами вдоль осей Ox , Oy и Oz равны соответственно a , b и c . Ограничимся простейшим случаем кристалла прямоугольной формы со сторонами, равными L_x , L_y и L_z .

Пусть атомы, связанные квазиупругими силами, совершают малые тепловые колебания около соответствующих положений равновесия. Будем считать, что каждый атом обладает тремя степенями свободы. Если допустить, что характер тепловых движений, а также механизм взаимодействия атомов подобны случаю линейной цепочки, то в задаче о тепловых колебаниях трехмерного кристалла можно использовать основные результаты, полученные для цепочки.

Однако в трехмерном случае возникает качественно новая особенность, связанная с возможностью различных поляризаций волн. При продольной поляризации векторы смещения атомов параллельны, а при поперечных (таких поляризаций в общем случае две) — перпендикулярны направлению распространения волны.

Как правило, в твердых телах скорость $v_{зв \parallel}$ продольно поляризованной волны превышает скорость $v_{зв \perp}$ волны с поперечной поляризацией. Сразу оговоримся, что такая простая картина распространения волн справедлива только в изотропной среде. В анизотропной среде (а в своем большинстве монокристаллы анизотропны) скорости волн зависят не только от типа поляри-

зации, но и от направления волнового вектора \mathbf{k} относительно кристаллографических осей. По этой же причине и частоты волн также являются функциями \mathbf{k} : $\omega(\mathbf{k})$ и $\omega_{\perp}(\mathbf{k})$.

В дальнейшем мы ограничимся простейшей моделью изотропного кристалла, в котором скорости волн $v_{зв\parallel}$ и $v_{зв\perp}$ не зависят от направления \mathbf{k} . В таких кристаллах и частоты волн с любым типом поляризации зависят лишь от значения волнового вектора.

Найдем спектр частот нормальных колебаний трехмерной решетки. В зависимости от задания граничных условий нормальные колебания решетки представляют или совокупность бегущих волн, распространяющихся в произвольных направлениях, или набором стоячих волн.

В общем случае задача о собственных частотах колебаний трехмерного кристалла достаточно сложна. Мы упростим ее решение, сделав ряд предположений. Во-первых, ограничимся приближением сплошной упругой среды. Это позволит распространить простой дисперсионный закон, справедливый в длинноволновом приближении, на весь интервал частот. Как это обсуждалось выше, континуальное приближение имеет место для тепловых волн с большой длиной волны, когда значительные участки атомов колеблются практически в одной фазе и можно пренебречь дискретной структурой решетки. Во-вторых, ограничимся изотропной моделью, считая, что для каждой частоты ω имеется одна продольно и две поперечно поляризованные волны, распространяющиеся с постоянными по модулю скоростями $v_{зв\parallel}$ и $v_{зв\perp}$ (в общем случае $v_{зв\parallel} \neq v_{зв\perp}$).

При циклических граничных условиях разрешенные значения волнового вектора $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ определяются формулами (ср. с (4.2.22) и (4.2.23))

$$\begin{aligned} k_x &= (2\pi/L_x) n_1, & -L_x/(2a) \leq n_1 < L_x/(2a); \\ k_y &= (2\pi/L_y) n_2, & -L_y/(2b) \leq n_2 < L_y/(2b); \\ k_z &= (2\pi/L_z) n_3, & -L_z/(2c) \leq n_3 < L_z/(2c). \end{aligned} \quad (4.2.31)$$

Неравенства (4.2.31) выделяют в трехмерном \mathbf{k} -пространстве первую зону Бриллюэна в форме прямоугольного параллелепипеда с ребрами $2\pi/a$, $2\pi/b$ и $2\pi/c$ (рис. 4.10). Точки, отвечающие концам разрешенных значений \mathbf{k} , равномерно распределены в пределах указанной зоны в вершинах прямоугольных параллелепипедов с объемом

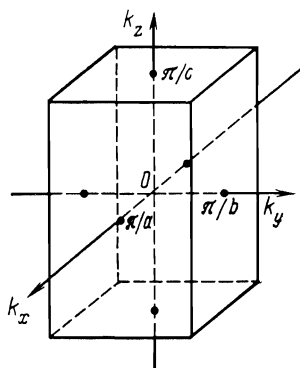


Рис. 4.10

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = (2\pi)^3 / (L_x L_y L_z) = (2\pi)^3 / V,$$

где V — объем кристалла.

Число бегущих волн с определенной поляризацией и волновыми векторами, проекции которых заключены в интервалах от k_x до $k_x + dk_x$, от k_y до $k_y + dk_y$ и от k_z до $k_z + dk_z$, составляет

$$dN_{k_x, k_y, k_z} = \frac{dk_x dk_y dk_z}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} = \frac{V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z. \quad (4.2.32)$$

Число бегущих волн, модули волновых векторов которых лежат в интервале от k до $k + dk$,

$$dN_k = \frac{4\pi k^2 dk}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk. \quad (4.2.33)$$

Переход от (4.2.33) к распределению по частотам предполагает известными дисперсионные соотношения $\omega_{\parallel}(k)$ и $\omega_{\perp}(k)$. Как это отмечено выше, мы упрощаем решение задачи, переходя к приближению сплошной среды и заменяя точные дисперсионные законы приближенными длинноволновыми выражениями $\omega_{\parallel}(k) = v_{зв\parallel} k$ и $\omega_{\perp}(k) = v_{зв\perp} k$.

Для числа бегущих волн с частотами в интервале от ω до $\omega + d\omega$ при этом получим

$$dN_{\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_{зв\parallel}^3} + \frac{2}{v_{зв\perp}^3} \right) d\omega. \quad (4.2.34)$$

(в (4.2.34) учтено то, что в кристалле могут распространяться две поперечные волны с одной и той же частотой).

Выражение (4.2.34) обычно записывают в более простой форме:

$$dN_{\omega} = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega, \quad (4.2.35)$$

где под v понимается эффективная скорость звука в среде, вводимая с помощью соотношения

$$3/v^3 = 1/v_{зв\parallel}^3 + 2/v_{зв\perp}^3.$$

Спектральная плотность нормальных колебаний в приближении сплошной среды дается выражением

$$D_0(\omega) = \begin{cases} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3}, & \omega \leq \omega_m, \\ 0 & \omega > \omega_m, \end{cases} \quad (4.2.36)$$

где $\omega_m = vk_m$ — максимальная частота нормальных колебаний решетки.

Значение ω_m находят из условия нормировки функции $D_0(\omega)$ (из условия равенства полного числа нормальных колебаний числу степеней свободы кристалла):

$$\int_0^{\omega_m} D_0(\omega) d\omega = 3N, \quad (4.2.37)$$

где N — полное число атомов в кристалле.

Подстановка функции (4.2.36) в (4.2.37) приводит к следующему результату:

$$\omega_m = (6\pi^2 v^3 n)^{1/3}, \quad (4.2.38)$$

где $n = N/V$ — концентрация атомов в веществе кристалла.

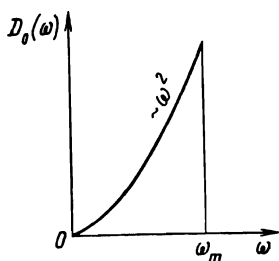


Рис. 4.11

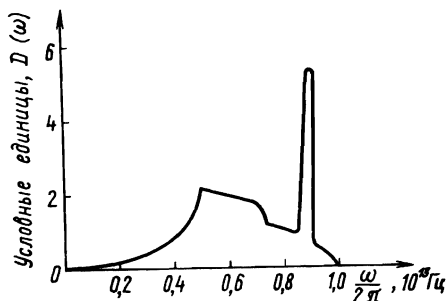


Рис. 4.12

Из (4.2.38) следует, что предельная частота тепловых колебаний ω_m зависит от экспериментально измеряемых величин — скорости звука v в кристалле и плотности его вещества, пропорциональной n .

Для волнового числа k_m , ограничивающего область допустимых значений k , имеем

$$k_m = \omega_m/v = (6\pi^2 n)^{1/3}. \quad (4.2.39)$$

Вид функции $D_0(\omega)$ показан на рис. 4.11. Изображенная зависимость существенно отличается от поведения спектральной плотности нормальных колебаний в реальных кристаллах. Для сравнения на рис. 4.12 показана функция $D(\omega)$ для алюминия, полученная числовым расчетом на ЭВМ.

Забегая вперед, отметим, что, несмотря на эти различия, теория теплоемкости кристаллов Дебая, построенная на основе модельной спектральной плотности $D_0(\omega)$, в области низких и высоких температур приводит к результатам, очень хорошо согласующимся с экспериментальными данными. Этот успех теории Дебая свидетельствует о том, что теплоемкость кристаллов слабо зависит от детального поведения функции $D(\omega)$, а определяется в основном ее интегральными свойствами.

§ 4.3. Фононы

Последующие рассуждения удобно проводить, оперируя понятием эквивалентной системы гармонических осцилляторов. Так, тепловое движение в кристалле, содержащем N атомов ($3N$ степеней свободы), описывается набором $3N$ независимых гармонических осцилляторов, каждый из которых обладает одним из $3N$ значений частот $\omega_{\mathbf{k}}$ нормальных колебаний. Это положение можно сформулировать иначе, сказав, что каждое нормальное колебание кристалла с частотой $\omega_{\mathbf{k}}$ эквивалентно гармоническому осциллятору с этой частотой. На доказательстве этого положения, основанного на введении так называемых *нормальных координат системы*, мы, однако, останавливаться не будем.

Энергия квантового осциллятора с частотой $\omega_{\mathbf{k}}$ может принимать значения, кратные $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ (см. формулу (2.9.81)):

$$\varepsilon_{n_{\mathbf{k}}} = (n_{\mathbf{k}} + 1/2) \hbar\omega_{\mathbf{k}}, \text{ где } n_{\mathbf{k}} = 0, 1, 2, \dots \quad (4.3.1)$$

Полная энергия кристалла равна сумме энергий $3N$ независимых гармонических осцилляторов с частотами нормальных колебаний:

$$U = \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}} + 1/2) \hbar\omega_{\mathbf{k}} = U_0 + \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \quad (4.3.2)$$

(суммирование ведется по всем разрешенным значениям \mathbf{k}).

Отсчет внутренней энергии кристалла будем вести от энергии основного состояния (все $n_{\mathbf{k}} = 0$)

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}}, \quad (4.3.3)$$

дающей энергию нулевых колебаний.

При этом тепловое движение атомов кристалла характеризуется энергией

$$U = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}}. \quad (4.3.4)$$

Как следует из (4.3.4), внутренняя энергия кристалла при изменении квантового числа $n_{\mathbf{k}}$ на единицу изменяется на $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$. В связи с этим в квантовой теории выражение (4.3.4) интерпретируется следующим образом: каждому отдельному кванту энергии нормального колебания кристалла $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ ставится в соответствие квазичастица с энергией $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ и импульсом $\mathbf{p}_{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}$, где \mathbf{k} — волновой вектор соответствующего нормального колебания. Скорость квазичастицы определяется групповой скоростью тепловой волны в кристалле: $u_{\text{гр}} = \partial\omega_{\mathbf{k}}/\partial\mathbf{k} = \partial\varepsilon_{\mathbf{k}}/\partial\mathbf{p}_{\mathbf{k}}$.

Введенный таким образом квант энергии нормального коле-

бания получил название *фонон*. Такое название было предложено советским физиком Я. И. Френкелем по аналогии с названием кванта электромагнитного поля — фотона.

Концепция фонона отражает корпускулярно-волновой дуализм в применении к процессам тепловых колебаний в кристаллах. В отличие от обычных частиц (электронов, протонов, фотонов и т. д.) фонон не может возникнуть в вакууме. Для своего появления и существования он нуждается в некоторой среде, которую образует периодическая решетка кристалла. Подобного рода частицы поэтому и получили название *квазичастиц*.

Число n_k в (4.3.1) интерпретируется как число фононов с частотой ω_k в данном состоянии кристалла. Поскольку, согласно (4.3.1), n_k может быть произвольным целым числом, в кристалле допускается существование любого числа тождественных фононов. Следовательно, для этих квазичастиц не справедлив принцип Паули и они подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна (см. § 4.13).

В состоянии теплового равновесия при температуре кристалла T среднее число фононов $\langle n_k \rangle$ с частотой ω_k определяется распределением Бозе — Эйнштейна (3.13.27):

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/(kT)} - 1}. \quad (4.3.5)$$

Рис. 4.13 иллюстрирует зависимость $\langle n_k \rangle$ от температуры кристалла T . При $T=0$ кристалл находится в основном состоянии (энергия кристалла U_0), характеризующемся полным отсутствием фононов. Наличие фононного газа в решетке при $T>0$ указывает на то, что фононы являются элементарными квантами теплового возбуждения.

При достаточно низкой температуре, когда $kT \ll \hbar\omega_k$, вероятность возбуждения фонона с частотой ω_k мала, а потому экспоненциально мало среднее число фононов данного сорта: $\langle n_k \rangle \approx \approx \exp[-\hbar\omega_k/(kT)]$.

При $kT \approx \hbar\omega_k$ среднее число фононов с частотой ω_k в кристалле становится примерно равным единице. При дальнейшем увеличении температуры число фононов неограниченно растет и при $kT \gg \hbar\omega_k$ достигает значения $\langle n_k \rangle \approx kT/(\hbar\omega_k)$ (мы использовали здесь разложение экспоненты в знаменателе (4.3.5) в ряд: $\exp[\hbar\omega_k/(kT)] \approx 1 + \hbar\omega_k/(kT)$). Нетрудно видеть, что неравенство $kT \gg \hbar\omega_k$ является условием перехода к классическому пределу, поскольку средняя суммарная энергия всех фононов данного сорта составляет $\langle \epsilon_k \rangle \approx \langle n_k \rangle \hbar\omega_k \approx kT$ (ср. с (4.1.1)).

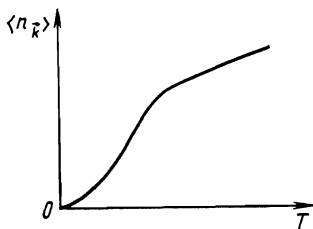


Рис. 4.13

С ростом температуры кристалла одновременно идут два процесса: во-первых, возбуждаются все более высокочастотные фононы, во-вторых, растет среднее число уже возбужденных низкочастотных фононов. Первый процесс прекращается по достижении некоторой характеристической температуры Θ , когда с заметной вероятностью в кристалле возбуждаются фононы с максимальной частотой ω_m . Эту температуру, определяемую равенством

$$k\Theta = \hbar\omega_m, \quad (4.3.6)$$

называют *температурой Дебая*. По достижении этой температуры дальнейший рост температуры T кристалла сопровождается только увеличением числа всех фононов.

Как физический параметр характеристическая температура Дебая вещества чрезвычайно важна в целом ряде прикладных задач. Так, например, она определяет температуру отжига монокристалла для снятия локальных напряжений и искажений решетки, определяет температурный режим фазовых переходов в твердом теле из одной кристаллической модификации в другую и т. д.

Из выражения (4.3.6) и формулы (4.2.38) находим, что

$$\Theta = \hbar\omega_m/k = \hbar(6\pi^2 v^3 n)^{1/3}/k \quad (4.3.7)$$

и определяется двумя параметрами, зависящими от свойств кристалла: скоростью звука v в кристалле и концентрацией его атомов n . Нетрудно сообразить, что эта температура особенно велика у твердых кристаллов, построенных из легких атомов. По этой причине классические результаты для них начинают работать с достаточной точностью только в области высоких температур $T \gg \Theta$.

§ 4.4. Теория Дебая

Для описания тепловых свойств кристаллов будем отсчитывать внутреннюю энергию от энергии нулевых колебаний U_0 . В состоянии теплового равновесия при температуре T внутренняя энергия кристалла (см. формулы (4.3.4) и (4.3.5))

$$U = \sum_{\mathbf{k}} \langle \varepsilon_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{k}}/(kT)} - 1}, \quad (4.4.1)$$

где суммирование ведется по всем разрешенным значениям волновых векторов \mathbf{k} тепловых волн.

Поскольку между частотой колебания и волновым вектором существует однозначная связь, даваемая законом дисперсии, от суммирования по векторной величине \mathbf{k} в (4.4.1) удобно перейти к интегрированию по частоте:

$$U = \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} D(\omega) d\omega, \quad (4.4.2)$$

где $D(\omega)$ — введенная в § 4.2 спектральная плотность нормальных колебаний решетки (напомним, что $dN_{\omega} = D(\omega) d\omega$ — число нормальных колебаний с частотами от ω до $\omega + d\omega$).

Такая процедура, однако, предполагает известный закон дисперсии $\omega = \omega(\mathbf{k})$. Поскольку в общем случае задача о частотах нормальных колебаний сложна, на практике обходятся без точного вида функции $D(\omega)$ кристалла, прибегая к приближению сплошной изотропной среды. Теория теплоемкости кристаллов, построенная на основе этого приближения, получила название **теории (или модели) Дебая**.

Спектр частот нормальных колебаний решетки описывается модельной функцией $D_0(\omega)$ (см. формулу (4.2.36)). При этом энергия кристалла

$$U = \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} D_0(\omega) d\omega. \quad (4.4.3)$$

В терминах фононов выражение (4.4.3) можно представить в виде

$$U = \int_0^{\infty} \hbar\omega \langle n(\omega, T) \rangle D_0(\omega) d\omega, \quad (4.4.4)$$

где $\langle n(\omega, T) \rangle$ — среднее число фононов частоты ω , возбужденных в кристалле при температуре T .

Подставив выражение (4.2.36) для $D_0(\omega)$ в (4.4.3), получим

$$U = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v^3} d\omega. \quad (4.4.5)$$

Воспользовавшись формулой (4.2.38), исключим из (4.4.5) скорость звука v в среде. Тогда

$$U = \frac{9N\hbar}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1}. \quad (4.4.6)$$

В интеграле формулы (4.4.6) удобно перейти к безразмерной переменной интегрирования $x = \hbar\omega/(kT)$. Тогда выражение для U примет вид

$$U = 9NkT (T/\Theta)^3 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (4.4.7)$$

где $x_m = \hbar\omega_m/(kT) = \Theta/T$.

Значения интеграла в (4.4.7), не вычисляемого в общем виде, табулированы и приводятся в математических справочниках. Его аналитическое вычисление можно провести в предельных случаях низких ($T \ll \Theta$) и высоких ($T \gg \Theta$) температур.

При низких температурах, когда верхний предел интегрирования x_m весьма велик, его можно с достаточной точностью считать равным бесконечности: $x_m \approx \infty$. Из-за экспоненциального уменьшения подынтегральной функции при больших x такая замена не меняет существенно значения интеграла. В этом случае приближенное значение энергии кристалла

$$U \approx 9NkT (T/\Theta)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3\pi^4 NkT^4 / (5\Theta^3) \quad (4.4.8)$$

(интеграл в (4.4.8) равен $\pi^4/15$).

В другом предельном случае высоких температур, когда $x_m \ll 1$, формулу (4.4.7) можно упростить, положив в ней $e^x(x) \approx 1 + x$. При этом возникнет классический результат:

$$U \approx 9NkT (T/\Theta)^3 \int_0^{x_m} x^2 dx = 3NkT \quad (T \gg \Theta). \quad (4.4.9)$$

Производная от U по T определит теплоемкость кристалла. В области низких температур из (4.4.8) следует, что

$$C \approx \frac{12}{5} \pi^4 Nk (T/\Theta)^3 \quad (T \ll \Theta). \quad (4.4.10)$$

Эта зависимость носит название **закона T^3 Дебая**.

Для высоких температур из (4.4.9) получим классический закон Дюлонга и Пти: $C \approx 3Nk$ ($T \gg \Theta$).

В заключение отметим, что формула Дебая (4.4.10) хорошо передает температурную зависимость теплоемкости кристаллов с простой решеткой, содержащей один атом в элементарной ячейке. К твердым телам со сложной кристаллической решеткой она неприменима, так как для них колебательный спектр, содержащий много ветвей, описывается сложной функцией распределения $D(\omega)$, не сводящейся к модельной параболической зависимости (4.2.36).

Для металлов теплоемкость аддитивно складывается из теплоемкости кристаллической решетки и теплоемкости электронов проводимости. При не слишком низких температурах электронная теплоемкость пренебрежимо мала по сравнению с теплоемкостью решетки. Однако в области очень низких температур электронная теплоемкость, изменяющаяся по закону $C_{эл} \sim T$ (более подробно об этом см. в § 4.8), оказывается существенной, поскольку теплоемкость решетки $C_{реш} \sim T^3$ убывает при уменьшении T значительно быстрее. Сразу оговоримся, что сказанное относится к металлу в обычном, а не в сверхпроводящем состоянии

4.5. Эффект Мёссбауэра

Перед тем как обратиться непосредственно к эффекту Мёссбауэра, мы предварительно ознакомимся с теми явлениями, которые протекают при рассеянии света на атоме. С квантово-механической точки зрения процесс рассеяния состоит в поглощении атомом первичного фотона с частотой ω и одновременном испускании вторичного фотона с частотой ω' . Рассеивающий атом может при этом вернуться в свое начальное состояние (такое рассеяние называют *когерентным*) либо оказаться в каком-нибудь другом (в этом случае рассеяние называют *комбинационным*).

Наиболее интенсивно атом поглощает свет в том случае, когда частота ω первичного излучения совпадает с одной из собственных частот, отвечающих разрешенному переходу из основного состояния в возбужденное (явление, получившее название *резонансного поглощения*). Когерентное излучение, связанное с возвращением атома в основное состояние, называют в этом случае *резонансным излучением* или *резонансной флуоресценцией*. Очевидно, что в пренебрежении эффектами отдачи атома при поглощении и излучении частоты ω и ω' первичного и вторичного фотонов совпадают в пределах естественной ширины линии.

Явление резонансной флуоресценции было экспериментально обнаружено американским физиком Р. Вудом в 1902 г. Вудом было отмечено, что при внесении в пламя горелки атомов натрия (столовая соль) пламя окрашивается в желтый цвет (окраска обеспечивается интенсивным излучением желтой D-линии, переход $3P \rightarrow 3S$). Свет от горелки затем направляли на пары натрия, находившиеся в запаянной колбе при комнатной температуре. При этом наблюдали характерное желтое свечение холодных паров натрия в колбе. Впоследствии подобное свечение, связанное с переизлучением света, наблюдали и для других веществ.

Эффект Мёссбауэра во многом схож с явлением резонансной флуоресценции (по этой причине в литературе его часто называют *ядерным гамма-резонансом*, сокращенно ЯГР).

Подобно атомам, ядра характеризуются дискретным энергетическим спектром; состояние с минимальной энергией называют *основным*, а остальные — *возбужденными*. Радиационные переходы между ядерными уровнями приводят к появлению коротковолнового электромагнитного излучения, получившего название γ -излучения (ядерные переходы характеризуются энергиями от десятков килоэлектрон-вольт до десятков мегаэлектрон-вольт). Время жизни τ обычных возбужденных состояний ядер относительно γ -переходов характеризуются величинами порядка 10^{-7} — 10^{-12} с. Как и в атомах, в ядрах встречаются возбужденные состояния с аномально большим временем жизни, достигающим многих секунд и даже часов. Ядра, находящиеся в подоб-

ных метастабильных состояниях, называют *изомерными* по отношению к тем же самым ядрам в основном или возбужденных состояниях обычного типа. Как правило, метастабильные состояния располагаются низко над основным, а само их существование связано с высокой степенью запрета относительно радиационного перехода в основное состояние.

Можно было бы думать, что и для γ -излучения существует явление ядерной резонансной флуоресценции, подобное резонансной флуоресценции в оптике. Однако многочисленные попытки наблюдать такое явление с γ -излучением долгое время были безуспешны. Причина этих неудач состояла в следующем. Ранее, в § 3.8, мы установили, что линии излучения и поглощения для одного и того же атомного перехода смещены друг относительно друга на $2\Delta\omega_R = 2R/\hbar$, где R — средняя энергия отдачи, определяемая формулой (3.8.19). Для видимого света этот сдвиг значительно меньше как естественной $\delta\omega_{\text{ест}}$, так и доплеровской $\delta\omega_{\text{д}}$ ширины, так что линии испускания и поглощения практически совмещены одна с другой (см. оценку в конце § 3.8).

Совершенно иная ситуация складывается для γ -излучения ядер, и связано это в первую очередь с тем, что энергия γ -квантов значительно превосходит энергию фотонов видимого света. Оценим по формуле (3.8.19) среднюю энергию отдачи ядра, которую запишем в виде $R = (\Delta E_{nm})^2 / (2m_{\text{я}}c^2)$, где ΔE_{nm} — энергия перехода, $m_{\text{я}}$ — масса ядра, практически совпадающая с массой атома: $m_{\text{я}} \approx m_{\text{а}}$. При энергии перехода $\Delta E_{nm} = 100$ кэВ и $m_{\text{а}} \approx 10^{11}$ эВ, а $R \approx 0,5 \cdot 10^{-1}$ эВ. По формуле $\Gamma = \hbar/\tau$ оценим *естественную ширину спектральной линии*. Приняв в качестве оценки времени жизни возбужденного состояния значение $\tau \approx 10^{-12}$ с, получим, что $\Gamma \approx 0,7 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Из полученных оценок следует, что вследствие отдачи ядра линии излучения и поглощения γ -кванта из-за сильного относительного смещения ($2R \gg \Gamma$) практически не перекрываются. Иными словами, излученный ядром γ -квант не может поглотиться ядром того же типа, что исключает возможность ядерной резонансной флуоресценции для свободных атомов.

В этом пункте следует сразу оговориться, что нами не учтен еще один механизм уширения спектральных линий, а именно доплеровское уширение (см. § 3.8). Учтем тепловое движение атомов излучающей газовой среды. Для атома с массой $m_{\text{а}}c^2 \approx 10^{11}$ эВ при комнатной температуре средняя скорость теплового движения составляет примерно 300 м/с. Доплеровская ширина линии, оцениваемая по формуле (3.8.27), при этом составляет $\hbar\delta\omega_{\text{д}} \approx 0,15$ эВ.

Сравнение Γ и $\hbar\delta\omega_{\text{д}}$ показывает, что в газовых средах уже при комнатной температуре ширины спектральных линий ядер определяются в основном доплеровской шириной, причем $\hbar\delta\omega_{\text{д}} \gg 2R$.

Именно из-за эффекта Доплера линии излучения и поглощения частично перекрываются и появляется возможность резо-

нансного поглощения части γ -квантов, отвечающих крыльям распределения. На рис. 4.14 изображено относительное расположение спектральных линий излучения и поглощения; ΔE_{nm} определяет энергию перехода; R — средняя энергия отдачи ядра.

Так обстоит дело со сравнительно «мягкими» γ -квантами с энергией $\hbar\omega \approx \Delta E_{nm} = 100$ кэВ. С увеличением энергии перехода R растет пропорционально $(\hbar\omega)^2$, а ширина линии $\hbar\delta\omega_d \sim \hbar\omega$, так что более типичным следует считать условие $2R \gg \hbar\delta\omega_d$. Поэтому для наблюдения ядерной резонансной флуоресценции следует значительно повышать температуру излучающей и поглощающей сред.

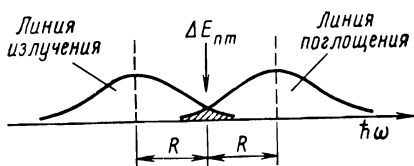


Рис. 4.14

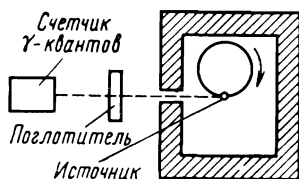


Рис. 4.15

Компенсации сдвига линий $2R$ можно в принципе добиться и иным способом, не прибегая к повышению температуры. Для этого необходимо сообщить значительную, но вполне достижимую скорость поглотителю относительно излучателя. Такой метод был использован Мунем, который осуществил резонансное поглощение γ -квантов ядрами свободных атомов, поместив источник на ободе быстро вращающегося диска (рис. 4.15). Излучение выводилось наружу сквозь узкий канал в массивном свинцовом контейнере и направлялось на поглотитель. Установленный за поглотителем счетчик регистрировал интенсивность γ -излучения, прошедшего через поглощающее вещество.

Очевидно, что для совмещения линий излучения и поглощения источник необходимо сообщить по направлению к поглотителю скорость v , равную удвоенной скорости отдачи $v_{отд} = (2R/m_a)^{1/2} = c[\Delta E_{nm}/(m_a c^2)]$. В случае радиоактивного изотопа золота ^{198}Au , использованного Мунем, необходимая скорость источника для компенсации отдачи составляла 800 м/с, что было на пределе достижимой с помощью центрифуги скорости.

В 1958 г. немецкий физик-экспериментатор Р. Мёссбауэр исследовал резонансное поглощение γ -излучения радиоактивного твердого иридия ^{191}Ir в иридиевой же нерадиоактивной фольге. Энергия изучаемого перехода составляла $\Delta E_{nm} = 129$ кэВ, средняя энергия отдачи $R \approx 0,05$ эВ. Для того чтобы уменьшить доплеровское уширение линий и тем самым снизить поглощение

γ -квантов, Мёссбауэр решил охладить источник и поглотитель. Однако при этом обнаружилось, что понижение температуры не уменьшило, как ожидалось, а, наоборот, значительно усилило резонансное поглощение γ -квантов.

Этот на первый взгляд парадоксальный результат обусловлен тем, что излучающие и поглощающие ядра не свободны, а входят в состав твердого тела. Рассмотренное выше излучение свободным ядром может быть реализовано в этом случае лишь при условии, что энергия отдачи велика по сравнению с энергией связи атома в кристалле. Однако энергия связи, как следует из оценки в § 4.1, порядка нескольких электрон-вольт и значительно превышает энергию отдачи R . Поэтому атом, ядро которого излучает γ -квант, не может изменить свое положение в решетке, а энергия перехода ΔE_{nm} в соответствии с законами сохранения энергии и импульса должна как-то распределиться между γ -квантом, кристаллом как единым телом и упругими колебаниями решетки. В последнем случае вылет γ -кванта, сопровождающийся изменением внутреннего состояния

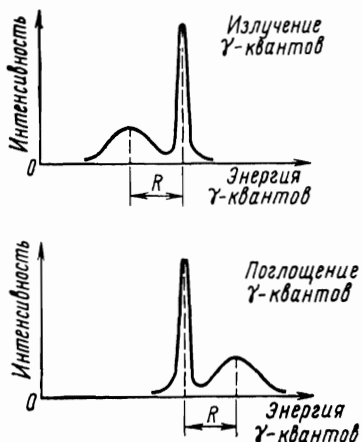


Рис. 4.16

кристалла, приводит к рождению фононов.

Ясно, что в том случае, когда отдачу испытывает твердое тело как целое, в силу его макроскопически большой массы сдвиг энергии излучаемого γ -кванта практически равен нулю. Для такого упругого процесса, не меняющего внутреннего состояния кристалла, в спектральном распределении интенсивности излучения и поглощения γ -квантов возникают несмещенные линии (острые пики на рис. 4.16). Эти линии располагаются над широким и относительно невысоким фоном, образуемым γ -квантами, вылет (или поглощение) которых сопровождается рождением фононов в кристалле.

Несмещенные линии в принципе существуют всегда, и вопрос сводится к тому, каковы их интенсивности, или, другими словами, какова относительная вероятность бесфононного излучения (или поглощения) γ -квантов.

Нетрудно сообразить, что при неупругих процессах в кристалле должны преимущественно возбуждаться фононы самой большой частоты ω_m и соответственно энергии $\hbar\omega_m = k\Theta$ (Θ — дебаевская температура кристалла, см. § 4.3). Действительно, колебания решетки с максимальной частотой ω_m характеризуются минимальной длиной волны $\lambda = 2a$, при которой смещения сосед-

них атомов происходят в противофазе (см. § 4.2). Длинноволновые же колебания с $\lambda \gg a$ требуют согласованного движения практически с одинаковой фазой большой группы атомов решетки. Поэтому представляется маловероятным, чтобы такой упорядоченный способ колебания, требующий одновременного приведения в движение большого коллектива атомов, был инициирован при излучении (или поглощении) γ -кванта отдельным ядром.

С другой стороны, вероятность теплового возбуждения фононов с частотой ω_m при низкой температуре кристалла $T \ll \Theta$ экспоненциально мала (см. § 4.3). В этих условиях возможность появления таких фононов при γ -излучении связывается со значением параметра $R/(\hbar\omega_m)$. Если отношение $R/(\hbar\omega_m)$ для кристалла с данной дебаевской температурой Θ и рассматриваемого радиоактивного ядра с энергией перехода ΔE_{nm} и массой m_a оказывается не больше единицы, наиболее вероятным становится процесс бесфононного излучения и поглощения γ -кванта. Такой процесс получил название эффекта Мёссбауэра*.

С ростом температуры кристалла интенсивность несмещенной мёссбауэровской линии резко падает. Этот факт объясняется тем, что фононы являются бозе-частицами, а следовательно, вероятность их рождения возрастает с увеличением числа уже существующих в кристалле фононов. Отмеченная причина объясняет установленное Мёссбауэром падение резонансного поглощения γ -квантов твердым телом при повышении его температуры.

Из довольно значительного в настоящее время списка ядер, у которых обнаружен эффект Мёссбауэра, чаще всего в задачах ядерной физики и физики твердого тела используют радиоактивные изотопы ^{57}Fe и ^{119}Sn , обладающие низкоэнергетическими переходами с малой естественной шириной уровней. Так, для этих ядер характерным является чрезвычайно малое отношение естественной ширины линии Γ к энергии перехода: для ^{119}Sn мёссбауэровский переход имеет параметры $\Delta E_{nm} = 23,8$ кэВ; $\Gamma = 0,27 \times 10^{-7}$ эВ (время жизни $\tau = 2,7 \cdot 10^{-8}$ с) и $\Gamma/\Delta E_{nm} \approx 1,3 \cdot 10^{-12}$; для ^{57}Fe — $\Delta E_{nm} = 14,4$ кэВ; $\Gamma = 0,47 \cdot 10^{-8}$ эВ (время жизни $\tau = 1,4 \times 10^{-7}$ с) и $\Gamma/\Delta E_{nm} = 3,4 \cdot 10^{-13}$.

Столь высокая монохроматичность мёссбауэровских линий излучения обеспечивает высокое разрешение спектральных исследований. В качестве первого примера сошлемся на классический опыт Мёссбауэра, в котором идея измерительного метода основана на использовании эффекта Доплера. Внутри высокой трубы, охлаждаемой жидким гелием, располагались источник и поглотитель. Источник был прикреплен к концу длинного штока, совершавшего возвратно-поступательное движение. При включении установки Мёссбауэр наблюдал исчезновение резонансно-

* За открытие эффекта в 1961 г. Р. Мёссбауэр был удостоен Нобелевской премии.

го поглощения γ -излучения. Однако в отличие от рассмотренного выше опыта Муна в эксперименте Мёссбауэра эффект наблюдался при скорости относительного движения источника и поглотителя порядка нескольких миллиметров в секунду, так как за счет бесфононного излучения и поглощения γ -квантов необходимо было обеспечить доплеровский сдвиг масштаба естественной ширины линии ($v = c(\Delta\omega/\omega) = c(\Gamma/\Delta E_{nm}) \approx 0,4$ мм/с), а не порядка энергии отдачи.

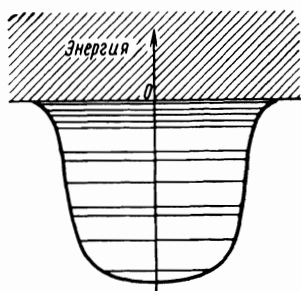


Рис. 4.17

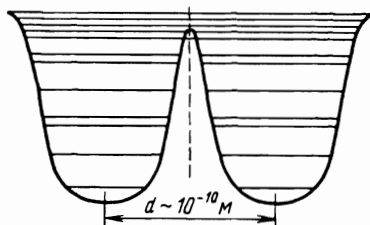


Рис. 4.18

В качестве второго примера отметим тонкий эксперимент, поставленный в 1960 г. американцами Р. Паундом и Дж. Ребкой, которым удалось измерить в лабораторных условиях смещение мёссбауэровской линии в гравитационном поле Земли. Тем самым было доказано экспериментально существование эффекта гравитационного красного смещения фотонов, предсказанного общей теорией относительности.

§ 4.6. Квантовая теория свободных электронов в кристалле

Известно, что эффективная потенциальная энергия электрона в атоме может быть представлена в виде потенциальной ямы (рис. 4.17). Спектр разрешенных отрицательных значений, развитый в яме, дискретен и отвечает связанным состояниям электрона. Положительные значения энергии образуют непрерывный спектр, который характерен для свободного электрона с инфинитной траекторией движения.

Если сблизить два первоначально изолированных атома до расстояния d порядка атомных размеров, то, как показывает эксперимент, в результате взаимодействия между ними уменьшится высота потенциального барьера, разделяющего атомы (рис. 4.18). Снижение высоты барьера объясняется электростатическим притяжением электронов одного атома ядром другого.

Поскольку связь электронов с атомом тем сильнее, чем ближе

расположен электрон к «своему» ядру, соседний атом должен сильнее всего возмущать внешние валентные электроны, расположенные на верхних энергетических уровнях. Для них в отличие от электронов внутренних оболочек возможен с заметной вероятностью туннельный («подбарьерный») переход от одного атома к другому. В результате валентные электроны коллективизируются и занимают общие для системы двух атомов уровни энергии (рис. 4.18).

В кристаллах атомы расположены на расстояниях d порядка нескольких атомных размеров, так что к ним в полной мере применимы изложенные выше соображения. При определенных условиях (и это является, например, характерной особенностью металлов) валентные электроны не остаются локализованными у данного атома, а получают возможность перемещаться по всему объему кристалла. При этом область локализации таких электронов макроскопически велика и для них характерен квазинепрерывный энергетический спектр.

С этой особенностью поведения валентных электронов связан термин «свободные электроны в металле», который, однако, нельзя понимать буквально, так как поведение отдельного электрона в металле существенно отличается от поведения свободного изолированного электрона в вакууме.

Масса ионов, расположенных в узлах решетки, много больше массы электронов, поэтому в основу теории твердого тела положено адиабатическое приближение (см. § 3.9). Совокупность валентных электронов образует быструю подсистему кристалла, а совокупность ионов — медленную. В соответствии со смыслом этого приближения считают, что электроны движутся в эффективном потенциальном поле, образованном периодической последовательностью тяжелых ионов в фиксированных положениях. Электронная подсистема кристалла, кроме того, заключена внутри потенциального ящика, образованного поверхностью кристалла.

Рассмотрим некоторые особенности поведения электронного газа в кристалле. Первая особенность связана с тем, что электрон является ферми-частицей, вследствие чего система электронов подчиняется принципу Паули и описывается статистикой Ферми — Дирака.

Вторая особенность поведения электронов в твердом теле, имеющая сугубо квантовое происхождение, связана с волновым характером движения электронов. Она заключается в том, что при некоторых значениях импульса электрона в результате его взаимодействия с периодической структурой решетки происходит интерференция электронных волн, отраженных от отдельных ионов. В результате при определенных условиях интерференции электронная волна вообще не может распространяться в кристалле. Следствием этого является возникновение полос разрешенных и запрещенных значений энергии, которые могут иметь

электроны в кристалле (более подробно этот вопрос рассмотрен в § 47).

Сформулируем основное квантово-механическое уравнение, описывающее поведение валентных электронов в кристалле. Это уравнение должно последовательно учитывать взаимодействие электронов как с ионами решетки, так и между собой. Среди различных методов приближенного решения общей задачи плодотворным оказывается **метод одноэлектронного приближения**. Согласно этому приближению, задача о поведении всей совокупности электронов заменяется анализом движения одного электрона в поле эффективного потенциала, учитывающего наряду с полем ионов и самосогласованное усредненное поле всех остальных электронов.

Волновую функцию одноэлектронной задачи ищут в виде решения стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (4.6.1)$$

где E — полная энергия электрона, а оператор Гамильтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U(\mathbf{r}) \quad (4.6.2)$$

включает в себя эффективную потенциальную энергию $U(\mathbf{r})$ электрона в поле кристалла.

На начальном этапе рассмотрения положим в формуле (4.6.2) $U(\mathbf{r}) \equiv 0$, т. е. будем считать, что валентные электроны движутся в пределах кристалла совершенно свободно. В этом нулевом по $U(\mathbf{r})$ приближении найдем спектр разрешенных значений E и отвечающие им собственные функции нулевого гамильтониана $\hat{H} = -[\hbar^2/(2m_e)]\Delta$. В следующем параграфе мы уточним решение одноэлектронной задачи, включив в гамильтониан эффективную потенциальную энергию.

Известно, что плоская волна де Бройля

$$\psi(\mathbf{r}) = A \exp[(i\mathbf{p}\mathbf{r})/\hbar] \quad (4.6.3)$$

является решением уравнения Шредингера для свободной частицы. В выражении (4.6.3) A — произвольная амплитуда волны, \mathbf{p} — импульс электрона, связанный с его энергией E соотношением

$$E = p^2/(2m_e) = (\hbar k)^2/(2m_e), \quad (4.6.4)$$

где $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ — волновой вектор электронной волны.

Поскольку движение электрона ограничено объемом кристалла, функция (4.6.3) нормируется к единице условием

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

где V — объем кристалла. Таким образом, нормированное решение имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = (V)^{-1/2} \exp[i(\mathbf{p}\mathbf{r})/\hbar] = (V)^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (4.6.5)$$

Для истинно свободной частицы значения импульса \mathbf{p} (а вместе с ним \mathbf{k} и E) могут быть любыми. Для электрона в кристалле даже в нулевом по $U(\mathbf{r})$ приближении функция (4.6.5) должна удовлетворять определенным граничным условиям. Поскольку решения выбраны нами в виде бегущих волн (4.6.5), сформулируем эти условия в виде циклических граничных условий (см. § 4.2). Альтернативный выбор решений в форме стоячих волн требовал бы иных граничных условий с обращением в нуль электронных волн на границах образца. Результативно обе системы решений приводят к эквивалентным следствиям.

Пусть для простоты кристалл имеет форму куба со стороной L . В соответствии с формулой (4.2.31) компоненты вектора \mathbf{k} по декартовым осям координат должны удовлетворять равенствам

$$k_x = (2\pi/L)n_1, \quad k_y = (2\pi/L)n_2, \quad k_z = (2\pi/L)n_3, \quad (4.6.6)$$

где n_1, n_2 и n_3 — целые числа, принимающие независимо друг от друга значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

В соответствии с условием (4.6.6) квантуется значение волнового вектора, а следовательно, квантуется и энергия свободного электрона в кристалле:

$$E_{\mathbf{k}} = (\hbar\mathbf{k})^2 / (2m_e) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (4.6.7)$$

Таким образом, в нулевом по $U(\mathbf{r})$ приближении собственные значения оператора \hat{H}_0 даются формулой (4.6.7), а одноэлектронные состояния описываются бегущими волнами вида (4.6.5) $\psi_{n_1, n_2, n_3, m_s}(\mathbf{r}, \sigma)$ (мы включили в набор одночастичных квантовых чисел проекцию спина электрона на ось квантования $m_s = \pm 1/2$, а в состав аргумента — спиновую координату σ).

Не повторяя рассуждений § 4.2, запишем выражение для числа бегущих волн, модули волновых векторов которых лежат в интервале от k до $k + dk$ (см. (4.2.33)):

$$dN_k = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \quad (4.6.8)$$

(в (4.6.8) учтено, что каждому значению k отвечают два состояния с различной ориентацией спина электрона).

С помощью формул

$$k = \sqrt{2m_e E} / \hbar \quad \text{и} \quad dk/dE = m_e / (\hbar \sqrt{2m_e E})$$

из (4.6.8) получим выражение для числа одноэлектронных состояний с энергией в интервале от E до $E + dE$:

$$d\nu(E) = \frac{V}{\pi^2} k^2 \frac{dk}{dE} dE = 4\pi V \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} E^{1/2} dE. \quad (4.6.9)$$

Энергетическая плотность состояний, отнесенная к единице объема, составляет (см. (3.13.28))

$$g(E) = d\nu(E)/(V dE) = 4\pi \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} E^{1/2}, \quad (4.6.10)$$

и закон распределения свободных электронов кристалла по энергии дается формулой (3.13.30):

$$dn(E) = g(E) f(E) dE = 4\pi \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{E^{1/2}}{e^{(E-\mu)/(kT)} + 1} dE. \quad (4.6.11)$$

Условие нормировки распределения имеет вид (ср. с (3.13.31))

$$4\pi \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{e^{(E-\mu)/(kT)} + 1} dE = n, \quad (4.6.12)$$

где $n = N/V$ — концентрация валентных электронов в образце.

Рассмотрим основные свойства электронного газа при достаточно низких температурах. Термин «низкие температуры», как мы увидим ниже, имеет довольно условный характер, так как температуры, о которых пойдет речь, фактически могут быть, с других точек зрения, достаточно высокими.

При абсолютном нуле температуры (полностью вырожденный фермионный газ, находящийся в основном состоянии) электроны распределены по различным одночастичным состояниям таким образом, что полная энергия газа минимальна и равна E_0 . Поскольку, согласно принципу Паули, в каждом квантовом состоянии, задаваемом четверкой чисел n_1, n_2, n_3 и n_s , может находиться не более одной частицы, электроны заполняют попарно все уровни с энергией от наименьшей (равной нулю) до наибольшей $E_{\text{макс}}$, значение которой определяется концентрацией свободных электронов в металле.

Значение энергии верхнего, заполненного электронами уровня при $T=0$ называют *уровнем Ферми* или *энергией Ферми*: $\mu(0) = E_F$. Рис. 4.19 иллюстрирует характер распределения по энергии свободных электронов в металле при $T=0$ (см. формулу (4.6.11)). Заштрихованная на рисунке площадь дает значение концентрации электронов.

Значение энергии Ферми можно найти из формулы (4.6.12), положив в ней $T=0$:

$$4\pi \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = n.$$

После интегрирования и несложных преобразований найдем, что

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (4.6.13)$$

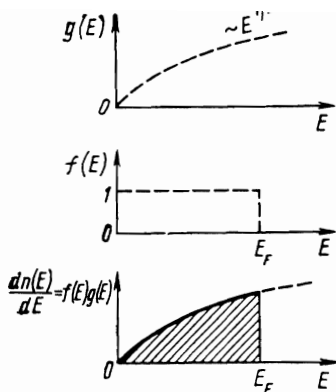


Рис. 4.19

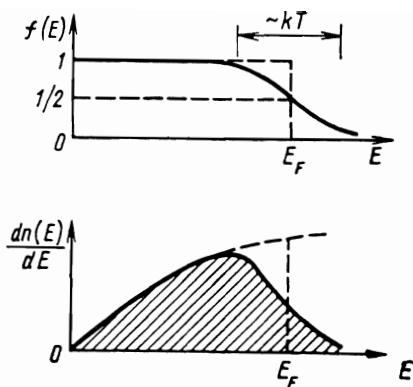


Рис. 4.20

В соответствии с полученным выражением E_F определяется концентрацией валентных электронов. Концентрация электронов проводимости в типичных металлах порядка 10^{28} — 10^{29} м⁻³. Приняв в качестве характерной величины $n = 5 \cdot 10^{28}$ м⁻³, получим числовую оценку для E_F :

$$E_F = \frac{(1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 0,91 \cdot 10^{-30}} (3\pi^2 \cdot 5 \cdot 10^{28})^{2/3} \approx 8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \approx 5 \text{ эВ.}$$

При $T=0$ полная энергия электронного газа (энергия основного состояния)

$$\begin{aligned} E_0 &= \int E dN(E) = V \int_0^{E_F} E g(E) f(E) dE = \\ &= 4\pi V \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = 4\pi V \frac{(2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2}{5} E_F^{5/2}. \end{aligned}$$

Подставив сюда выражение (4.6.13), получим

$$E_0 = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m_e} N (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (4.6.14)$$

Разделив эту энергию на полное число электронов в образце N , найдем среднюю энергию одного электрона:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} E_F. \quad (4.6.15)$$

Рассмотрим теперь основные свойства электронного газа при температурах, отличных от нуля, но являющихся еще достаточно низкими. Критерий малости температуры достаточно очевиден: низкой считается температура, для которой kT значительно мень-

ше энергии Ферми ($kT \ll E_F$). Это условие можно сформулировать в ином виде, если ввести так называемую *температуру Ферми*: $T_F = E_F/k$.

Низкой считается температура, при которой $T \ll T_F$. Очевидно, что для такой температуры тепловое возбуждение электронного газа незначительно, поскольку при нагревании лишь малая часть электронов, заполняющих состояния в узком энергетическом слое вблизи уровня Ферми, может увеличить свою кинетическую энергию, перейдя на более высокие свободные уровни. Подавляющая масса электронов, расположенных на более глубоких уровнях, останется в прежнем энергетическом состоянии и, следовательно, не будет участвовать в процессе нагревания металла. Энергетическая ширина слоя состояний, между которыми возможно тепловое перераспределение электронов, порядка kT (на рис. 4.20 изображено распределение валентных электронов по одночастичным состояниям для теплового возбуждения при низкой температуре).

Отметим еще одно важное проявление принципа Паули, обратившись к вычислению электронной теплоемкости металлов. Если бы электроны были классическими частицами, на каждый свободный электрон в металле при температуре T приходилась бы энергия $\frac{3}{2}kT$. В том случае, когда каждый из N атомов кристалла отдает один валентный электрон, суммарный вклад электронов в теплоемкость металла должен составить $C_{\text{кл}} = \frac{3}{2}Nk$.

Однако измерения показали, что на самом деле этот вклад существенно меньше. Так, при комнатной температуре $T_K = 300\text{K}$ электронная теплоемкость металлов $C_{\text{эл}}$ составляет примерно $1/100$ от указанной величины.

Причины такого несоответствия легко понять, если взглянуть на рис. 4.20. Действительно, при нагревании образца вклад подавляющей части N электронов во внутреннюю энергию металла остается практически постоянным. Испытывают тепловое возбуждение и, следовательно, приобретают дополнительную энергию лишь электроны, находящиеся в состояниях с энергиями $\sim kT$ вблизи уровня Ферми. Энергия, приобретаемая каждым из таких электронов, порядка kT , а доля их от общего числа порядка отношения T/T_F . Таким образом, при повышении температуры образца от абсолютного нуля до некоторой конечной температуры T часть электронов (примерно в количестве $N(T/T_F)$) может испытать тепловое возбуждение. Каждый из $N(T/T_F)$ электронов обладает избыточной тепловой энергией порядка kT , так что полная энергия теплового возбуждения электронов равна примерно $(NT/T_F)kT$. Отсюда электронная теплоемкость металла

$$C_{\text{эл}} \sim Nk(T/T_F) \sim C_{\text{кл}}(T/T_F). \quad (4.6.16)$$

Как следует из (4.6.16), электронная теплоемкость металлов линейно меняется с температурой вблизи абсолютного нуля,

стремясь к нулю при $T \rightarrow 0$. Примем для оценки $T_F \approx 5 \cdot 10^4$ К, тогда при комнатной температуре значение $C_{эл}$, согласно (4.6.16), составит примерно $1/100$ от классической теплоемкости $C_{кл}$.

§ 4.7. Движение электронов в периодическом поле кристалла

Уточним решение общей задачи, обратившись к одночастичному уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (4.7.1)$$

в котором $U(\mathbf{r})$ описывает эффективную потенциальную энергию электрона в кристалле. Функция $U(\mathbf{r})$ учитывает наряду с полем ионов и самосогласованное усредненное поле всех остальных электронов.

Мы покажем, что собственные значения энергии E уже не описываются простым законом (4.6.7), а распадаются на ряд зон (или полос), в которых энергия электрона квазинепрерывна в широких областях изменения \mathbf{k} и претерпевает разрывы при определенных значениях \mathbf{k} . Весь энергетический спектр разбивается при этом на ряд зон так называемых *разрешенных значений* энергии, разделенных энергетическими щелями — областями *запрещенных значений*.

Периодичность поля $U(\mathbf{r})$ (пространственный период этой функции определяется структурой решетки) приводит также к изменению вида волновой функции валентного электрона. Как мы увидим ниже, вместо бегущей плоской волны с постоянной амплитудой (4.6.5) в качестве решения (4.7.1) будет выступать волна с модулированной амплитудой, представляющей собой периодическую с периодом решетки функцию.

Рассмотрим для простоты движения электрона в одномерном кристалле, в котором поле $U(x)$ обладает пространственным периодом a :

$$U(x) = U(x + a). \quad (4.7.2)$$

Условие (4.7.2) физически очевидно, поскольку указывает на инвариантность потенциальной энергии взаимодействия электрона с кристаллом при трансляции на расстояние, равное постоянной решетки.

Введем новый оператор \hat{T} — *оператор трансляции*, определяемый формулой

$$\hat{T} f(x) = f(x + a), \quad (4.7.3)$$

где $f(x)$ — произвольная функция координаты x .

Пусть $\psi(x)$ является решением одномерного варианта уравнения Шредингера (4.7.1), т. е. удовлетворяет уравнению

$$\hat{H}(x) \psi(x) = E \psi(x), \quad (4.7.4)$$

в котором в силу условия (4.7.2) гамильтониан $\hat{H}(x)$ инвариантен относительно трансляции на период решетки: $\hat{H}(x) = \hat{H}(x+a)$. Подействуем оператором \hat{T} на обе части уравнения (4.7.4). В результате получим для левой части

$$\hat{T}\hat{H}(x)\psi(x) = \hat{H}(x+a)\psi(x+a) = \hat{H}(x)\psi(x+a),$$

для правой

$$\hat{T}E\psi(x) = E\hat{T}\psi(x) = E\psi(x+a).$$

В итоге вместо исходного уравнения (4.7.4) получим новое:

$$\hat{H}(x)\psi(x+a) = E\psi(x+a). \quad (4.7.5)$$

Сравнивая (4.7.4) и (4.7.5), мы видим, что функции $\psi(x)$ и $\psi(x+a)$ являются собственными функциями одного гамильтониана и принадлежат к одному и тому же собственному значению энергии. Следовательно, они могут отличаться только постоянным множителем:

$$\psi(x+a) = T\psi(x), \quad (4.7.6)$$

где T — некоторое постоянное число. Последнее утверждение сделано на основании известной теоремы квантовой механики о том, что *в одномерной задаче все энергетические уровни дискретного спектра не вырождены**.

Найдем число T , фигурирующее в равенстве (4.7.6). Для этого запишем очевидное соотношение, являющееся обобщением (4.7.6):

$$\psi(x+la) = T^l\psi(x), \quad (4.7.7)$$

где l — произвольное целое число.

Имея в виду прикладные цели последующего рассмотрения, наложим на функцию $\psi(x)$ периодические граничные условия:

$$\psi(x) = \psi(x+L), \quad (4.7.8)$$

где $L = Na$ — длина одномерного кристалла. Отсюда на основании (4.7.7) получим, что

$$\psi(x+Na) = T^N\psi(x) = \psi(x) \quad (4.7.9)$$

и, таким образом,

$$T^N = 1, \text{ или } T = \exp(i2\pi q/N), \quad (4.7.10)$$

где q может принимать значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

* Мы не будем останавливаться на доказательстве этой теоремы. Читателям, интересующимся доказательством, рекомендуем, например, книгу: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 1974, § 21.

Таким образом, функция $\psi(x)$, удовлетворяющая условиям (4.7.6) и (4.7.8), может быть записана в общем виде как

$$\psi_q(x) = u_q(x) \exp[i2\pi qx/(Na)] = u_q(x) \exp(i2\pi qx/L), \quad (4.7.11)$$

где $u_q(x) = u_q(x+a)$ — произвольная периодическая функция с периодом решетки a .

Покажем, что функция (4.7.11) удовлетворяет условию (4.7.6). Для этого, воспользовавшись свойством периодичности функции $u_q(x)$ и выражением (4.7.10), найдем, что

$$\psi(x+a) = u_q(x+a) e^{i \frac{2\pi q(x+a)}{Na}} = u_q(x) e^{i \frac{2\pi q x}{Na}} e^{i \frac{2\pi q a}{N}} = T\psi(x).$$

Аналогично доказывается равенство (4.7.8).

Если воспользоваться стандартным обозначением

$$(2\pi/L)q \equiv k, \quad \text{где } q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (4.7.12)$$

то функция, являющаяся решением уравнения Шредингера (4.7.4) и описывающая поведение валентного электрона в пространственно-периодическом поле кристалла $U(x)$, примет вид

$$\psi_k(x) = u_k(x) \exp(ikx). \quad (4.7.13)$$

Решение (4.7.13) представляет собой бегущую волну с дебройлевской длиной волны $\lambda = 2\pi/k$, движущуюся в положительном ($k > 0$) или отрицательном ($k < 0$) направлении оси Ox .

В общем случае трехмерного кристалла найденные решения имеют вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (4.7.14)$$

где функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладает трехмерной периодичностью кристалла, \mathbf{k} — волновой вектор электронной волны. Явный вид функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ определяется конкретной зависимостью потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ и значением \mathbf{k} .

Функции (4.7.14) называют *функциями Блоха* в честь американского физика Ф. Блоха, внесшего большой вклад в разработку зонной теории твердого тела.

Нетрудно видеть, что, как и в приближении свободных электронов, мы характеризуем каждое электронное состояние волновым вектором \mathbf{k} , но в отличие от решения (4.6.5) с постоянной амплитудой модулирующий фактор $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ содержит координатную зависимость. Поэтому волна вида (4.7.14) уже не является собственной функцией оператора импульса, а следовательно, состояние электрона не характеризуется определенным импульсом. Физически это понятно, поскольку, пролетая в кристалле и взаимодействуя с его периодическим полем, электрон непрерывно изменяет свой импульс. Разумеется, полная энергия электрона $E_{\mathbf{k}}$ и здесь остается интегралом движения.

Экспериментально установлено, что потенциал отдельного иона решетки металла оказывается более короткодействующим,

чем кулоновский потенциал $\varphi_{\text{кул}} = Ze/r$ эквивалентного изолированного иона (здесь $+Ze$ — заряд иона). Это связано с тем, что газ коллективизированных валентных электронов, заполняющих решетку, частично экранирует заряд ионов. Одним из наиболее простых приближений для экранированного потенциала иона явилась предложенная Дебаем формула

$$\varphi_{\text{экр}} = \frac{Ze}{r} \exp(-r/r_{\text{д}}),$$

где r — расстояние от центра иона до точки наблюдения, а под $r_{\text{д}}$ понимается эффективный радиус взаимодействия иона с электроном (величина $r_{\text{д}}$ порядка атомных размеров).

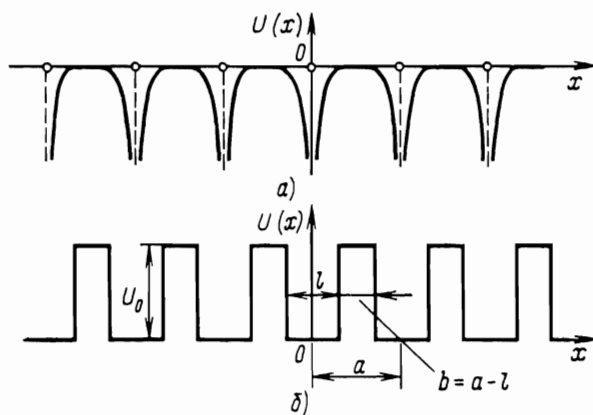


Рис. 4.21

Из-за эффекта экранирования потенциальная энергия и импульс электрона могут считаться практически постоянными в значительной области пространства решетки: в этой области (при $r > r_{\text{д}}$) электрон фактически свободен. В непосредственной же близости к центру иона (при $r < r_{\text{д}}$) взаимодействие иона с электроном существенно меняет состояние электрона. На рис. 4.21, а схематически изображен ход потенциальной энергии электрона в одномерном периодическом поле положительных ионов кристалла.

Хорошим модельным приближением к функции $U(x)$ является последовательность прямоугольных потенциальных ям и барьеров, имеющая период решетки (рис. 4.21, б). Здесь каждая яма имитирует истинный ход потенциальной энергии в окрестности иона. Это так называемая *модель Кронига и Пенни* (1931), допускающая простое и точное математическое решение уравнения (4.7.4) и передающая основные свойства периодической решетки.

Для состояний электрона с не слишком большой энергией ($E < U_0$) частица практически локализована в одной из ям. Однако собственные функции, описывающие состояние электрона в яме и отвечающие высоким энергетическим уровням, с заметной амплитудой могут проникать сквозь барьер. Электрон в таких состояниях с конечной вероятностью может переходить из ямы в яму, перемещаясь, таким образом, по всему кристаллу.

Поскольку при этом время пребывания электрона в отдельной яме становится конечным, возникает уширение первоначально

изолированного уровня в полосу энергий (см. § 3.8). Как следует из общих результатов (см. (2.11.35)), проницаемость прямоугольного барьера в значительной степени зависит не только от его ширины, но также и от превышения высоты барьера U_0 над энергией частицы. Поэтому заметное уширение испытывают уровни, расположенные у верхней границы потенциальной ямы. В пределе потенциальных барьеров нулевой ширины ($b \rightarrow 0$) мы получим одну протяженную яму, ограниченную макроскопическими размерами образца, в котором разрешены любые значения энергии (свободный электрон в потенциальной яме, образованной поверхностью металла).

На рис. 4.22 схематически изображены разрешенные значения энергии электрона в изолированной потенциальной яме конечной глубины и в модели Кронига и Пенни. Обратим внимание на то, что каждая полоса разрешенных значений энергии отвечает определенному дискретному уровню в изолированном атоме и что энергетические щели (запрещенные зоны) возникают даже при значении $E > U_0$.

Решения одномерного уравнения Шредингера (4.7.4) с модельным потенциалом Кронига и Пенни должны удовлетворять условиям непрерывности функций $\psi_k(x)$ и $d\psi_k(x)/dx$ точно так, как это имело место в случае изолированного прямоугольного барьера конечной ширины. Эти условия накладывают ограничения на собственные значения энергии E_k , приводя к более сложной, чем в случае свободного электрона (4.6.7), зависимости от k .

Может возникнуть вопрос: каким образом возникают ограничения на допустимые значения энергии электрона? В случае изолированного барьера конечной ширины мы располагали шестью амплитудами в выражениях для волновых функций и четырьмя условиями сшивки (см. § 2.11, п. 2). Из условий сшивки по заданной амплитуде налетающей волны мы находили неизвестные

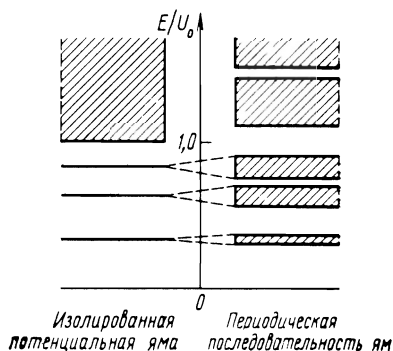


Рис. 4.22

амплитуды волны, проникающей под барьер, и волны, проходящей за него. При этом энергия электронного состояния могла быть любой.

В задаче с периодической последовательностью прямоугольных барьеров кроме условия непрерывности и гладкости пси-функции возникает еще одно дополнительное условие (4.7.6), связанное с трансляционной инвариантностью пси-функции. Это условие приводит к полосам разрешенных и запрещенных значений энергий электрона в кристалле*.

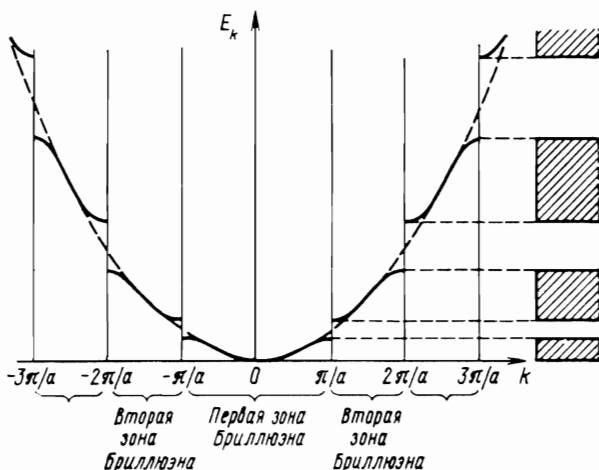


Рис. 4.23

Энергетические щели в спектре возникают при значениях волнового числа, удовлетворяющих условию

$$k = \pm(\pi/a), \pm(2\pi/a), \dots, \pm(n\pi/a), \dots \quad (4.7.15)$$

На рис. 4.23 представлена зависимость энергии электрона от волнового числа для движения в одномерном периодическом поле кристалла. Штриховой линией показана энергия электрона в приближении свободных электронов. При удалении от границ зон Бриллюэна возмущающая роль периодической решетки становится несущественной.

Происхождение энергетических щелей между зонами Бриллюэна может быть объяснено как результат брэгговского отражения бегущих электронных волн. Если начальная волна, распространяющаяся в периодической решетке кристалла, проходит сквозь систему потенциальных барьеров, расположенных на оди-

* Читателям, интересующимся деталями расчетов, мы рекомендуем книгу: Соколов А. А., Тернов И. М., Жуковский В. Ч. Квантовая механика. М., 1979, § 28.

наковых расстояниях a друг от друга, она испытывает частичное отражение на каждом из этих барьеров. Рассматриваемая картина подобна прохождению световой волны через слоистую полупрозрачную среду, в которой участки потенциальных барьеров представляют собой «оптически» более плотную среду.

В общем случае отраженные волны не согласованы по фазе между собой, и в результате их наложения в кристалле не возникает отраженной волны с заметной амплитудой. Однако все волны оказываются в одинаковой фазе, если разность хода двух соседних отраженных волн $2a$ оказывается равной целому числу длин волн λ начальной волны:

$$2a = n\lambda. \quad (4.7.16)$$

Нетрудно видеть, что условие (4.7.16) представляет собой формулу Брэгга — Вульфа, написанную для случая нормального падения волны ($\varphi = \pi/2$) на систему атомных плоскостей с расстоянием a между ними (см. формулу (1.3.3)).

Этот результат позволяет понять из простых качественных соображений появление энергетической щели в спектре энергии электрона. Действительно, при значениях k (4.7.15) происходит полное внутреннее отражение электронных волн, препятствующее прохождению тока электронов в кристалле.

Числовой пример. Оценим порядок ширины разрешенной зоны, воспользовавшись для этого формулой (4.6.4) и приняв для k значение π/a . Для характерного межатомного расстояния в кристалле $a = 3 \cdot 10^{-10}$ м мы получим

$$\Delta E_k \sim \frac{(\pi\hbar)^2}{2m_e a^2}; \quad \Delta E_k \sim \frac{(\pi \cdot 1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 0,9 \cdot 10^{-30} \cdot (3 \cdot 10^{-10})^2} \approx 0,7 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \approx 4 \text{ эВ}.$$

В заключение рассмотрим одну важную особенность функций Блоха. Волновое число k в соответствии с определением (4.7.12) может принимать лишь такие значения, при которых пси-функция (4.7.13) удовлетворяет циклическим граничным условиям. Всегда возможно, а часто и удобно ограничиться значениями k , лежащими в первой зоне Бриллюэна. Действительно, пусть мы имеем функцию Блоха

$$\psi_{k'}(x) = u_{k'} \exp(i k' x), \quad (4.7.17)$$

в которой k' лежит вне первой зоны. В этом случае путем добавления (или вычитания) целого числа $2\pi/a$ можно добиться того, чтобы волновое число

$$k = k' \pm s(2\pi/a), \quad (4.7.18)$$

где s — целое число, оказалось внутри первой зоны Бриллюэна. Покажем, что при выполнении равенства (4.7.18) функции $\psi_{k'}(x)$ и $\psi_k(x)$ описывают одно и то же состояние электрона, а следовательно, волновые векторы k' и k эквивалентны.

Из функции (4.7.17), подставляя в нее (4.7.18), получим

$$\begin{aligned} \psi_{k'}(x) &= u_{k'}(x) e^{i k' x} = u_{k'}(x) e^{i \left(k \mp s \frac{2\pi}{a} \right) x} = \\ &= \left(u_{k'}(x) e^{\mp i s \frac{2\pi}{a} x} \right) e^{i k x} = u_k(x) e^{i k x} = \psi_k(x), \end{aligned} \quad (4.7.19)$$

где

$$u_k(x) = u_{k'}(x) e^{\mp i s \frac{2\pi}{a} x} \text{ или } u_k = u_{k' \pm s \frac{2\pi}{a}} = u_{k'} e^{\mp i s \frac{2\pi}{a} x}. \quad (4.7.20)$$

Равенство (4.7.20) достаточно очевидно, поскольку фактор $\exp\left(\pm i s \frac{2\pi}{a} x\right)$, так же как и функции $u_k(x)$ и $u_{k'}(x)$, является периодической функцией с периодом a и модулем, равным единице.

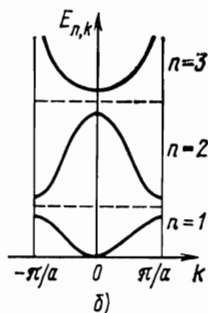
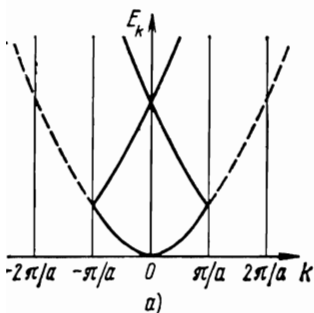


Рис. 4.24

На рис. 4.24, а изображена зависимость энергии электрона от приведенного волнового числа в приближении свободных электронов; рядом для сравнения на рис. 4.24, б — для электрона в периодическом поле одномерного кристалла. В точках $\pm\pi/a$ и 0, там, где зоны для свободного электрона были вырождены, они теперь отделяются друг от друга зонами запрещенных значений энергии.

Возникающая в схеме приведенных зон неоднозначность функции E_k разрешается следующим образом. О состоянии с наименьшей энергией при заданном приведенном волновом числе говорят как о состоянии из первой энергетической зоны. Следующее по значению энергии состояние с тем же k относится ко второй зоне и т. д. Таким образом, состояние электрона в поле кристалла однозначно определяется заданием приведенного волнового числа k и номера зоны n ($n=1, 2, 3, \dots$), а обозначения функций Блоха и собственных значений энергии содержат зонный индекс: $\psi_{n,k}(x)$ и $E_{n,k}$.

§ 4.8. Энергетические зоны в кристаллах. Металлы, полупроводники, диэлектрики

Рассмотрим кристалл в форме параллелепипеда с ребрами по осям Ox , Oy и Oz , соответственно равными L_x , L_y , L_z . Предположим, что основу его решетки образует простая кубическая элементарная ячейка* с постоянной a . В этом случае соотношения $L_x = aN_x$, $L_y = aN_y$ и $L_z = aN_z$ определяют числа элементарных ячеек вдоль соответствующих ребер кристалла. В том случае, когда элементарная ячейка содержит один атом, N_x , N_y и N_z определяют значения чисел атомов, укладываемых на соответствующих ребрах; $N = N_x N_y N_z$ — полное число атомов в образце.

Как было установлено в предыдущем параграфе, любое одночастичное состояние валентного электрона в разрешенной зоне характеризуется блоховской функцией вида (4.7.14) $\psi_{n,\mathbf{k},m_s}(\mathbf{r}, \sigma)$ и энергией $E_{n,\mathbf{k}}$. Здесь \mathbf{k} — волновой вектор электронной волны, приведенный к первой зоне Бриллюэна, квантовое число $m_s = \pm 1/2$ характеризует проекции спина электрона на ось квантования, индекс n нумерует последовательность зон. Мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием и считаем, что значения энергии не зависят от спинового состояния электрона, т. е. вырождены по числу m_s .

В каждой разрешенной зоне $E_{n,\mathbf{k}}$ — непрерывная функция волнового вектора \mathbf{k} (как и в одномерном случае). Совокупность функций $E_{n,\mathbf{k}}$ называют *энергетической зонной структурой* данного кристалла.

Наложение циклических граничных условий приводит к известному закону квантования вектора \mathbf{k} (см. 4.2.31):

$$k_x = (2\pi/L_x)n_1, \quad k_y = (2\pi/L_y)n_2, \quad k_z = (2\pi/L_z)n_3, \quad (4.8.1)$$

где n_1 , n_2 и n_3 — целые числа, принимающие независимо друг от друга значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

Выбор \mathbf{k} в пределах первой зоны Бриллюэна

$$-(\pi/a) \leq k_x, \quad k_y, \quad k_z < (\pi/a) \quad (4.8.2)$$

определяет область изменения чисел n_i :

$$\begin{aligned} -(N_x/2) \leq n_1 < (N_x/2); \quad -(N_y/2) \leq n_2 < (N_y/2); \\ -(N_z/2) \leq n_3 < (N_z/2). \end{aligned} \quad (4.8.3)$$

В соответствии с неравенствами (4.8.3) вектор \mathbf{k} в разрешенной зоне может принимать всего $N = N_x N_y N_z$ различных значе-

* Элементарная ячейка образуется наименьшими базисными векторами кристалла. Поскольку полная трансляционная симметрия кристалла определяется набором этих базисных векторов, структура всего кристалла задается структурой элементарной ячейки. Можно себе представить, что кристалл строится путем бесконечного повторения элементарной ячейки в направлениях базисных векторов.

ний. Отсюда следует важный вывод о том, что *полное число одноэлектронных состояний (волновых векторов) в любой зоне Бриллюэна равно числу элементарных ячеек в кристалле.*

Так как каждое из этих состояний дважды вырождено из-за спина, то в соответствии с принципом Паули *каждая разрешенная зона может вместить по два электрона на одну элементарную ячейку.* Это положение оказывается очень важным при рассмотрении вопроса о заполнении состояний в энергетических зонах различных кристаллов.

Полученный результат о числе одноэлектронных состояний в разрешенной зоне имеет наглядную интерпретацию, если обратиться к мысленному процессу объединения первоначально

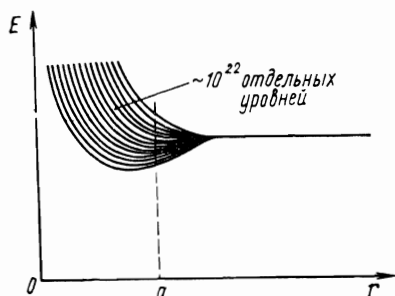


Рис. 4.25

изолированных N одинаковых атомов какого-либо вещества в кристалл. Пока атомы находятся на больших расстояниях друг от друга и не взаимодействуют между собой, они имеют тождественную схему уровней с одинаковым заполнением электронами этих уровней. Ограничимся для простоты случаем невырожденного уровня в изолированном атоме. В системе

из N одинаковых невзаимодействующих атомов имеем N -кратное вырождение этого уровня. По мере сближения атомов между ними возникает все усиливающееся взаимодействие, приводящее к перестройке атомных уровней. Взаимодействие снимает вырождение, в результате чего вместо одного N -кратно вырожденного уровня в системе из N изолированных атомов возникает энергетическая система кристалла, состоящая из N очень близко расположенных одноэлектронных уровней.

Оценим среднее расстояние между соседними уровнями в разрешенной зоне. Примем значение постоянной решетки $a = 3 \times 10^{-10}$ м, что приведет к объему элементарной ячейки $V_{\text{я}} = 2,7 \cdot 10^{-28}$ м³. Число ячеек в кристалле объемом $V = 1 \cdot 10^{-6}$ м³ составит $N = 3,7 \cdot 10^{22}$. На рис. 4.25 изображена схема образования зонной структуры твердого тела при объединении первоначально свободных атомов в кристалл (a — расстояние между соседними атомами, отвечающее постоянной решетки). При ширине зоны 4 эВ среднее расстояние между уровнями равно $\sim 10^{-22}$ эВ.

Характер зонной структуры твердого тела определяется двумя основными факторами: свойствами отдельных атомов, образующих кристалл, и типом решетки. Атомарные состояния с большими квантовыми числами n и l характеризуются тем, что отвечающие им волновые функции простираются на значительные расстояния от ядра (в качестве иллюстрации мы сошлемся

на рис. 2.19). Поэтому для таких состояний взаимное влияние атомов при объединении их в кристалл заметно проявляется даже при больших расстояниях между атомами. В этом можно убедиться на примере натрия (рис. 4.26). При межатомных расстояниях, сравнимых с постоянной решетки твердого натрия $a \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м, влияние соседних атомов на положение уровней $1s$, $2s$ и $2p$ (первые два уровня на рисунке не представлены) практически не сказывается. Для $3s$ -, $3p$ - и более высоких уровней влияние окружения существенно, и при образовании твердого тела эти уровни расщепляются в энергетические зоны.

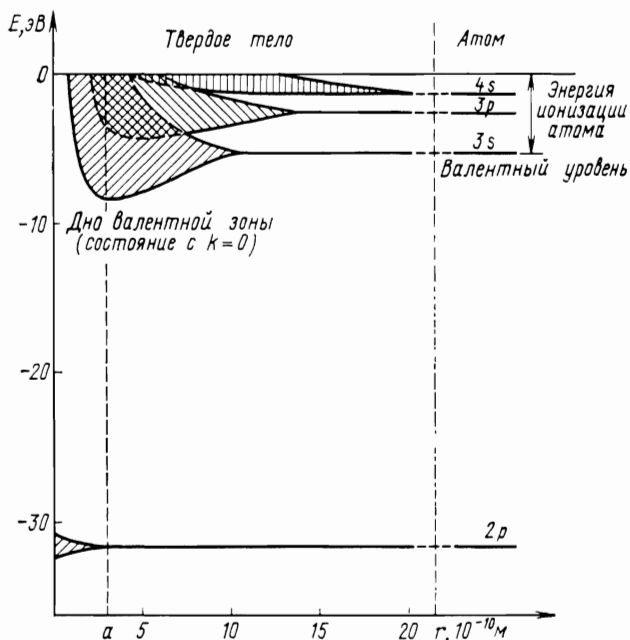


Рис. 4.26

Как видно из этого рисунка, зоны в твердом теле можно разбить на две группы: глубоколежащие зоны электронов внутренних оболочек атомов и высоколежащие зоны внешних электронов. Зоны первой группы относительно узки, а их положение не сильно смещается относительно атомных уровней в изолированных атомах, из которых они возникают. Существенным оказывается и то, что эти зоны всегда целиком заполнены электронами.

Зоны второй группы возникают из внешних частично заполненных электронами состояний изолированных атомов. Разрешенную зону, возникающую из состояния, в котором находятся валентные электроны в основном состоянии атома, называют *ва-*

лентной (в рассмотренном примере валентная зона натрия возникает из $3s$ -состояния).

При абсолютном нуле температуры кристалл находится в основном состоянии с наименьшей энергией электронной подсистемы. В этом случае в соответствии с принципом Паули электроны занимают нижайшие разрешенные уровни энергии вплоть до уровня Ферми. В общем случае трехмерного кристалла значение энергии Ферми $E_F(\mathbf{k})$ образует некоторую поверхность в \mathbf{k} -пространстве. В кристаллах кубической симметрии в приближении свободных электронов, когда $E_k \sim k^2$ (см. (4.6.7)), эта поверхность представляет собой сферу с радиусом $k_F = \sqrt{2m_e E_F / \hbar}$. В основном состоянии кристалла (при $T=0$) все одноэлектронные состояния внутри сферы заполнены, а все состояния вне сферы свободны.

В общем случае анизотропных кристаллов значение энергии Ферми зависит как от модуля, так и от направления вектора \mathbf{k} относительно кристаллографических осей. При этом зависимость $E_F(\mathbf{k})$ образует сложную поверхность в \mathbf{k} -пространстве. Отметим, что в физике твердого тела разработаны экспериментальные методы восстановления вида этой поверхности.

Обратим внимание еще на одну особенность зонной структуры кристалла. В идеализированном одномерном случае не происходит пересечения зон, поскольку все зоны отделены друг от друга энергетическими щелями (см., например, рис. 4.24, б). В реальных трехмерных кристаллах в определенных кристаллографических направлениях имеют место пересечения зон, в результате чего дно верхней зоны оказывается расположенным ниже потолка нижней. Такое пересечение сопровождается частичным перераспределением электронов между состояниями зон.

Большинство электронных свойств кристаллов определяются состояниями электронов, расположенных вблизи поверхности Ферми. В первую очередь это относится к явлениям переноса, таким, как электропроводность и электронная теплопроводность. Действительно, существование упорядоченного потока электронов обязательно означает наличие дополнительной (по отношению к основному состоянию) энергии у электронной подсистемы кристалла. Такая энергия может возникнуть только за счет возбуждения электронов при переходе их из основного состояния на свободные уровни, незначительно отличающиеся по энергии от исходных. Например, нагревание кристалла до некоторой температуры $T \ll T_F = E_F/k$ или наложение на него внешнего электрического поля могут изменить заполнение одноэлектронных состояний только вблизи E_F .

Для уровня Ферми при $T=0$ (основное состояние кристалла) будем различать два случая:

1) валентная зона целиком заполнена электронами. Между самым высоким состоянием валентной зоны и самым низким со-

стоянием расположенной над ней свободной зоны, называемой *зоной проводимости*, лежит широкая запрещенная зона;

2) валентная зона (или совокупность перекрывающихся валентных зон) заполнена не полностью. За последним заполненным уровнем квазинепрерывно следует первый свободный уровень. В этом случае валентная зона является в то же время зоной проводимости. Рис. 4.27 иллюстрирует эти возможности.

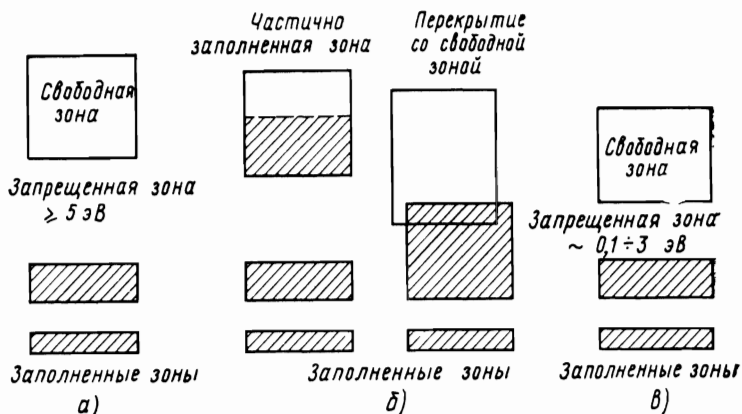


Рис. 4.27

Электроны заполненных зон не участвуют в явлениях переноса, поэтому в первом случае твердое тело ведет себя как *диэлектрик* (рис. 4.27, а), а во втором случае — как *металл* (рис. 4.27, б). Между этими двумя предельными случаями расположен *полупроводник* (рис. 4.27, в). Он относится к первому случаю, но в отличие от диэлектриков ширина запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости у полупроводника настолько мала, что теплового возбуждения достаточно для переброса электронов из заполненной валентной зоны в свободную зону проводимости. С этим механизмом связан типичный для полупроводников экспоненциальный рост проводимости с увеличением температуры.

Твердое тело, в котором на элементарную ячейку приходится один свободный электрон, — всегда металл. Представителями таких тел являются одновалентные щелочные металлы Li, Na, K и т. д. и благородные металлы Cu, Ag, Au. Так, в рассмотренном выше примере натрия верхняя граница заполненных уровней валентной 3s-зоны приходится в основном состоянии на середину зоны, так что электроны, находящиеся на уровнях вблизи E_F , могут свободно переходить на более высокие свободные уровни в этой зоне за счет теплового или электрического возбуждения.

Твердое тело, в котором на элементарную ячейку приходится нечетное число электронов, как правило, является металлом. Например, решетка трехвалентного алюминия содержит один атом на элементарную ячейку, а каждый атом алюминия может отдать при образовании кристалла три электрона, находящихся в состояниях $3s$ и $3p$ (см. табл. 3.2). Таким образом, в алюминии достаточно валентных электронов для заполнения ровно полутора зон. Поэтому в его основном состоянии заполнена первая зона, вторая и третья зоны заполнены частично, а четвертая и более высокие — свободны.

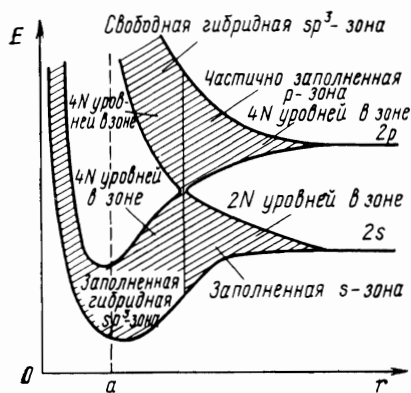


Рис. 4 28

Твердое тело, в котором на элементарную ячейку приходится четное число электронов, — это не обязательно диэлектрик. Все дело в том, что существенными для проводимости тела являются не только свойства отдельного атома, но и тип его решетки. Например, на первый взгляд может показаться, что магний, атомы которого имеют по два электрона на уровне $3s$ (см. табл. 3.2), не проводник, поскольку в нем ва-

лентная $3s$ -зона заполнена целиком. На самом деле магний является металлом, так как его валентная $3s$ -зона при характерных для твердого магния межатомных расстояниях пересекается с $3p$ -, $4s$ - и более высокими зонами. Такое частичное перекрытие зон приводит к тому, что энергетически более выгодным оказывается не заполнение в основном состоянии нижней зоны, а переход части электронов в верхние свободные зоны.

Интересна зонная структура кристаллов, образованных атомами IV группы периодической системы элементов и обладающих решеткой типа алмаза. К таким веществам относятся углерод (в виде алмаза), кремний, германий, олово и свинец. Характерной особенностью электронной конфигурации всех этих элементов является то, что она заканчивается двумя электронами на последнем уровне (см. табл. 3.2). Из общих соображений можно было бы ожидать, что все перечисленные вещества являются металлами. На самом деле все обстоит гораздо сложнее и углерод (алмаз) представляет собой прекрасный диэлектрик, кремний и германий — типичные полупроводники, олово (в зависимости от кристаллической модификации) может быть как металлом, так и полупроводником, а свинец — металл (хотя и не очень хороший). Зонная теория твердых тел объясняет такую последовательность свойств кристаллов следующим образом. На элементарную ячейку кристалла со структурой типа алмаза при-

ходятся два атома. При образовании твердого тела в ковалентной связи принимают участие четыре электрона s - и p -уровней каждого атома — всего восемь электронов на элементарную ячейку. Такого количества электронов достаточно для полного заполнения четырех разрешенных зон. Эти зоны образуются из четырех уровней свободного атома: в случае C это один $2s$ - и три $2p$ -уровня, в случае Si — один $3s$ - и $3p$ -уровня и т. д. При сближении атомов зоны перекрываются и «смешиваются» таким образом, что вместо полностью заполненной s -зоны и частично заполненной p -зоны возникают две так называемые гибридные Zp^3 -зоны, из которых одна полностью заполнена, а другая совершенно свободна. Рис. 4.28 иллюстрирует на примере алмаза зонную структуру кристаллов, образованных атомами IV группы периодической системы элементов (a — постоянная решетки). Как следует из этого рисунка, заполненная и свободная зоны для характерного межатомного расстояния алмаза разделены значительным энергетическим интервалом. Отмеченная выше особенность свойств твердых C (алмаз), Si , Ge , Sn и Pb полностью определяется шириной запрещенной зоны. В углероде ширина этой зоны равна $7,0$ эВ, в Si — $1,12$ эВ, в Ge — $0,67$ эВ, в Sn — $0,08$ эВ, а Pb фактически не имеет запрещенной зоны. Физической причиной сужения запрещенной зоны с ростом Z является возрастание среднего расстояния между ядром и валентными электронами, происходящее вследствие увеличения квантового числа n валентных состояний.

§ 4.9. Сверхпроводимость

Явление *сверхпроводимости* было открыто в 1911 г. в физической лаборатории Лейденского университета голландским физиком Г. Камерлинг-Оннесом. Это открытие стало возможным благодаря тому, что в 1908 г. этим же ученым был получен жидкий гелий и стала доступной область температур вблизи абсолютного нуля*.

Как физическое явление, сверхпроводимость привлекает к себе внимание по той причине, что наряду со сверхтекучестью жидкого гелия II она представляет собой квантовомеханическое явление, наблюдаемое в макроскопическом масштабе.

Исследуя сопротивление ртути (это вещество можно получить в чистом виде) при низких температурах, Камерлинг-Оннес обнаружил, что по достижении температуры, близкой к 4 К, электрическое сопротивление ртути скачком обращается в нуль или, во всяком случае, до чрезвычайно малого значения. Дальнейшие исследования для ряда других металлов и соединений показали, что сходным образом ведут себя многие вещества.

* За разработку методики и получение жидкого гелия Г. Камерлинг-Оннес был удостоен в 1913 г. Нобелевской премии.

Это явление назвали *сверхпроводимостью*, а те вещества, в которых оно наблюдается при конечной, отличной от абсолютного нуля температуре, — *сверхпроводниками*.

Температура T_K , при которой происходит переход в сверхпроводящее состояние, называют *критической*. Состояние вещества (способного стать сверхпроводником) выше T_K называют *нормальным*, а ниже — *сверхпроводящим*.

Возникает вопрос: можно ли экспериментально констатировать точное равенство нулю сопротивления образца? Вопрос этот, на первый взгляд праздный, на самом деле имеет смысл, поскольку из-за приборной погрешности, всегда присутствующей в измерениях, можно установить лишь верхний предел сопротивления. Экспериментально, однако, было найдено, что он чрезвычайно мал. Так, удельное сопротивление свинца в сверхпроводящем состоянии не превышает $4 \cdot 10^{-25}$ Ом·м, что примерно в 10^{16} раз меньше удельного сопротивления при комнатной температуре такого превосходного проводника, как медь. Таким образом, по достижении образцом критической температуры скачок его сопротивления составляет примерно 17 порядков, что позволяет с полным основанием говорить об идеальной проводимости или об абсолютном равенстве нулю электрического сопротивления.

В 1959 г. американский физик Коллинз сообщил об эксперименте, цель которого состояла в обнаружении возможного затухания индукционного тока, наведенного в кольце из сверхпроводника. Даже через два с половиной года после начала опыта им не было отмечено никакого уменьшения тока.

В настоящее время экспериментально установлено, что примерно половина металлов переходит в сверхпроводящее состояние. Однако основную часть сверхпроводников образуют не чистые металлы, а их сплавы и соединения. Любопытно отметить, и такой факт: очень хорошие проводники, такие, как медь, серебро, золото, характеризующиеся малым сопротивлением в обычном состоянии, вовсе не проявляют сверхпроводящих свойств.

Самыми высокими температурами, при которых происходит переход в сверхпроводящее состояние, обладают именно сплавы и соединения. Так, самой высокой критической температурой среди чистых веществ характеризуется ниобий ($T_K \approx 9,3$ К), а самой низкой — иридий ($T_K \approx 0,14$ К). Среди сверхпроводников рекордным долгое время являлось соединение ниобия с германием Nb_3Ge ($T_K \approx 23$ К). Сейчас в металлокерамике достигнут переход в сверхпроводящее состояние при $T_K \approx 100$ К. Этот результат носит поистине революционный характер. Однако, по некоторым оценкам, и этот порог вскоре должен быть значительно повышен.

Как показывает эксперимент, значение T_K зависит не только от химического состава вещества, но и от его кристаллической структуры. Например, существуют две различные кристалличе-

ские модификации лантана (α -La и β -La) характеризующиеся своей критической температурой $T_K \approx 4,8$ К для α -La и $T_K \approx 5,95$ К для β -La.

Существуют сверхпроводящие сплавы (примером может быть CuS), компоненты которых в чистом виде не обнаруживают сверхпроводимости.

Из этих данных об особенностях сверхпроводников следует, что *сверхпроводимость представляет собой коллективный эффект, связанный со структурой всего образца.*

Отсутствие сопротивления является фундаментальным, но не единственным свойством сверхпроводников. У них наблюдается аномалия магнитных, тепловых и ряда других свойств, и по этой причине более правильным было бы говорить не просто о сверхпроводимости, а об особом состоянии вещества при температуре ниже критической температуры фазового перехода.

Кратко остановимся на тепловых свойствах сверхпроводников. Как известно (см. § 4.4 и 4.6), теплоемкость металла складывается из теплоемкости кристаллической решетки $C_{реш}$ и электронной теплоемкости $C_{эл}$. При очень низких температурах в нормальном состоянии образца основной вклад в его теплоемкость вносит электронная подсистема, поскольку $C_{реш} \sim T^3$, а $C_{эл} \sim T$ при $T \rightarrow 0$.

В сверхпроводящем состоянии соотношение между $C_{реш}$ и $C_{эл}$ существенно меняется, поскольку теперь электронная теплоемкость при $T \rightarrow 0$ убывает, стремясь к нулю, не по степенному, а по экспоненциальному закону: $C_{эл}^{(св)} \sim \exp[-a(T_K/T)]$, где a — положительная постоянная, не зависящая от температуры. Если говорить только об электронной теплоемкости металла, то при переходе точки $T = T_K$ наблюдается скачок теплоемкости (рис. 4.29), причем $C_{эл}^{(св)}(T_K)$ превосходит $C_{эл}(T_K)$ примерно в два с половиной раза.

Теоретическое объяснение сверхпроводимости значительно отстало по времени от момента его экспериментального открытия. После многочисленных попыток различных авторов только в 1957 г., т. е. примерно полвека спустя, была построена микроскопическая теория сверхпроводимости. Ее авторами стали американские физики Дж. Бардин, Л. Купер и Дж. Шриффер *

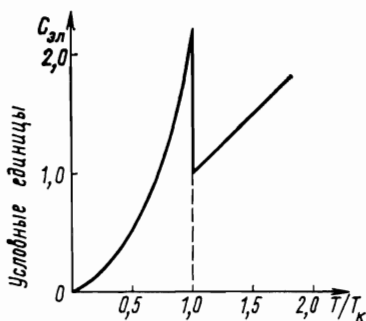


Рис. 4.29

* В 1972 г. создатели теории сверхпроводимости были удостоены Нобелевской премии.

Развитую ими теорию по первым буквам их фамилий называют сокращенно **теорией** или **моделью БКШ**. Стал понятен механизм образования сверхпроводящего состояния, который, как и следовало ожидать, носит сугубо квантово-механический характер.

Ввиду значительной сложности теории БКШ мы в данной книге ограничимся качественными соображениями, передающими ее физический смысл. Оказывается, что в образовании сверхпроводящего состояния ведущую роль играет взаимодействие электронов проводимости с тепловыми колебаниями решетки. Это утверждение на первый взгляд может показаться парадоксальным, поскольку, как известно, именно рассеяние электронов тепловыми колебаниями решетки ответственно за появление сопротивления у образца в нормальном состоянии. Однако на самом деле это означает только то, что механизм сверхпроводимости совершенно отличен от механизма обычной проводимости.

Каков же этот механизм? Взаимодействие электрона с решеткой в свете современных концепций описывается в терминах электрон-фононного взаимодействия. Физически это означает следующее: электрон, перемещаясь в кристалле, посредством своего кулоновского поля поляризует (деформирует) кристаллическую решетку. Нарушение режима колебаний решетки приводит к ее возбуждению, т. е. к рождению в ней фононов. При этом, как было показано Купером (1956), испускание электроном с импульсом p фонона с импульсом $\hbar k$ и последующее поглощение этого фонона другим электроном с импульсом p' приводит к эффективному притяжению этих электронов. При очень низкой температуре в сверхпроводящем состоянии образца это притяжение преобладает над кулоновским отталкиванием между электронами.

В результате такого электрон-электронного взаимодействия посредством обмена фононом возникает связанное состояние двух электронов, получившее название *куперовской пары*. Существенно то, что минимальной энергией такая пара обладает в том случае, когда импульсы взаимодействующих электронов равны по модулю и противоположны по направлению: $p' = -p$, а также когда их спины ориентированы антипараллельно. Таким образом, куперовские пары с минимальной энергией характеризуются нулевыми импульсом и спином, ведут себя как бозе-частицы и могут накапливаться в одном и том же состоянии (их число в образце не фиксируется).

Как известно, максимальная энергия фонона определяется соотношением $\hbar\omega_m = k\Theta$, где Θ — дебаевская температура кристалла. Поэтому участвовать в образовании куперовских пар в сверхпроводнике могут лишь те электроны проводимости, которые занимают энергетические уровни в узком слое шириной $\sim k\Theta$ вблизи поверхности Ферми ($k\Theta \ll E_F$). При этом если суммарная энергия двух электронов, находящихся на поверхности Ферми, в нормальном состоянии образца равна $2E_F$, то в сверхпроводя-

щем состоянии энергия куперовской пары, образованной этими электронами, оказывается меньшей:

$$E = 2E_F - \Delta, \quad (4.9.1)$$

где Δ — положительная постоянная величина, определяющая энергию связи пары.

Таким образом, наличие эффективного притяжения между электронами, ведущую роль в котором играет решетка кристалла, приводит к тому, что спаривание этих частиц оказывается энергетически выгодным процессом.

Энергия спаривания, как показывают оценки, очень мала. Достаточно повысить температуру сверхпроводника до значения $T > T_K$, и тепловое возбуждение разрушит пару. Однако для этого требуется конечная энергия, равная энергии связи Δ пары. Поэтому в сверхпроводящем состоянии движение такой пары становится устойчивым и тепловые колебания решетки не возмущают его.

В микроскопической теории сверхпроводимости наряду с понятием основного состояния сверхпроводника при $T = 0$ вводится также понятие возбуждений или *квазичастиц*, возникающих в нем при температурах, отличных от нуля.

В нормальном состоянии металла электронный спектр квазинепрерывен и при $T > 0$ К энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми, может быть сколь угодно малой:

$$\xi(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - E_F = (\hbar \mathbf{k})^2 / (2m_e) - (\hbar \mathbf{k}_F)^2 / (2m_e), \quad (4.9.2)$$

где $\hbar \mathbf{k}$ — импульс электрона, выраженный через волновой вектор электронной волны; k_F — введенный в § 4.8 радиус ферми-сферы в \mathbf{k} -пространстве. Нетрудно сообразить, что здесь речь идет об электронах, отвечающих «хвосту» распределения Ферми — Дирака с энергией $E(\mathbf{k}) > E_F$.

В сверхпроводнике, имеющем отличную от нуля температуру, появляются квазичастицы, энергия которых может меняться на сколь угодно малое значение, такие квазичастицы ведут себя поэтому как обычные электроны. Они описываются обычным распределением Ферми — Дирака (см. § 3.13):

$$\langle N(E) \rangle = 1 / [e^{E/(kT)} + 1], \quad (4.9.3)$$

в котором химический потенциал μ положен равным нулю, поскольку число квазичастиц в системе не фиксировано.

Энергетический спектр этих квазичастиц дается иным, чем (4.9.2) выражением:

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(T)}, \quad (4.9.4)$$

где $\Delta(T)$ — энергетическая щель при данной температуре T . С ростом T ширина щели Δ убывает, обращаясь в нуль по достиже-

нии температуры T_K . Максимальное значение энергии Δ связывается с критической температурой соотношением

$$\Delta_{\text{макс}} \approx kT_K, \quad (4.9.5)$$

где k — постоянная Больцмана. Если принять для оценки $T_K \approx 20$ К, то $\Delta_{\text{макс}} \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$ эВ.

При $T \rightarrow 0$ число квазичастиц в соответствии с законом (4.9.3) становится экспоненциально малым. Для температур низких, но таких, что $T > T_K$, когда $\Delta(T > T_K) = 0$ и сверхпроводящее состояние невозможно, функция (4.9.3) переходит в выражение, описывающее обычные электроны в нормальном металле (см. (3.13.26)). Напомним, что выражение $\xi(\mathbf{k})$ (4.9.2) дает энергию электрона, отсчитанную от энергии Ферми.

Центральным пунктом теории сверхпроводимости является наличие (при $T < T_K$) энергетической щели в спектре возбуждений сверхпроводника. В таком спектре нет состояний, отстоящих от основного на сколь угодно малую величину, как это имеет место в нормальном состоянии металла. В известном смысле это напоминает полупроводник с запрещенной зоной шириной $\sim \Delta$.

При $T < T_K$ в электронной подсистеме сверхпроводника условно различают «нормальную» и «сверхпроводящую» компоненты. Квазичастицы характеризуют «нормальное» движение в образце, сопровождающееся рассеянием на тепловых колебаниях решетки; «сверхпроводящая» компонента связана с куперовскими парами. Если в сверхпроводнике возбужден ток, обычные процессы рассеяния не могут вызвать его затухания, так как куперовские пары представляют собой устойчивые образования, для разрушения которых, т. е. для возбуждения в металле квазичастиц, необходимо затратить конечную энергию, равную энергии связи $\Delta(T \approx 0)$. Этим и объясняется равенство нулю сопротивления образца в сверхпроводящем состоянии.

Отметим также, что разрушить сверхпроводимость и перевести образец в нормальное состояние можно не только нагрев его, но и пропустив по нему значительный ток или поместив его в достаточно сильное внешнее магнитное поле.

Осмысление последних экспериментальных достижений в физике сверхпроводников требует существенной модернизации теории БКШ.

Глава 5

ФИЗИКА АТОМНОГО ЯДРА

§ 5.1. Состав и характеристики атомного ядра

Ядро представляет собой систему сильно взаимодействующих между собой частиц — *нуклонов*, удерживаемых вместе ядерными силами притяжения и движущихся внутри ядра с нерелятивистскими скоростями. Характерная энергия нуклона в ядре $E \approx 40$ мэВ, откуда

$$v = c \sqrt{2E/(m_n c^2)}; \quad v = c \sqrt{2 \cdot 40 / (9,4 \cdot 10^2)} \approx 0,3c;$$

здесь $m_n c^2$ — масса нуклона, выраженная в энергетических единицах.

Как и любая квантово-механическая система, ядро характеризуется набором квантовых чисел, связанных с интегралами движения. Такими интегралами движения в стационарных состояниях ядра являются энергия, спин (полный механический момент), четность пси-функции. Импульс ядра в целом выпадает из рассмотрения, поскольку свойства ядра изучают в системе его центра масс.

Основными характеристиками стабильных ядер являются *заряд, масса, энергия связи, радиус, энергетический спектр состояний*.

Радиоактивные (нестабильные) *ядра* характеризуются целым рядом дополнительных параметров: время жизни (период полураспада), тип радиоактивных превращений, энергетический спектр и поляризация испускаемых частиц и т. д.

Как и всякая квантовая система, ядро может находиться в различных состояниях, обладающих в общем случае различной энергией. Истинно стационарным является состояние стабильного ядра с наименьшей возможной для данного ядра энергией (*основное состояние*). Всякое возбужденное состояние ядра неустойчиво, так как из него с той или иной вероятностью возможны спонтанные переходы в более низкие состояния с испусканием γ -квантов или других частиц.

Кратко перечислим основные свойства частиц, образующих ядро.

1. Протон. Протон (p) — положительно заряженная частица с зарядом, равным элементарному заряду e . Масса протона $m_p = 1836,15 m_e$ почти в 2000 раз превосходит массу электрона m_e ; в энергетических единицах $m_p = 938,26$ МэВ.

В ядерной физике массу ядра и образующих его частиц часто выражают в *атомных единицах массы* (а. е. м). За одну атомную единицу массы принимают $1/12$ массы нейтрального атома углерода ^{12}C . Значение атомной единицы массы находят как обратную величину от постоянной Авогадро:

$$1 \text{ а. е. м} = 1 / (6,023 \cdot 10^{23} \cdot 10^3) \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

В атомных единицах массы $m_p = 1,00759$ а. е. м.

Протон относится к классу ферми-частиц и имеет спин, равный $1/2$ (спиновое квантовое число $s = 1/2$), а также собственный магнитный момент $\mu_{mp} = +2,793\mu_0$, где

$$\mu_0 = e\hbar / (2m_p c) = 0,505 \cdot 10^{-26} \text{ Дж/Тл} \quad (5.1.1)$$

— единица магнитных моментов нуклонов, называемая *ядерным магнетонам*.

2. Нейтрон. Нейтрон (n) является электрически нейтральной частицей. Масса нейтрона m_n близка к массе протона: $m_n = 1838,68m_e = 939,55 \text{ МэВ} = 1,00898$ а. е. м.

Нейтрон обладает полуцелым спином ($s = 1/2$) и, несмотря на отсутствие электрического заряда, собственным магнитным моментом $\mu_{mn} = -1,913\mu_0$ (знак минус указывает на то, что направления спина и магнитного момента у нейтрона противоположны).

Как следует из приведенных данных, масса нейтрона на $0,14\%$ больше массы протона, так что разность $m_n - m_p = 1,3 \text{ МэВ}$, т. е. составляет $2,5m_e$. По этой причине в свободном состоянии нейтрон нестабилен и самопроизвольно распадается, превращаясь в протон и испуская электрон и антинейтрино: $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$. *Период полураспада* (время, за которое распадается половина первоначального количества нейтронов) равен примерно 12 мин. Распад нейтрона сопровождается выделением около $0,77 \text{ МэВ}$ энергии в виде кинетической энергии продуктов распада.

Протон в свободном состоянии — стабильная частица. Однако внутри ядра, в так называемых протонно-избыточных ядрах, он может превращаться в нейтрон по схеме $p \rightarrow n + e^+ + \nu$, где e^+ — позитрон, а ν — нейтрино.

Взаимные превращения нейтрона в протон и протона в нейтрон, а также близость многих их свойств позволяют рассматривать их как два состояния одной и той же частицы, получившей название *нуклон*.

3. Характеристики атомного ядра. Основными величинами, характеризующими состав ядра, являются *зарядовое* Z и *массовое* A числа. Зарядовое число Z , совпадающее с количеством протонов в ядре, определяет заряд ядра, равный $+Ze$. Массовое число A определяет суммарное количество нуклонов в ядре, и, таким образом, разность чисел $N = A - Z$ дает количество нейтронов.

Рассматриваемые характеристики ядра отражены в символическом обозначении ${}^A_Z X$ элемента, где под X подразумевается химический символ данного элемента, атому которого принадлежит ядро. Поскольку заряд ядра $+Ze$ определяется местом элемента в периодической системе Менделеева, число Z в символическом обозначении, как правило, опускают.

Химически одинаковые элементы с одним и тем же Z , но разными A (с одинаковым числом протонов, но разным — нейтронов) называют *изотопами*. Большинство химических элементов имеет по несколько изотопов. В настоящее время известно около 280 устойчивых и свыше 2000 радиоактивных изотопов.

4. Размеры ядер. Представления о форме и размерах ядер, о пространственном распределении нуклонов в ядре являются довольно условными, поскольку поведение частиц, образующих ядро, подчиняется квантовым законам. Однако среднее распределение *плотности ядерного вещества* является квазиклассически определенным понятием и для него существуют различные экспериментальные методы измерения. Наиболее надежные результаты получены при исследовании рассеяния ядрами электронов и протонов.

В первом приближении ядро можно считать шаром, радиус которого определяется массовым числом A по формуле

$$r = r_0 A^{1/3}, \text{ где } r_0 = (1,2 \div 1,3) \cdot 10^{-15} \text{ м.} \quad (5.1.2)$$

Из (5.1.2) следует важный вывод о том, что *масса ядра, определяемая числом A , пропорциональна его объему: $V = \frac{4}{3}\pi r^3 \sim \sim A$* . Следовательно, плотность вещества во всех ядрах примерно одинакова и составляет $\rho_{\text{я}} \approx 10^{17} \text{ кг/м}^3$ (интересно отметить, что при такой плотности шар радиусом всего 500 м обладал бы массой, превосходящей на порядок массу земного шара).

5. Спин ядра. *Спин ядра* (полный механический момент) складывается из моментов импульса входящих в его состав протонов и нейтронов. Нуклоны, в свою очередь, обладают собственными моментами импульса (спинами) и орбитальными моментами, обусловленными движением относительно общего центра масс ядра.

В соответствии с общей теорией квантовых моментов *спин нуклонов* определяется по формуле

$$M_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (5.1.3)$$

где $s = 1/2$ — спиновое квантовое число; *орбитальный момент импульса* нуклонов — по формуле

$$M_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad (5.1.4)$$

в которой $l = 0, 1, 2, \dots$ — азимутальное квантовое число.

Согласно общей теории сложения квантовых моментов, изложенной в § 2.12, *резльтирующий спиновый момент* системы

большого числа частиц определяют как векторную сумму составляющих векторов:

$$\mathbf{M}_S = \mathbf{M}_{s1} + \mathbf{M}_{s2} + \dots + \mathbf{M}_{sA}.$$

Результирующий спиновый момент выражается через спиновое квантовое число S :

$$M_S = \hbar \sqrt{S(S+1)}. \quad (5.1.5)$$

Сложение орбитальных моментов выполняется совершенно так же, как и спиновых:

$$\mathbf{M}_L = \mathbf{M}_{l1} + \mathbf{M}_{l2} + \dots + \mathbf{M}_{lA},$$

а результирующий орбитальный момент определяется азимутальным квантовым числом L по формуле

$$M_L = \hbar \sqrt{L(L+1)}. \quad (5.1.6)$$

Полный момент импульса ядра находят из выражения

$$M_I = \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad (5.1.7)$$

где квантовое число I полного момента в соответствии с формулой (2.12.10) может принимать значения $I = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$.

Полный механический момент ядра \mathbf{M}_I всегда является интегралом движения. Полный орбитальный \mathbf{M}_L и спиновый \mathbf{M}_S моменты ядра каждый в отдельности не являются интегралами движения, поскольку ядерные силы не центральны и в ядре существует сильное спин-орбитальное взаимодействие. По этой причине в теории ядра для сложения моментов используют, как правило, схему $j-j$ -связи.

Полный механический момент ядра называют *спином ядра*. Такое название отражает тот факт, что, как и для отдельного нуклона, это внутренний момент импульса системы, которая включает в себя ядро, рассматриваемое в целом как одна частица.

Поскольку спиновое квантовое число одного нуклона $s = 1/2$, число I полуцелое при нечетном A и целое при четном A . Как правило, спины основных и низко расположенных возбужденных состояний ядер невелики и значения I для них составляют несколько единиц. Это указывает на то, что полные моменты импульса большинства нуклонов в ядре взаимно компенсируют друг друга, располагаясь «антипараллельно» (этот эффект называют «спариванием нуклонов»). У всех *четно-четных ядер* (т. е. ядер с четными числами протонов и нейтронов) спин основного состояния равен нулю.

Наряду с механическим ядро обладает и магнитным моментом, обусловленным спиновыми магнитными моментами нуклонов и магнитными моментами, связанными с орбитальным движе-

нием протонов. Результирующий магнитный момент ядра определяется взаимной ориентацией составляющих моментов:

$$p_{\text{м я}} = g\mu_0 \sqrt{I(I+1)}, \quad (5.1.8)$$

здесь множитель g называют *ядерным гиромагнитным отношением*. Его значение для разных ядер меняется в пределах примерно от -4 до $+6$.

Исследования с помощью приборов с высокой разрешающей силой показали, что линии тонкой структуры излучения атомов (см. § 4.5), в свою очередь, также расщепляются. Это явление получило название *сверхтонкой структуры* атомных спектров. Объясняется такое дополнительное расщепление спектральных линий наличием у ядра магнитного момента и его взаимодействием с магнитными моментами электронов. Нетрудно привести буквенную оценку энергии этого взаимодействия и соответственно оценить масштаб расщепления линии. В месте расположения ядра, имеющего момент порядка μ_0 , электронная оболочка атома создает магнитное поле с напряженностью $H \sim \mu_B/a^3$, где a — характерный размер электронной оболочки. Отсюда энергия сверхтонкого расщепления атомных уровней

$$\Delta E \sim \mu_0 H \sim (\mu_0 \mu_B)/a^3. \quad (5.1.9)$$

Если принять для оценки a равным первому боровскому радиусу $a \sim \hbar^2/(m_e e^2)$ и подставить в (5.1.9) выражения для ядерного магнетона μ_0 (5.1.1) и магнетона Бора μ_B (3.4.7), то получим, что

$$\Delta E \sim \alpha^2 (m_e/m_p) R_y,$$

где $\alpha = e^2/(\hbar c)$ — постоянная тонкой структуры; $R_y = (m_e e^4)/(2\hbar^2)$ — введенная в п. 3 § 2.9 величина, называемая ридбергом (ср. полученную оценку с выражением (3.5.22) для энергии тонкого расщепления уровней).

§ 5.2. Масса и энергия связи ядра

Точные измерения масс показали, что *масса ядра $m_{\text{я}}$ всегда меньше* (на несколько десятых процента) *суммы масс входящих в него нуклонов*. Масса ядра определяется формулой

$$m_{\text{я}} = Zm_p + (A - Z)m_n - \Delta m. \quad (5.2.1)$$

Разность Δm между суммой масс нуклонов и массой ядра характеризует *энергию связи нуклонов* в ядре, т. е. минимальную энергию $E_{\text{св}}$, которую надо затратить, чтобы расщепить ядро на составляющие его нуклоны. Очевидно, что $E_{\text{св}}$ является одной из основных величин, характеризующих прочность ядра. Зная энергии связи ядер, можно рассчитать энергетический выход для любых процессов распадов и взаимных превращений ядер.

Выражая массу частиц в энергетических единицах, представим энергию связи как разность между суммарной энергией невзаимодействующих покоящихся нуклонов и энергией покоящегося ядра:

$$E_{\text{св}} = c^2 \{ [Zm_p + (A - Z)m_n] - m_a \}. \quad (5.2.2)$$

Формула (5.2.2) неудобна для практических расчетов, поскольку экспериментально измеряемой является масса атома m_a , которая отличается от массы соответствующего ядра практически на суммарную массу электронов (в таблицах обычно дают массы атомов, а не ядер). Так как число электронов в атоме равно числу протонов в ядре, масса атома

$$m_a = Zm_H + (A - Z)m_n - \Delta m = m_a + Zm_e, \quad (5.2.3)$$

где масса атома водорода

$$m_H = m_p + m_e. \quad (5.2.4)$$

Соотношения (5.2.3) и (5.2.4) приближенные, поскольку в них не учтены энергии связи электронов в атомах, пренебрежимо малые по сравнению с энергиями связи нуклонов в ядре.

Итак, формуле (5.2.2) можно придать вид

$$E_{\text{св}} = c^2 \{ [Zm_H + (A - Z)m_n] - m_a \}. \quad (5.2.5)$$

Отношение ϵ энергии связи $E_{\text{св}}$ к полному числу нуклонов в ядре A

$$\epsilon = E_{\text{св}}/A \quad (5.2.6)$$

называют *удельной энергией связи* (или энергией связи на один нуклон). На рис. 5.1 изображен график зависимости ϵ от массового числа A для стабильных ядер. Анализ хода кривой $\epsilon(A)$ дает интересную информацию о свойствах ядер и в конечном счете о характере ядерных сил между нуклонами.

1. Если отвлечься от самых легких ядер, то в первом приближении можно считать удельную энергию связи постоянной и равной примерно 8 МэВ/нуклон, так что $E_{\text{св}} \approx \epsilon A$. Приближенная независимость ϵ от A свидетельствует о свойстве *насыщения ядерных сил*. Это свойство заключается в том, что *каждый нуклон в ядре взаимодействует только с несколькими соседними нуклонами, насыщая свои связи*. Отсюда следует, что ядерные силы имеют короткодействующий характер с радиусом действия порядка среднего расстояния между нуклонами в ядре ($\sim r_0$). Если бы насыщения не было, каждый нуклон ядра мог бы одновременно взаимодействовать со всеми остальными $(A-1)$ нуклонами и в результате энергия связи была бы пропорциональна $A(A-1) \approx A^2$, а не возрастала бы с ростом A по линейному закону. Свойство насыщения ядерных сил приводит к приблизительно постоянству плотности ядерного вещества, и в этом отношении ядро напоминает несжимаемую каплю жидкости.

2. Удельная энергия связи для большинства ядер лежит в интервале 6—8 МэВ/нуклон. Ее максимум ($\sim 8,8$ МэВ/нуклон) приходится на ядра с массовыми числами от 50 до 60 (т. е. на элементы от Сг до Zn) и спадает к обоим краям кривой. Область максимальных значений ϵ отвечает наиболее стабильным ядрам.

Резкое уменьшение ϵ в области A объясняется ролью поверхностных эффектов. Нуклоны у поверхности ядра не полностью насыщают все свои связи, что приводит к явлению, аналогичному поверхностному натяжению в жидкости. Этот эффект приво-

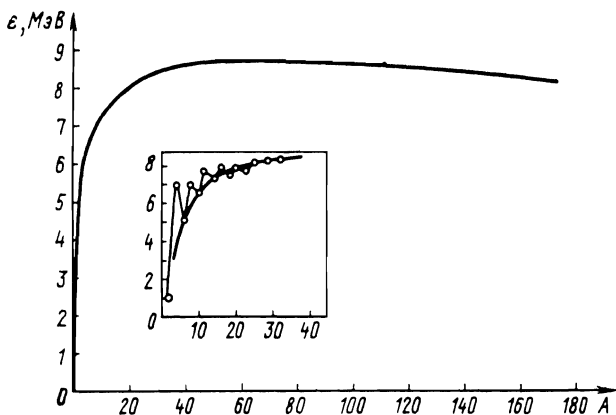


Рис. 5.1

дит к уменьшению общей энергии связи $E_{св}$ на величину, пропорциональную числу нуклонов в поверхностном слое, т. е. $\sim A^{2/3}$. Роль поверхностных эффектов, разумеется, возрастает с увеличением отношения поверхности к объему, т. е. при переходе к легким ядрам.

«Пики» на этом участке кривой $\epsilon(A)$, отвечающие ядрам с массовыми числами $A=4, 8, 12, 16$, кратными 4, и зарядовыми числами $Z=2, 4, 6, 8$, кратными 2, указывают на то, что ядра в области малых A имеют *кластерную структуру*, т. е. для них оказывается энергетически выгодным объединение нуклонов в α -частицы ($2p+2n$).

С ростом A величина ϵ плавно уменьшается, достигая для самого тяжелого природного элемента — урана — значения 7,5 МэВ/нуклон. Это уменьшение объясняется электрическим отталкиванием протонов, причем в силу дальнедействующего характера кулоновских сил каждый протон взаимодействует со всеми остальными протонами ядра. Поэтому электростатическое взаимодействие Z протонов вносит отрицательный вклад в общую энергию связи ядра, а энергия взаимодействия пропорциональна квадрату числа протонов $Z(Z-1) \approx Z^2$ и обратно пропорциональна радиусу ядра $r=r_0A^{1/3}$, т. е. $\sim Z^2/A^{1/3}$. Разумеется, при малом

числе протонов в ядрах она незначительна, но существенно влияет на прочность ядер в области тяжелых ядер.

Такая зависимость $\epsilon(A)$ делает энергетически выгодным два процесса: а) для наиболее тяжелых ядер возможен процесс *деления* на несколько более легких; б) легчайшим ядром, напротив, энергетически выгодно сливаться друг с другом в более тяжелые ядра (*синтез ядер*). Оба процесса протекают с выделением большой энергии в форме кинетической энергии продуктов реакции.

3. В области легких ядер зависимость ϵ от Z при фиксированном A имеет максимум при $Z \approx 1/2 A$. Это говорит о том, что легкие ядра наиболее устойчивы при равенстве чисел протонов и нейтронов. $N=Z$. Для тяжелых ядер максимум устойчивости сдвигается в сторону $Z < A/2$, т. е. они более устойчивы, когда число нейтронов превышает число протонов. Опережающий рост числа нейтронов при больших A связан с кулоновским отталкиванием протонов в ядре. В гипотетическом ядре, в котором были бы «выключены» кулоновские силы, максимум энергии связи приходился бы на ядра с $Z=A/2$. Этот результат обусловлен двумя причинами. С одной стороны, одинаковостью ядерных сил для любой пары нуклонов (эффект, получивший название *зарядовой независимости* ядерных сил). С другой — квантово-механическим принципом тождественности одинаковых частиц и необходимостью антисимметризации пси-функции системы двух нуклонов. Отмеченные причины приводят к тому, что энергия взаимодействия нейтрона с протоном в среднем больше энергии взаимодействия пары одинаковых частиц. Возникающая в результате неравенства чисел нейтронов и протонов так называемая *энергия симметрии*, зависящая от разности $(N-Z)$, дает отрицательный вклад в энергию связи и эмпирически оказывается пропорциональной $(N-Z)^2/A$.

4 Детальное изучение удельной энергии связи как функции Z и N указывает на то, что наибольшей устойчивостью отличаются четно-четные ядра (четное Z и четное N). Меньшей устойчивостью при прочих равных условиях обладают ядра с нечетным A (четное Z , нечетное N или наоборот). Наконец, наименьшей устойчивостью обладают нечетно-нечетные ядра (нечетное Z и нечетное N). Разность удельных энергий связи этих ядер достигает значения $\sim 2 \div 3$ МэВ/нуклон. Такое поведение ϵ свидетельствует о существовании явления спаривания нуклонов

Количественно эффект спаривания учитывается введением поправки

$$\delta E_{св} = \begin{cases} +\Delta & \text{для четно-четных ядер;} \\ 0 & \text{для нечетных } A; \\ -\Delta & \text{для нечетно-нечетных ядер.} \end{cases}$$

Эмпирически установлено, что $\Delta \approx 12/A^{1/3}$ МэВ.

Подводя общий итог всему сказанному, мы аппроксимируем функцию, отвечающую кривой на рис. 5.1, выражением

$$E_{св} = \alpha A - \beta A^{2/3} - \gamma Z^2 A^{-1/3} - \zeta (N - Z)^2 A^{-1} + \delta E_{св}, \quad (5.2.7)$$

где подобранные из экспериментальных данных по массам ядер постоянные имеют следующие значения:

$$\alpha = 15,75 \text{ МэВ}; \beta = 17,8 \text{ МэВ}; \gamma = 0,71 \text{ МэВ}; \zeta = 23,7 \text{ МэВ}.$$

Полуэмпирическое выражение (5.2.7) называют **формулой Вайцеккера** (1935).

В (5.2.7) обращает на себя внимание резкое несоответствие между постоянной α и типичной энергией связи ядер ϵ , равной 6—8 МэВ/нуклон. Уменьшение ϵ связано с отрицательным вкладом в $E_{св}$ поверхностной энергии (второе слагаемое в (5.2.7)), энергии кулоновского взаимодействия протонов (третье слагаемое) и энергии симметрии (четвертое слагаемое).

§ 5.3. Модели атомного ядра

Попытки создания последовательной теории ядра сталкиваются с целым рядом трудностей, из которых основными являются: 1) недостаточность наших знаний о силах, действующих между нуклонами в ядре; 2) крайняя математическая громоздкость квантовых уравнений, описывающих движение большого числа частиц в ядре; 3) необходимость учета коллективного движения нуклонов вследствие сильного взаимодействия между ними.

При переходе от атома к ядру мы сталкиваемся с тем фактом, что наши знания о характере ядерных взаимодействий явно недостаточны. Между частицами в атоме действуют электромагнитные силы, теория которых хорошо разработана и прекрасно согласуется с экспериментом. Количественная же теория взаимодействия нуклонов до сих пор не построена из-за принципиальных трудностей, связанных в основном с тем, что посредством ядерных сил осуществляются сильные взаимодействия между частицами.

В этих условиях силы взаимодействия между нуклонами приходится подбирать путем подгонки к известным экспериментальным данным с помощью феноменологических постоянных и модельных зависимостей.

Из всего сказанного следует, что теория атомного ядра с необходимостью должна идти по пути построения ядерных моделей, достаточно хорошо описывающих определенную совокупность ядерных свойств и допускающих сравнительно простую математическую трактовку. При этом, разумеется, любая модель обладает ограниченными возможностями и не может дать полного описания ядра. По этой причине в физике ядра приходится при-

бегать к большому числу моделей, приспособленных для описания той или иной ограниченной совокупности явлений.

С теоретической точки зрения в основу любой модели кладут допущение о приближенной независимости какого-либо набора степеней свободы. При этом степени свободы классифицируют на *одночастичные*, отвечающие независимым движениям отдельных нуклонов, и *коллективные*, соответствующие связанным согласованным движениям большого числа частиц.

В настоящей книге мы ограничимся кратким рассмотрением двух моделей: *капельной*, основанной на коллективных степенях свободы, и *оболочечной*, использующей одночастичное описание движения нуклонов.

1. Капельная модель. Эта модель была развита в основном в трудах Я. И. Френкеля и Н. Бора (1936). В основу модели положено сходство в поведении атомного ядра и заряженной капли жидкости, заключающееся в том, что в обоих случаях силы, действующие между частицами — молекулами в жидкости и нуклонами в ядре, — являются короткодействующими. Кроме того, отмеченная в § 5.1 примерная одинаковость плотности ядерного вещества в разных ядрах указывает на его практическую несжимаемость. Как известно, столь же малой сжимаемостью отличается и жидкость. Подобное сходство дало основание трактовать в капельной модели ядро как заряженную каплю несжимаемой жидкости. Основные особенности капельной модели уже были отмечены в § 5.2 при исследовании вопроса об энергии связи ядра. Действительно, первые три слагаемых в формуле Вайцзеккера (5.2.7) имеют ясную трактовку в рамках этой модели.

Капельная модель нашла широкое применение в теории ядерных реакций и в объяснении процесса деления тяжелых ядер. Проникновение нуклона в ядро-каплю приводит из-за малой сжимаемости ядерного вещества к коллективным движениям нуклонов, связанным с деформацией формы ядра без изменения его объема. Силы кулоновского отталкивания между протонами стремятся усилить деформацию, в то время как силы поверхностного натяжения, напротив, — вернуть ядру исходную форму. Чем больше зарядовое число Z , тем значительнее роль кулоновских сил и тем легче ядру делиться.

2. Оболочечная модель. Эта модель была развита М. Гепперт-Майер и Х. Йенсенем в 1950 г. (Нобелевская премия, 1963 г.). В основе этой модели лежит предположение о независимости движения отдельных нуклонов в самосогласованном поле ядра. При этом основное понятие оболочки заимствовано из атомной физики.

Первоначально против допущения подобных свойств у ядра высказывались серьезные возражения. В самом деле, во-первых, в отличие от атома в ядре нет выделенного силового центра. Во-вторых, если дальнедействующий характер кулоновских сил в атоме позволял ввести понятие усредненного самосогласован-

ного поля, то в ядре, где каждая частица взаимодействует лишь с ближайшими соседями, такое понятие казалось неправомерным.

Однако сильным аргументом в пользу оболочечной модели явился экспериментальный факт, что наиболее стабильными оказываются ядра, у которых число протонов либо число нейтронов (либо оба эти числа) совпадают с одним из так называемых *магических* чисел: 2, 8, 20, 50, 82, 126. Такие ядра получили название *магических*. Наиболее устойчивые ядра, у которых магическими являются и Z , и N , называют *дважды магическими*. Таковы, например ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$.

Согласно оболочечной модели, приходится допустить, что в ядрах отдельные нуклоны движутся в усредненном поле окружающих нуклонов. В нулевом приближении можно считать, что это поле фиксировано и обладает сферической симметрией (сразу оговоримся, что в теории ядра рассматривают также и несферические ядра). Состояния отдельных нуклонов в таком поле характеризуются набором квантовых чисел n, l, j, m_j . В отличие от классификации одночастичных состояний в атомах, где число l имеет смысл главного квантового числа, в основном определяющего энергию состояния, в ядре число n указывает лишь порядок расположения уровней. Поэтому в ядре все состояния независимо от l нумеруются с $n=1$.

Поскольку в ядре спин-орбитальное взаимодействие играет важную роль, набор квантовых чисел включает число $j=l\pm 1/2$, дающее значение полного момента нуклона.

Энергия нуклона зависит только от n, l, j , так что уровни энергии с заданным j имеют кратность вырождения $g_j=2j+1$.

Уровни энергии в ядре заполняются независимо протонами и нейтронами в соответствии с принципом Паули. Группируются уровни в оболочки, заполненность которых соответствует магическим числам.

В заключение отметим, что оболочечная модель хорошо передает основные свойства ядра в основном или слабозвозбужденном состоянии.

§ 5.4. Радиоактивность ядер

Радиоактивность заключается в самопроизвольном (спонтанном) распаде ядер с испусканием одной или нескольких частиц. Подвержены таким превращениям только нестабильные (*радиоактивные*) ядра. В процессе распада у ядра могут измениться как зарядовое Z , так и массовое A числа.

Радиоактивность ядер, существующих в природных условиях, называют *естественной*. Радиоактивность ядер, синтезированных посредством ядерных реакций в лабораториях, называют *искусственной*. Между искусственной и естественной радиоактивностью нет принципиальных различий, так как свойства радиоактивного

изотопа не зависят от способа его образования, не зависят от этого, разумеется, и законы радиоактивного распада.

Необходимым, но не всегда достаточным условием радиоактивного распада является его энергетическая выгодность, состоящая в том, что *масса радиоактивного ядра превышает суммарную массу продуктов распада*.

Радиоактивный процесс характеризуется рядом параметров: временем протекания (*периодом полураспада*), типом испускаемых частиц, энергетическим спектром продуктов распада, направлениями вылета и поляризацией частиц, образуемых в распаде, и т. д.

Впервые радиоактивность природных изотопов (солей урана) была обнаружена французским ученым А. Беккерелем в 1896 г. Большой вклад в исследования естественной радиоактивности ядер внесли П. Кюри и М. Склодовская-Кюри. Искусственная радиоактивность синтезируемых ядер была открыта Ф. и И. Жолио-Кюри в 1934 г.

К числу радиоактивных процессов относятся: 1) α -распад; 2) β^{\pm} -распад (в том числе *электронный захват*); 3) γ -излучение ядер; 4) *спонтанное деление тяжелых ядер*; 5) *протонная радиоактивность*.

1. Закон радиоактивного распада. Радиоактивный распад — явление принципиально статистическое. Нельзя предсказать, когда именно распадется данное ядро; можно лишь указать, с какой вероятностью оно распадется за тот или иной промежуток времени.

Естественной статистической величиной, характеризующей радиоактивный распад, является вероятность λ распада ядра за единичное время. Физический смысл величины λ , называемой *постоянной распада*, достаточно очевиден: если взять большое количество N одинаковых радиоактивных ядер, то за единичное время в среднем распадется λN ядер.

Величину λN называют *активностью* препарата. По смыслу определения активность характеризует интенсивность излучения препарата в целом, а не отдельного ядра.

Существенной особенностью явления радиоактивности ядер является независимость постоянной распада λ от времени. Поэтому можно считать, что если в момент времени t в препарате содержится большое число N ядер, то за малый промежуток времени dt распадется в среднем dN ядер:

$$-dN = \lambda N dt \quad (5.4.1)$$

(величина $-dN$ дает убыть за время dt числа нераспавшихся ядер).

Интегрирование выражения (5.4.1) с учетом независимости λ от времени приводит к формуле

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t), \quad (5.4.2)$$

где N_0 — количество ядер в произвольно выбранный начальный момент времени $t=0$.

Наряду с постоянной λ интенсивность радиоактивного распада характеризуется еще двумя величинами: *периодом полураспада* T и *средним временем жизни* τ ядра.

Периодом полураспада называют время, за которое число радиоактивных ядер уменьшается вдвое. Это время определяется равенством

$$^{1/2}N_0 = N_0 \exp(-\lambda T),$$

откуда, логарифмируя, находим, что

$$T = \ln 2 / \lambda \approx 0,693 / \lambda. \quad (5.4.3)$$

Среднее время жизни есть величина, обратная постоянной распада λ :

$$\tau = 1 / \lambda. \quad (5.4.4)$$

Оно определяет промежуток времени, за которое первоначальное число ядер уменьшается в e раз.

2. Альфа-распад. Явление α -распада заключается в том, что тяжелое ядро самопроизвольно (спонтанно) испускает α -частицу и превращается в другое ядро с массовым числом, на четыре единицы меньшим, и с зарядовым числом, меньшим на две единицы, чем у исходного ядра. Распад протекает по схеме



Здесь X и Y — химические символы исходного (его называют *материнским*) и образующегося (*дочернего*) ядер.

Необходимое условие энергетической возможности α -распада состоит в том, что *масса $^A M$ материнского ядра должна быть больше суммы масс $^{A-4} M$ и m_α дочернего ядра и α -частицы: $^A M \geq ^{A-4} M + m_\alpha$.*

Подсчитаем массы ядер, воспользовавшись для этого формулой (5.2.2):

$$^A M c^2 = c^2 [Z m_p + (A - Z) m_n] - E_{св}(A),$$

$$^{A-4} M c^2 = c^2 [(Z - 2) m_p + (A - Z - 2) m_n] - E_{св}(A - 4), \quad (5.4.6)$$

$$m_\alpha c^2 = c^2 [2 m_p + 2 m_n] - E_{св}(\alpha),$$

где $E_{св}(A)$, $E_{св}(A - 4)$ и $E_{св}(\alpha)$ — энергии связи соответственно материнского, дочернего ядер и α -частицы.

В системе центра масс полная энергия ΔE , выделяющаяся при распаде, равна разности масс исходного ядра и суммарной массы продукта распада:

$$\Delta E = (^A M - ^{A-4} M - m_\alpha) c^2 = E_{св}(A - 4) + E_{св}(\alpha) - E_{св}(A) = T_\alpha + T_\gamma, \quad (5.4.7)$$

где T_α и T_γ — кинетические энергии соответственно α -частицы и дочернего ядра.

Покажем, исходя из закона сохранения импульса, что $T_\alpha \gg T_\gamma$ т. е. подавляющую часть энергии, выделяющуюся при распаде, уносит α -частица, так что $T_\alpha \approx \Delta E$. Действительно, в системе центра масс $p_\alpha = p_\gamma$ и, используя соотношения $p_\alpha = (2m_\alpha T_\alpha)^{1/2}$ и $p_\gamma = (2m_\gamma T_\gamma)^{1/2}$, получим, что

$$T_\gamma = T_\alpha (m_\alpha / m_\gamma). \quad (5.4.8)$$

Отсюда следует связь

$$\Delta E = T_\alpha \frac{m_\gamma + m_\alpha}{m_\gamma} = T_\alpha [A / (A - 4)], \quad (5.4.9)$$

где A — массовое число материнского ядра.

Перечислим некоторые характерные особенности α -распада установленные экспериментально.

1) Как показали Н. Бор и Дж. Уилер (1939), только для тяжелых ядер с массовым числом $A > 190$ становится энергетически выгодным испускание α -частиц ($\Delta E > 0$). Однако это условие необходимо, но не всегда достаточно, а поэтому, за редким исключением, экспериментально удается наблюдать α -распад только у ядер с $Z > 82$ (изотопы, лежащие за Pb).

2) Периоды полураспада α -активных ядер варьируются в очень широких пределах. Так, изотоп полония ^{212}Po имеет период полураспада $T \approx 3 \cdot 10^{-7}$ с, а для изотопа урана ^{238}U он составляет $T \approx 4,5 \cdot 10^9$ лет. В целом же α -распад является довольно медленным процессом сравнительно с *характерным ядерным временем* (временем протекания ядерных реакций) $\sim 10^{-22}$ с.

Энергии вылетающих α -частиц почти для всех известных α -активных изотопов заключены в довольно жестких пределах от 4 до 9 МэВ. Вероятность α -распада чрезвычайно чувствительна к выделяющейся при распаде энергии. Уменьшение этой энергии на 1% может увеличить период полураспада в 10 раз, а уменьшение на 10% приводит к увеличению более чем в 10^3 раз.

Эти особенности α -распада были объяснены теорией, созданной Г. Гамовым в 1928 г. Потенциальная энергия взаимодействия в системе, состоящей из α -частицы и дочернего ядра (заряд $+Ze$), выбирается в виде

$$U(r) = \begin{cases} 2Ze^2/r & \text{при } r > d, \\ -U_0 & \text{при } r \leq d. \end{cases} \quad (5.4.10)$$

График этой зависимости как функции расстояния r между частицами представлен на рис. 5.2. При $r < d$ (где d — сумма радиусов продуктов распада) между дочерним ядром и α -частицей действуют ядерные силы притяжения, в результате чего резко падает значение потенциальной энергии взаимодействия и возможно образование связанной системы. При этом координата r

уже теряет смысл, так как оба продукта распада сливаются в одно целое (материнское ядро). На расстояниях $r > d$ ядерные силы отсутствуют, а внешняя, спадающая к нулю по закону $\sim 1/r$ сторона потенциального барьера обусловлена кулоновским отталкиванием α -частицы и дочернего ядра. Максимум энергии взаимодействия (высота барьера) по порядку величины соответствует $U_{\text{макс}} \sim 2Ze^2/d$ и составляет ≈ 30 МэВ для ядра с $Z = 100$ и $d \approx 10^{-14}$ м.

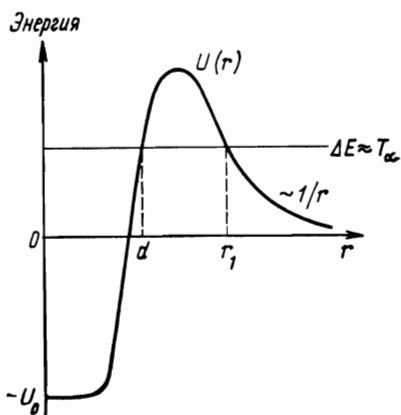


Рис 52

Вылетающие из ядра α -частицы имеют энергии от 4 до 9 МэВ, т. е. намного меньше высоты барьера. По классическим представлениям, преодоление частицей барьера при указанных условиях невозможно. Однако, согласно квантовым законам, при любой конечной высоте барьера падающая на него частица с положительной энергией имеет хотя и малую, но конечную вероятность «просочиться» сквозь барьер.

Коэффициент прозрачности D для барьера произвольной формы определяется выражением (2.11.38). Для нашей задачи

$$D \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_d^{r_1} \sqrt{2m_\alpha [U(r) - T_\alpha]} dr \right], \quad (5.4.11)$$

где пределами интегрирования являются границы барьера, т. е. области, классически недоступной для движения α -частицы.

Для того чтобы связать D с постоянной распада λ , его надо умножить на вероятность того, что α -частица окажется на границе ядра. Оценку этой вероятности можно получить, заметив, что если скорость α -частицы в ядре радиусом d равна v , частица подходит к границе в среднем v/d раз в секунду. Тот факт, что мы используем классические представления для подсчета частоты появления α -частицы у границы ядра, не должен нас смущать, поскольку, как правило, вероятность просачивания α -частицы сквозь барьер мала. Таким образом, для постоянной распада мы получим выражение

$$\lambda \approx \frac{v}{d} \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_d^{r_1} \sqrt{2m_\alpha [U(r) - T_\alpha]} dr \right]. \quad (5.4.12)$$

Грубость оценки преэкспоненциального множителя в (5.4.12) не очень существенна, так как λ зависит от него гораздо слабее, чем от показателя экспоненты.

Положив для оценки $U - T_\alpha \approx 20$ МэВ и $r_1 - d \approx 2 \cdot 10^{-14}$ м, получим

$$\begin{aligned} \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m_\alpha(U - T_\alpha)}(r_1 - d) &= \frac{2(r_1 - d) \sqrt{2m_\alpha c^2(U - T_\alpha)}}{\hbar c} \approx \\ &\approx \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^{-14} \sqrt{2 \cdot 4 \cdot 9 \cdot 10^8 \cdot 20 \cdot 10^6}}{0,7 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 10^8} \approx 76, \end{aligned}$$

так что для коэффициента прозрачности имеем оценку $D \approx e^{-76} \approx 10^{-33}$.

Оценим скорость α -частицы, исходя из соотношения неопределенности: $v \sim \hbar / (m_\alpha d)$; таким образом,

$$v/d \approx \hbar c^2 / (m_\alpha c^2 d^2); \quad v/d \approx \frac{0,7 \cdot 10^{-15} \cdot (3 \cdot 10^8)^2}{4 \cdot 9 \cdot 10^8 \cdot (10^{-14})^2} \text{ с}^{-1} \approx 10^{20} \text{ с}^{-1}.$$

Отсюда для периода полураспада получим, согласно (5.4.3) и (5.4.12),

$$T \approx 0,693/\lambda \approx \frac{m_\alpha d^2}{\hbar D} \approx 10^{13} \text{ с} \approx 0,3 \cdot 10^6 \text{ лет}.$$

Формула (5.4.12) объясняет чрезвычайно резкую зависимость периода полураспада от энергии вылетающей α -частицы. Даже незначительное изменение этой энергии приводит к заметному изменению показателя экспоненты, а тем самым к очень резкому изменению λ . Так, распад тяжелых ядер с энергиями α -частиц около 9 МэВ идет практически мгновенно ($T \sim 10^{-6} \div 10^{-4}$ с), а α -частицы с энергиями ниже 4 МэВ «живут» в ядре столь долго ($T \gg 10^{17}$ лет), что α -распад практически подавляется другими конкурирующими процессами.

3. Бета-распад. Бета-распадом называют процесс спонтанного превращения радиоактивного ядра в другое ядро с тем же массовым числом A , но с зарядовым числом, отличающимся от исходного на $\Delta Z = \pm 1$. Этот распад сопровождается испусканием электрона (позитрона) и антинейтрино (нейтрино).

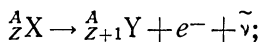
Периоды полураспада β -активных ядер варьируются в очень широких пределах от 10^{-2} с до 10^{18} лет. С точки зрения ядерных масштабов времени время жизни β -активных ядер можно считать бесконечно большим.

Если α -распад наблюдается почти исключительно у тяжелых ядер, то β -распад свойствен ядрам практически во всей области значений массового числа A , начиная от единицы (свободный нейтрон) и кончая числами самых тяжелых ядер.

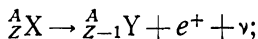
Энергии, выделяющиеся при β -распаде, лежат в довольно широком интервале значений от 0,02 МэВ для распада трития ${}^3_1\text{H}$ до 13,4 МэВ для распада изотопа бора ${}^{12}_5\text{B}$.

Известны три разновидности β -распада:

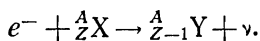
1) β^- -распад, при котором из материнского ядра вылетают электрон и антинейтрино и образуется дочернее ядро с увеличенным на единицу зарядовым числом ($\Delta Z = +1$):



2) β^+ -распад, при котором из ядра вылетают позитрон и нейтрино, а дочернее ядро имеет зарядовое число на единицу меньшее, чем у материнского ($\Delta Z = -1$):



3) к β -распадным явлениям относится также электронный захват, при котором ядро захватывает орбитальный электрон (как правило, один из двух электронов самой глубокой K -оболочки, отсюда другое название электронного захвата: K -захват) и испускает нейтрино. При этом в ядре один протон превращается в нейтрон:



При β^+ -распаде и электронном захвате ядра претерпевают одинаковые превращения, поэтому оба эти процесса часто конкурируют между собой.

Электронный захват сопровождается характеристическим рентгеновским излучением, возникающим вследствие того, что освободившееся место (чаще всего в наиболее близких к ядру K - и L -оболочках) заполняется электронами из вышележащих слоев. По такому сопутствующему явлению Альварецом (1937) был открыт электронный захват.

При β -распаде освобождается энергия, равная разности масс исходного ядра и суммарной массы конечного ядра и электрона:

$$\Delta E = ({}^A_Z M - {}^A_{Z\pm 1} M - m_e) c^2.$$

Поскольку при β -распаде из ядра вылетает не одна (как при α -распаде), а две частицы, существенным представляется не только значение полной энергии ΔE , освобождающейся при распаде, но и распределение этой энергии между вылетающими легкими частицами (энергия отдачи дочернего ядра мала, и ею обычно пренебрегают). В силу статистического характера явления радиоактивности при одиночном акте, например, β^- -распада распределение энергии между электроном и антинейтрино может быть любым. Другими словами, кинетическая энергия электрона T_e может принимать любое значение от нуля до максимально возможной энергии $T_{e \text{ макс}} \approx \Delta E$, называемой *верхней границей* β -спектра. В системе из большого числа одинаковых ядер в результате статистического усреднения получится определенное распределение по энергии T_e вылетающих электронов. Типичная форма энергетического спектра представлена на рис. 5.3.

При определенной энергии наблюдается максимум интенсивности β -излучения, который с ростом T_e сменяется падением. Средняя энергия электронов обычно близка к $1/3$ максимальной энергии и для естественных радиоактивных источников β -излучения заключена в пределах 0,25—0,45 МэВ. Общим свойством всех β -спектров является их плавность и наличие максимальной энергии $T_{e \text{ макс}}$, при которой спектр обрывается.

Перечисленные особенности β -спектров послужили основанием для гипотезы о возникновении в β -распадах процессах ней-

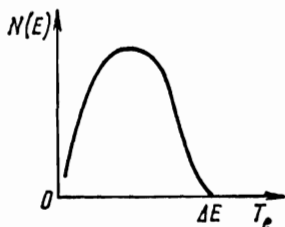


Рис. 5.3

тральной частицы* с массой, близкой к нулю, и со спином, равным $1/2$ (В. Паули, 1931). Действительно, если не предполагать, что при распаде наряду с электроном вылетает еще одна частица, то β^- -распад (подобно α -распаду) должен был бы приводить к испусканию моноэнергетических электронов, кинетическая энергия которых определялась бы энергетическим выходом распада.

Существует еще одно важное обстоятельство, с необходимостью приводящее к гипотезе о нейтрино (или антинейтрино). Спин нейтрона, протона и электрона (или позитрона) одинаков и равен $1/2$. Если бы, например, нейтрон распадался только на протон и электрон по схеме $n \rightarrow p + e^-$, то суммарный спин продуктов распада в соответствии с квантовым законом сложения моментов был бы равен либо нулю, либо единице. Поскольку спин исходной частицы равен $1/2$, такой тип распада противоречил бы закону сохранения момента импульса.

Свойства нейтрино (или антинейтрино) таковы, что наблюдать их непосредственно очень сложно. Поскольку электрический заряд этих частиц равен нулю, а масса и магнитный момент очень малы, их взаимодействие с веществом может происходить за счет слабого взаимодействия, проявляющегося в β -распадных процессах. Захватываясь ядрами вещества, нейтрино (или антинейтрино) могут вызывать процессы, обратные β -распаду, с выделением позитронов (или электронов). На возможность существования таких процессов указали Г. Бете и Р. Пайерлс (1934) сразу же после выхода в свет работы Э. Ферми с теоретическим объяснением явления β -распада. Однако долгое время сведения, подтверждающие существование нейтрино в свободном состоянии, носили косвенный характер. Теоретические оценки показали, что нейтрино с энергией 1 МэВ имеет эффективное сечение взаимодействия $\sigma \approx 10^{-48} \text{ м}^2$, что соответствует длине свободного про-

* Э. Ферми назвал ее *нейтрино*. В соответствии с принятой в настоящее время классификацией элементарных частиц при β^- -распаде испускается антинейтрино $\bar{\nu}$, а при β^+ -распаде — нейтрино ν .

бега в плотном веществе, равной примерно 10^{16} км (для сравнения укажем, что расстояние от Земли до Солнца $\sim 1,5 \cdot 10^8$ км). Для того чтобы зарегистрировать процесс со столь ничтожным сечением, необходимо располагать огромными потоками нейтрино. Поэтому прямое наблюдение этих частиц стало возможным только после создания мощных ядерных реакторов, работа которых сопровождается выделением большого количества нейтрино.

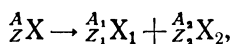
В 1953 г. американским ученым Ф. Рейнесу и К. Коуэну при работе с реактором удалось зарегистрировать процесс $\bar{\nu} + p \rightarrow n + e^+$.

4. Деление тяжелых ядер. В связи с тем что удельная энергия связи ϵ достигает максимума у ядер с массовыми числами 50—60 и монотонно падает в область больших A , многие тяжелые ядра оказываются энергетически неустойчивыми относительно деления на два ядра примерно одинаковой массы (M_1 и M_2).

В 1940 г. советскими учеными Г. И. Флеровым и К. А. Петряком было обнаружено спонтанное деление ядер урана и тория. Период полураспада этих ядер оказался порядка 10^{15} — 10^{17} лет (так, в 1 г урана за 1 ч делится спонтанно в среднем около 25 ядер).

Теория спонтанного деления тяжелых ядер была развита Я. И. Френкелем (1939—1945) и Н. Бором и Дж. Уилером (1939), по аналогии с теорией α -распада.

Пусть имеется тяжелое исходное ядро ${}^A_Z X$. Определим условие его неустойчивости относительно распада на два более легких по схеме



где X_1 и X_2 — химические символы образующихся (дочерних) ядер. При этом, разумеется, $Z_1 + Z_2 = Z$ и $A_1 + A_2 = A$.

Энергия, выделяющаяся при делении, по формуле (5.4.7) составляет

$$\begin{aligned} \Delta E &= (M - M_1 - M_2) c^2 = E_{\text{св}}(A_1) + E_{\text{св}}(A_2) - E_{\text{св}}(A) = \\ &= \epsilon_1 A_1 + \epsilon_2 A_2 - \epsilon A, \end{aligned} \quad (5.4.13)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — удельные энергии связи образующихся ядер; ϵ — энергия связи распадающегося ядра.

Числовой пример. Деление одного ядра с массовым числом $A=240$ (удельная энергия связи $\epsilon=7,5$ МэВ) на два ядра с массовыми числами $A_1=A_2=120$ ($\epsilon_1=\epsilon_2=8,5$ МэВ приводит к выделению энергии в 240 МэВ).

Несмотря на энергетическую неустойчивость, многие тяжелые ядра не делятся с большой вероятностью, так как этим процессам препятствует большой потенциальный барьер. Подобно α -распаду, потенциальная энергия взаимодействия двух осколков деления как функция их относительного расстояния r изображается кривой, представленной на рис. 5.2 (здесь d равно сумме радиусов дочерних ядер).

Вследствие большой массы продуктов деления коэффициент прозрачности D барьера оказывается чрезвычайно малым. Для того чтобы деление происходило с заметной вероятностью, ядру необходимо сообщить энергию E_f , примерно равную $U_{\text{макс}} - \Delta E$, где $U_{\text{макс}} \sim Z_1 Z_2 e^2 / d$ — максимум высоты барьера. Эту дополнительную энергию называют энергией активации (или пороговой энергией). Деление может быть инициировано γ -квантами, нейтронами, протонами и другими частицами, которые при захвате материнским ядром переводят его из основного состояния в возбужденное с энергией, превышающей E_f .

Процесс деления ядер урана при их бомбардировке нейтронами был открыт немецкими учеными О. Ганом и Ф. Штрассманом в 1939 г. Оказалось, что в процессе деления ядро урана распадается на два несимметричных осколка. Осколки по массам распадаются на две группы: одна располагается вблизи криптона с $A_1 = 90$, другая — вблизи ксенона с $A_2 = 140$. Довольно значительная ширина распределения осколков по массам вблизи указанных массовых чисел A_1 и A_2 указывает на многообразие каналов распада*.

Второй особенностью процесса деления ядер урана является выделение большой энергии (~ 200 МэВ) в единичном акте. Наконец, третьей особенностью этого процесса является то, что реакция, вызываемая нейтронами, в свою очередь сопровождается вылетом нескольких нейтронов (в среднем 2,5 нейтрона) на каждый акт.

Эта особенность деления делает возможным осуществление *цепной ядерной реакции*, используемой в атомной бомбе и в ядерных реакторах.

* Отмеченная особенность относится к делению ядер под действием тепловых нейтронов с энергией $\sim 0,01$ эВ; деление под действием быстрых нейтронов с энергией в несколько мегаэлектрон-вольт и больше приводит к двум более симметричным по массам осколкам.

Приложение
ДЕЛЬТА-ФУНКЦИЯ ДИРАКА
И ЕЕ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Дельта-функция (δ -функция) была введена П. Дираком и оказалась чрезвычайно полезной во многих задачах теоретической физики.

Дельта-функция определяется соотношениями

$$\begin{aligned}\delta(x) &\Rightarrow 0 \text{ при } x \neq 0, \\ \delta(x) &= \infty \text{ при } x = 0.\end{aligned}\tag{П.1}$$

Из определения (П.1) следует, что δ -функция носит резко выраженный сингулярный характер, причем ее изменение в окрестности точки $x=0$ столь значительно, что площадь, ограниченная графиком этой функции и осью Ox , конечна и полагается равной единице (*условие нормировки*):

$$\int_{-a}^a \delta(x) dx = 1, \quad a - \text{любое число.}\tag{П.2}$$

Дельта-функция удовлетворяет следующим соотношениям:

$$\delta(x) = \delta(-x),\tag{П.3}$$

$$\delta(cx) = (1/|c|) \delta(x), \quad c \neq 0.\tag{П.4}$$

Суть этого соотношения заключается в том, что левая и правая части равенств эквивалентны в смысле формул (П.1) и (П.2).

Из (П.1) и (П.2) следует основное свойство δ -функции:

$$\int_{-a}^a f(x) \delta(x) dx = f(0),\tag{П.5}$$

где $f(x)$ — произвольная функция, непрерывная в точке $x=0$. Равенство (П.5) проверяется просто. Действительно, благодаря свойствам δ -функции вклад в интеграл (П.5) дает лишь окрестность точки $x=0$. Поскольку в этой окрестности функция $f(x)$ меняется непрерывно, ее значение в точке $x=0$ можно вынести за знак интеграла. Оставшийся интеграл в соответствии с (П.2) равен единице.

В более общей форме (П.5) выглядит так:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-x_0) dx = f(x_0), \quad (\text{П.6})$$

где x_0 — точка, в которой обращается в нуль аргумент δ -функции.

Дельта-функция относится к классу несобственных функций и не может входить ни в какие окончательные выражения. Ее можно представить в виде предела последовательности аналитических функций. В частности, удобным в приложениях оказывается представление $\delta(x)$ в виде предела при $\alpha \rightarrow \infty$ функции $\sin(\alpha x)/(\pi x)$. Действительно, при $x=0$ эта функция равна α/π и стремится к бесконечности при $\alpha \rightarrow \infty$. При $x \neq 0$ с ростом $|x|$ функция осциллирует около нулевого значения с постоянно убывающей амплитудой и периодом $2\pi/\alpha$. Наконец, интеграл

$\int_{-\infty}^{\infty} [\sin(\alpha x)/(\pi x)] dx = 1$ независимо от значения α . Таким об-

разом,

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin(\alpha x)}{\pi x}. \quad (\text{П.7})$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современный читатель должен отчетливо сознавать, что нерелятивистская квантовая механика, составляющая основу атомной физики, давно уже не является передним краем науки. Принципы и основные законы этой физической теории за 60 лет ее успешного развития окончательно сформулированы, так что в своей области применимости она является такой же законченной теорией, как и классическая механика. Центр тяжести фундаментальных научных исследований в последние десятилетия перенесен на физику элементарных частиц высоких энергий, среди основных проблем которой можно назвать, в частности, такие, как объединение электрослабых взаимодействий с цветовым и гравитационным, а также построение теории эволюции Вселенной на основе теории элементарных частиц.

Сложившаяся научная ситуация, в частности, отражается в выходе в свет в последнее время учебных пособий, специализирующихся на прикладных аспектах современной науки и техники, таких, как атомная и молекулярная спектроскопия, твердотельная полупроводниковая электроника, оптическая связь, мазеры и лазеры, атомная энергетика и термоядерный синтез. Однако это отнюдь не делает излишним изложение физики с позиций фундаментальных принципов, поскольку они образуют основу мировоззрения и специальных знаний современного ученого и инженера.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Альфа-распад** 272, 273
Альфа-частица 267, 273
Аналогия оптико-механическая 55, 100
Антинейтрино 276, 277
Атом водорода 54, 65
 — щелочного металла 65, 81

Бета-распад 272, 276
Бозоны 180, 188, 258

Величины канонически сопряженные
 53, 156
Вероятность перехода 115
 — углового распределения 87
Взаимодействие спин-орбитальное 136
 — электрон-фононное 258
Водородоподобный ион 65, 81
Волна де Бройля 15, 19, 25, 31, 40,
 56, 103, 108, 236'
Волновая функция 29
Волновой пакет 18, 20, 25
**Время жизни возбужденного состоя-
 ния атомов** 155, 160
 — — — ядер 229, 233
 — — метастабильного состояния 160
 — — нейтрона 262
Вырождение «случайное» 81
Вырожденные состояния 74, 81

Газ ферминов вырожденный 196, 238
 — — невырожденный 196
Гамильтониан 58, 141, 165, 242
Гамма-излучение ядер 272
Гармонический осциллятор 55, 87
Гипотеза де Бройля 11
Гироманнитное отношение 131

Двухатомная молекула 61, 164
Деление ядер 268, 279
 — — спонтанное 272, 279
Дефект квантовый 127
Дисперсия волн де Бройля 25
 — тепловых волн 214
Дифракция электронов 16, 32
Диэлектрик 253
Длина волны де Бройля 14

Закон Больцмана 198
 — дисперсионный 212
 — Дюлонга и Пти 208
 — радиоактивного распада 272
 — сложения моментов 109, 146, 263
 — сохранения импульса 10
 — — момента импульса 121
 — — полного момента 121
 — — электрического заряда 58
 — — энергии 10

 — — четности 121
 — T^3 Дебая 228
Зона Бриллюэна 213, 246
 — валентная 251
 — запрещенная 241, 245, 253
 — проводимости 253
 — разрешенная 241, 245

Излучение индуцированное 197
 — магнитное дипольное 117
 — спонтанное 197
 — электрическое дипольное 115
Инверсия пространственная 95, 119
Инверсная населенность уровней 202
Интегралы движения 65, 84, 169

Квазичастица 225, 259
Квант действия 14
 — света 9
Квантовое число азимутальное 68, 81,
 83, 125
 — — вращательное 173
 — — главное 80, 81, 83, 125
 — — колебательное 173'
 — — магнитное 68, 81, 120, 125
 — — полного момента 136, 147
 — — радиальное 85
 — — спина ядра 264
Квантование момента импульса 65
Квантовые числа электрона в атоме
 148
 — — — в металле 238, 248
Классические точки поворота 94, 101,
 107, 109
Комптоновская длина волны 10
 — — — электрона 10
Корпускулярно-волновой дуализм 11,
 225
Коэффициент отражения 106
 — прозрачности 106, 275
Коэффициенты Эйнштейна 198
Кратность вырождения 74, 82, 199,
 271
Куперовская пара 258

Лазер 197, 200
L-S-связь 148, 150

Магические числа 271
Магнетон Бора 117, 130
 — ядерный 262
Магнитный момент атома 150
 — — электрона орбитальный 129
 — — — собственный 131, 134
Мазер 200
Массовое число 262
**Метод одноэлектронного приближе-
 ния** 236

- Множитель Ланде 150
 Модель БКШ 258
 — Дебая 227
 — изотропная 221
 — Кронига и Пенни 244
 — ядра капельная 270
 — оболочечная 270
 Момент атома дипольный 114
 — импульса 65, 69, 74, 83, 109
 — инерции молекулы 173
 Мультиплетность спектров 131
 — терма 147
 Надбарьерное отражение 102
 Населенность состояний 190
 Нейтрино 262, 278
 Нейтрон 262
 —, магнитный момент 262
 Нейтроны тепловые 16
 Нормальное смещение линий 152
 Нормальные колебания 210, 212
 Нуклон 261, 262
 Оболочка электронная 182
 Одночастичное уравнение Шредингера 141
 Оператор 36, 37, 41, 57
 — импульса 36, 49, 57
 — инверсии 95
 — момента импульса 69
 — трансляции 241
 — энергии 57
 Оптический квантовый генератор 200, 203
 — резонатор 203
 Опыт Бибермана, Сушкина и Фабриканта 27
 — Дэвиссона и Джермера 16
 — Паунда и Ребки 234
 — Рейнеса и Коуэна 279
 — Томсона и Тартаковского 18
 — Эстермана и Штерна 18
 Переходы индуцированные 112, 197
 — колебательно-вращательные 176
 — радиационные 112
 — спонтанные 112, 155, 196
 Период полураспада 262, 273
 Периодическая система элементов Менделеева 181
 Плотность вероятности 29, 93, 99, 106, 112
 — — радиальная 77, 85
 — — угловая 87
 — спектральная 218
 — энергетических состояний 238
 — ядерного вещества 263
 Поверхность Ферми 252
 Позитрон 262
 Полупроводник 253
 Пороговая энергия деления 280
 Постоянная затухания 156
 — Планка 6, 10
 — распада 272
 — Ридберга 122
 — ротационная 176
 — тонкой структуры 82, 113, 138
 Правила отбора 112
 — Хунда 147
 — частот Бора 112, 123, 152, 176
 Приближение адиабатическое 166, 235
 — геометрической оптики 12
 — одночастичное 141
 — Рессель — Саундерса 148
 — сплошной среды 214, 221
 Принцип детального равновесия 191
 — Паули 144, 181, 235, 250
 — тождественности микрочастиц 177
 Протон 261
 Пси-функция 29
 Радиоактивность ядер 261, 271
 — естественная 271
 — искусственная 271
 — протонная 272
 Распределение Бозе — Эйнштейна 188, 193, 225
 — Больцмана 198
 — Ферми — Дирака 188, 193, 259
 Расщепление уровней тонкое 138, 147
 Резонансная флуоресценция 229
 Рекуррентное соотношение 79, 90
 Сверхпроводимость 255
 — критическая температура 256
 Сверхпроводник 256
 Сверхтонкая структура атомных спектров 265
 Связь атомная 207
 — гетерополярная 165
 — гомеополярная 165
 — ионная 165, 207
 — ковалентная 165, 207
 Серия Бальмера 122
 — Брэгета 122
 — главная 127
 — диффузная 127
 — Лаймана 122
 — основная 127
 — Пашена 122
 — Пфунда 122
 — резкая 127
 Синтез ядер 268
 Скорость перехода 113, 190
 — волн групповая 22, 214, 215
 — фазовая 19, 213, 215
 Снятие вырождения 81
 Собственные значения оператора 39, 41, 42
 — функции оператора 39, 41, 42
 Соотношение неопределенностей 49, 51, 54, 72, 156

- Состояние возбужденное 112, 229
 — метастабильное 160
 — основное 82, 112, 229
 — связанное 43
- Спектральные серии атома водорода 123
 — — — натрия 128
 — — — двухатомной молекулы 175
 — термы 146
- Спин нуклона 261, 262
 — фотона 118
 — частицы 117, 131
 — электрона 132
 — ядра 263, 264
- Стандартные условия 41, 65, 89
 Статистический вес 199
 Стационарное уравнение Шредингера 60, 65, 87, 97, 236
- Схема приведенных зон 248
 — энергетических уровней атома водорода 83
 — — — натрия 126
 — — — двухатомной молекулы 175
 — — — квантового осциллятора 91
- Температура Дебая 226, 232, 258
 — критическая 256
 — отрицательная 202
 — Ферми 240
- Теория БКШ 257
 — теплоемкости Дебая 226
- Теплоемкость кристалла 208
 — сверхпроводника 209, 257
 — электронов в металле 209, 228, 240
- Тонкая структура спектров 130
 Трехуровневая схема лазера 203
 Туннельный эффект 102, 235
- Уравнение Дирака 132
 — на собственные значения и собственные функции 40, 60, 96
 — непрерывности 58
 — Шредингера 58
- Уровень Ферми 238, 252
 Условие нормировки 30, 43, 67, 92, 99, 236
 — спектральной плотности 223
 — шивки 104, 245
 — цикличности 216, 237, 249
- Фактор Ланде 150, 152, 153
 Фермионы 180
 Фонон 187, 225, 232
- Формула Вайцеккера 269
 — Бальмера 122
 — Вульфа — Брэгга 17, 247
 — де Бройля 14
 — Дебая 244
 — Ридберга 126
- Функция антисимметричная 178
 — Блоха 243
 — ортонормированная 44
 — радиальная 66, 76
 — симметричная 178
 — сферическая 68
 — угловая 66
- Химический потенциал 192
- Четность состояния 94, 96, 113
 — фотона 119
 — функции 95, 96, 101
- Число зарядовое 262
 — массовое 262
- Ширина спектральной линии 155, 159
 — — — доплеровская 159
 — — — естественная 156, 230
 — — — столкновительная 159, 164
 — энергетического уровня 117, 156
- Энергетическая зонная структура 249
 Энергетическая щель 259
 Энергия двухатомной молекулы 164
 — вращательная 173
 — диссоциация молекулы 171
 — ионизации 82
 — колебательная 173
 — симметрии 268
 — Ферми 238
 — электронной подсистемы 173
- Электронный терм молекулы 168
 Эффект Зеемана 149
 — Комптона 8
 — Мессбауэра 229, 233
 — Пашена — Бака 154
- Ядерная цепная реакция 280
 Ядерный гамма-резонанс 229
 Ядра дважды магические 271
 — магические 271
 — нечетные 268
 — нечетно-нечетные 268
 — радиоактивные 271
 — четно-четные 264
- Ядерное гиромагнитное отношение 265
 Ядерные оболочки 270
 — силы 261
 — —, зарядовая независимость 268
 — —, насыщение 266
- Ядро атома 261
 — — дочернее 273, 275, 277
 — —, масса 265
 — — материнское 273, 275, 277
 — —, радиус 261
 — —, спин 261, 263
 — —, энергия связи 265
 — —, — — удельная 266

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Глава 1. Особенности поведения микрочастиц	8
§ 1.1. Эффект Комптона	8
§ 1.2. Гипотеза де Бройля. Волновые свойства вещества	11
§ 1.3. Экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля	15
§ 1.4. Волновые пакеты. Фазовая и групповая скорости	18
§ 1.5. Волновой пакет и частица. Интерпретация волн де Бройля	25
§ 1.6. Вероятность местоположения микрочастицы	28
§ 1.7. Принцип суперпозиции состояний	30
§ 1.8. Вероятность импульса микрочастицы	31
Глава 2. Элементы квантовой механики	35
§ 2.1. Операторы в квантовой механике	35
§ 2.2. Вычисление среднего значения и среднего квадратичного отклонения физической величины	38
§ 2.3. Собственные значения и собственные функции операторов	39
§ 2.4. Основные свойства собственных значений и собственных функций операторов	42
§ 2.5. Общий квантово-механический метод вычисления вероятностей результатов измерений	47
§ 2.6. Соотношение неопределенностей Гейзенберга	49
§ 2.7. Уравнение Шредингера	55
§ 2.8. Основные свойства уравнения Шредингера и его решений	60
§ 2.9. Решения уравнения Шредингера в простейших задачах	65
§ 2.10. Четность состояний	94
§ 2.11. Поведение частицы в потенциальных полях	97
§ 2.12. Сложение моментов импульса	109
Глава 3. Физика атомов и молекул	112
§ 3.1. Правила отбора для радиационных переходов. Спин фотона	112
§ 3.2. Спектральные серии атома водорода	119
§ 3.3. Спектральные серии щелочных металлов	123
§ 3.4. Орбитальный магнитный момент электрона	129
§ 3.5. Мультиплетность спектров и спин электрона	130
§ 3.6. Результирующий момент многоэлектронного атома. Типы связей и систематика термов сложных атомов	140
§ 3.7. Эффект Зеемана	149
§ 3.8. Форма и ширина спектральных линий	155
§ 3.9. Энергия двухатомной молекулы	164
§ 3.10. Молекулярные спектры	175
§ 3.11. Принцип тождественности одинаковых частиц. Принцип Паули	177
§ 3.12. Периодическая система элементов Менделеева	181
§ 3.13. Распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака	186
§ 3.14. Спонтанное и вынужденное излучения	196
§ 3.15. Элементы физики лазеров	200

Глава 4. Квантовые свойства твердого тела	207
§ 4.1. Строение кристаллов и тепловое движение	207
§ 4.2. Нормальные колебания систем с большим числом степеней свободы	210
§ 4.3. Фононы	224
§ 4.4. Теория Дебая	226
§ 4.5. Эффект Мёссбауэра	229
§ 4.6. Квантовая теория свободных электронов в кристалле	234
§ 4.7. Движение электронов в периодическом поле кристалла	241
§ 4.8. Энергетические зоны в кристаллах. Металлы, полупроводники, диэлектрики	249
§ 4.9. Сверхпроводимость	255
Глава 5. Физика атомного ядра	261
§ 5.1. Состав и характеристики атомного ядра	261
§ 5.2. Масса и энергия связи ядра	265
§ 5.3. Модели атомного ядра	269
§ 5.4. Радиоактивность ядра	271
Приложение. Дельта-функция Дирака и ее основные свойства	281
Заключение	283
Предметный указатель	284

Учебное издание

Эдуард Аристакесович Нерсесов

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ АТОМНОЙ И ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

Зав. редакцией учебно-методической литературы по физике и математике Е. С. Гридасова. Редактор С. А. Крылов. Мл. редакторы Г. В. Вятоха, Н. П. Майкова. Художественный редактор В. И. Пономаренко. Художник В. И. Казакова. Технический редактор З. В. Нуждина. Корректор Г. И. Кострикова

ИБ № 5424

Изд. № ФМ—819. Сдано в набор 31.08.87. Подп. в печать 29.02.88. Т-08636. Формат 60×88^{1/16}. Бум. офс. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 17,64 усл. печ. л. 17,64 усл. кр.-отт. 17,29 уч.-изд. л. Тираж 20 000 экз. Зак. № 1561. Цена 90 коп. Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.