Д.В.Сивухин

ОБЩИЙ КУРС ФИЗИКИ. Т.V,Ч.1
АТОМНАЯ ФИЗИКА

В основе пособия — лекции, читанные автором для студентов Московского физико-технического института. Главное внимание уделено выяснению физического смысла и содержания основных законов и поиятий атомной физики, установлению границ применимости этих законов, развитию у студентов навыков физического мышления и умения ставить и решать конкретные задачи. Вторая часть выйдет в 1987 г.

Для студентов физических и физико-математических факультетов университетов, физико-технических и инженерно-физических институтов, а также тех вузов, где физика является основной дисциплиной.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 6

ГЛАВА I
КВАНТЫ СВЕТА

§ 1. Энергия и импульс светового кванта 7
§ 2. Фотоэлектрический эффект 12
§ 3. Эффект Комптона 25
§ 4. Эффект Допплера при движении источника света в вакууме с фотонной точки зрения 34
§ 5. Отражение и преломление света в фотонной теории. Фотоны в среде 37
§ 6. Излучение Вавилова — Черенкова. Эффект Допплера при движении источника света в среде 40
§ 7. Фотоны в гравитационном поле 44
§ 8. Пекоторые опыты по обнаружению корпускулярных свойств света 47

ГЛАВА II
СТРОЕНИЕ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И СНЕКТРЫ АТОМА

§ 9. Ядерная модель атома и опыты Резерфорда 50
§ 10. Определение заряда ядра из рассеяния рентгеновских лучей 58
§ 11. Спектральные закономерности 61
§ 12. Постулаты Бора 65
§ 13. Спектр водорода 68
§ 14. Экспериментальное подтверждение постулатов Бора 80
§ 15. Резонансное свечение и люминесценция 87
§ 16. Принципиальные недостатки теории Бора 91

ГЛАВА III
ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА

§ 17. Гипотеза де Бройля 94
§ 18. Экспериментальные подтверждения гипотезы де Бройля 101
§ 19. Статистическая интерпретация волн де Бройля и волновой функции 112
§ 20. Соотношение неопределенностей 121

ГЛАВА IV
УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. КВАНТОВАНИЕ

§ 21. Уравнение Шредингера 132
§ 22. Уравнение Шредингера и квантование 137
§ 23. Гармонический осциллятор 144
§24. Одномерные, прямоугольные потенциальные ямы. 147
§ 25. Квантование в случае сферически симметричного силового поля 153
§ 26. Система двух взаимодействующих частиц 155
§ 27. Квантование водородоподобного атома в сферически симметричном случае 158
§ 28. Потенциальные барьеры 163
§ 29. К объяснению контактной разности потенциалов. Холодная эмиссия электронов из металлов 174

ГЛАВА V
ДАЛЬНЕЙШЕЕ НОСТРОЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И СНЕКТРЫ

§ 30. Операторный метод 179
§ 31. Момент импульса частицы 189
§ 32. Сложение угловых моментов 198
§ 33. Квантование водородного атома в общем случае 202
§ 34. Энергетические уровни и спектральные серии щелочных металлов 206
§ 35. Магнетизм атомов 215
§ 36. Опыты Штерна и Герлаха. Спин электрона 220
§ 37. Эффект Садовского и спин фотона 225
§ 38. Четыре квантовых числа электрона и тонкая структура спектральных термов 235
§ 39. Правила отбора при излучении и поглощении света 244
§ 40. Тонкая структура спектральных линий водорода и щелочных металлов 248
§ 41. Простой и сложный эффект Зеемана 252
§ 42. Магнитный резонанс 261
§ 43. Эффект Штарка 270
§ 44. Лэмбовский сдвиг уровней атомных электронов 274
§ 45. Физический вакуум и объяснение лэмбовского сдвига 277

ГЛАВА VI
АТОМНЫЕ СИСТЕМЫ СО МНОГИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

§ 46. Принцип тождественности одинаковых частиц. Принцип Паули 282
§ 47. Объяснение периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева 288
§ 48. Рентгеновские лучи 298
§ 49. Атом гелия 312
§ 50. Химическая связь. Молекула водорода 322
§ 51. Параводород и ортоводород 330
§ 52. Молекулярные силы 332

ГЛАВА VII.
НЕКОТОРЫЕ МАКРОСКОНИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 53. Возможные состояния частицы в ограниченном объеме 338
§ 54. Теория Дебая теплоемкости твердых тел 340
§ 55. Типы связей атомов в твердых телах 347
§ 56. Колебания атомов в одномерной прямолинейной цепочке 349
§ 57. Фононы и квазичастицы 357
§ 58 Энергетические зоны в твердых телах 366
§ 59. Зонная структура и волны Блоха 372
§ 60. Сверхтекучесть. Опытные факты 383
§ 61. Поиятие о теории сверхтекучести 393
§ 62. Поиятие о теории сверхпроводимости 401
Именной указатель 411
Предметный указатель 413

Понимание явлений атомной физики, как и всех явлений микромира, невозможно без квантовых представлений. Поэтому в настоящем томе затрагиваются основные поиятия и принципы квантовой механики. Делается это на основе экспериментальных фактов, которые одни только с полной убедительностью и вынуждают нас приять квантовые представления. Разумеется, в общей физике количественному рассмотрению доступны только иростейшие задачи. Большинство воиросов рассматривается качественно на основе общих принципов.

В первой части настоящего тома рассматриваются не только явления, ироисходящие в электронных оболочках атомов и молекул. Следуя историческому ходу развития, вначале вводится иредставление о фотонах и рассматриваются оптические явления, связанные с таким иредставлением. Затем идет основной материал, относящийся уже к атомной физике в узком смысле— физике электронных оболочек атомов. Паконец, коротко говорится о макроскопических квантовых явлениях — сверхтекучести, сверхпроводимости и ир. Ядерной физике будет посвящена вторая часть этого тома.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аббе 126
Абрикосов 403
Авогадро 86
Аллен 389
Ампер 215
Андроникашвили 387
Бак 259
Балыиер 64—67, 76—78, 91, 250, 251, 260. 273, 274
Бардин 402
Баркла 298, 299
Барнет 222
Бергман 212
Бет 230
Бете 104, 105, 277
Биберман 113
Блох 269, 372, 377, 381, 403
Блэкетт 55
Боголюбов 394, 395, 402
Бозе 284, 338, 395, 399, 401
Больцман 268, 337, 343, 371
Бор 65—70, 72, 73, 75, 77, 80, 85, 91, 92, 97, 136, 137, 146, 158-161, 193, 197, 209, 215, 216, 219, 224, 225, 237-239, 254, 262, 268, 270, 288, 297, 300, 304, 406
Борн 94. 114, 342, 349
Боте 58
Бриллюэн 342, 351, 356, 359—361, 365

Бройль де 94—106, 110, 112—117, 119, 120, 122, 123, 125, 126, 131, 132, 168, 169, 174, 183, 187, 225, 342, 343, 357, 372, 377
Брэгг Генри 92
Брэгг Лоуренс 29, 102, 103, 105, 109
Брэккет 65
Вавилов 40, 42, 44, 49, 359, 361, 398, 399
Валравен 401
Ван-дер-Ваальс 333—336, 348, 399
Ван-Лёвен 216
Видеман 89
Вильсон 30, 51, 55
Вольта 175
Вуд 87, 90
Вульф 29, 103, 105, 109
Гайтлер 322, 327
Гамильтон 186, 285
Гаудсмит 222, 223
Гаусс 51
Гейгер 48, 50
Гейзенберг 94. 123, 126, 127, 129, 131, 143
167, 184, 188, 198
Герлах 220—225, 253, 268, 400
Герц Генрих 12, 137, 229, 239, 234
Герц Густав 80, 83—86
Гинзбург 42, 43
Горьков 402
Гук 271
Даламбер 392
Дебай 28. 105. [08, 109. 340. 342—345, 349, 354, 357, 364
Де Гааз 222
Джермер 102, 103, 105, 106
Джонс 389
Дирак 8, 94, 223, 238, 274, 284, 285, 338, 398, 401
Добронравов 47
Допплер 34—37, 40, 43, 359, 361
Дьюар 391
Дэвиссон 101 — 103, 105, 106
Дюлонг 341, 345
Ельяшевич 255
Жолио-Кюри 289
Завойский 268
Зееман 252 и д.
Зоммерфельд 69, 91
Зундман 91
Иордан 94
Иоффе 47
Ирншоу 56
Камерлинг-Оннес 384, 390
Капица 386, 391
Карман 539
Кеезом А 390
Кеезом В. 384, 386, 390
Кеплер 52
Кирхгоф 89
Клеве 305
Клейн 58, 60
Книппинг 298
Комптон Артур 25, 26, 28, 29, 34, 94, 168
Комптон Карл 19
Крониг 222
Кулон 51, 55, 56, 240, 276, 277
Кунер 402, 403
Кэнсман 101
Лагранж 271
Лайман 63, 65, 67, 68, 76—78, 248, 273
Ландау 386, 392, 393, 397, 399
Ланде 253
Ланжевен 216
Лаплас 157. 271, 313
Лауэ 29. 105. 106. 111, 298, 299
Ленард 12, 15, 50
Леонтович 172
Лондон 322, 327. 405
Лорентц 10, 210, 225, 359, 267
Лукнрский 19, 178
Лэмб 275, 276
Ляпунов 375, 376, 377
Мак Вуд 386
Максвелл 8, 12, 132, 279, 340

Мандельштам 120, 172, 342, 356, 361, 365
Марсден 50
Матьё 374
Мах 396
Мейсснер 408, 409
Менделеев 56, 288, 289, 305
Мёссбауэр 45
Милликен 19, 47, 178
Минковский 33, 96
Мозли 56, 304—306
Намбу 402
Нернсг 341, 344
Нильсон 305
Нишина 58, 60, 132
Ньютон 37, 67
Оже 310, 311
Оксенфельд 408, 409
Онзагер 396
Накард 269, 284
Нарселл 269
Наули 179, 223, 284, 286, 288—290, 318, 349, 369, 379, 395, 401, 403, 406
Наунд 45, 269
Нашен 64, 65, 67, 76—78, 259
Неро 78, 261
Нешков 392
Никеринг 73, 74
Планк 7, 8, 9, 20, 36, 45, 91—93, 95, 97,
132, 185, 197, 236, 340, 344, 358, 366
Нойнтинг 59, 228, 229
Нрестон 258
Нрилежаев 19
Нти 341, 345
Нфунд 65
Раби 264
Рамзауэр
НО, 289
Рассел 240, 259
Ребке 45
Резерфорд 50—52, 54—56
Рейнольде 386
Риги 12
Ридберг 63, 69, 71, 73, 78, 79, 91, 92, 210, 252, 280
Ризерфорд 275, 276
Ритц 57, 62, 64, 67, 68, 211
Ричардсон 19
Рунге 258
Садовский 225, 226, 229, 230
Саундерс 240, 254
Сильвера 401
Скобельцын 31
Стефан 343
Стоке 90
Столетов 12, 14
Сушкин 113
Тамм 42, 58
Тартаковский 108, 109
Тисса 386, 392
Томсон Дж. Дж. 12, 59, 60
Томсон Д. Н. 108
Торри 269
Уленбек 222, 223
Фабри 78, 261
фабрикант 113
Фарадей 78, 106, 279
Фаулер 73, 74
Фейнман 398
Ферми 175, 178, 284, 286, 338, 398, 401, 403, 404
Физо 110
Франк Джеймс 80, 83, 85, 86
Франк Илья Михайлович 42, 43
Френель 39, 165
Фрёлих 402
Фридрих 298
Фуко 7
Фурье 112, 122, 181
Хальвакс 12
Хансен 269
Хелл 105, 108, 109
Хилл 374, 375
Хиллераас 316, 317
Холл 380
Чебышев 146

Черенков 40, 42, 44, 49, 89, 359, 361, 398
Чэдвик 55
Шварцшильд 270
Шерер 105 108, 109
Шредингер 74, 94, 98, 112—138, 143, 144, 148, 150, 153, 155, 157, 159, 161—165, 167, 169, 172, 186, 203, 219, 220, 271, 273, 285, 286, 298, 312, 323, 329, 338, 340, 347, 370, 372, 373, 376, 377, 381
Шриффер 402
Штарк 270—274
Штерн 110, 220—225, 253, 268, 400
Эйнштейн 8, 16, 17, 19, 37, 45, 92 222 284, 338, 340, 341, 395, 399, 401
Эпштейн 270
Эрмит 146
Юнг 352
Юри 77
Яноши 113

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоионизация 310
Адиабатическое приближение 323
Актиниды 297
Акустическая (дебаевская) ветвь частот 356
Акцепторы 372
Амперовы молекулярные токи 215
Амплитудные коэффициенты 164
Атом гелия 312
Ьезызлучательные переходы 67
Ьозе-частицы (бозоны) 284
Ьоровский радиус 75, 162
Вакуум π-мезонов 278
— физический 277
— фотонный 277
— электронно-позитронный 278
Валентный электрон 206
Векторные диаграммы 197
Впртуальные частицы 277
Вихревая нить 398
Вихревые кольца 399
Внутренний потенциал 104
Водородоподобный атом
Волновая функция 117
Волновое число спектроскопическое 62
Волновой пакет 112, 122
Волны Ьлоха 377
— вероятности 114
— де Ьройля (фазовые) 95
— — —, грунповая скорость 96
— — —, показатель преломления 98, 104
Вырождение 205
Гамильтониан 186
Гармоники 70
Гармонический осциллятор 144
Гелий I 385
—II 385
— ^{3}Пе 384
Гпромагнитное отношение 218
— — для электрона 224
Глубина проникновения 166
Граница серии 65
Давление звука 358, 364
Движение инфинитное 143
— нормальное 387
— сверхтекучее 387
— финитное 142
Двухжидкостная модель Пе II 386
Дейтерий 74
Дейтрон 74
Дисперсионные соотношения 359
Диэлектрики 369
Доноры 372
Дырки в полупроводниках 371
— — электронных оболочках 303
Дырочная проводимость 372
Дублет 236, 238
Естественная шприна спектральной линии 130
Жолиотий 289
Закон кубов

Дебая 344
— Мозли 306
Законы дисперсии 377, 393
Запрет интеркомбинации 312
Запрещенные переходы 241, 248
Заряд ядра 78
Звук второй 392
— первый 392
Зона Бриллюэна 351, 356
— валентная 369
— проводимости 369
Зоны запрещенные 369
— разрешенные 369
Излучение дипольное 211
— квадрупольное 211
— октупольное 211
— рекомбинацнонное 73
— сплошное 369
— температурное (равновесное) 89
Излучение характеристическое 369
Изотопический эффект 401
Изотопическое смещение спектральных линий 74
Интерполяционная формула Дебая 345
Интерференционное отражение 161
Интерферометр Фабри —Перо 78
Кандолюминесценция 90
Катодолюминесценция 90
Квазиимпульс 357, 359
Квант 8
— магнитного потока 405
Квантование 69, 137
— водородоподобного атома 158, 202
— магнитного потока 405
— осциллятора 144
— пространственное 305
— ротатора 197
Квантовая жидкость 384
Квантовое число 69
— — внутреннее 236
— — главное 205, 206, 207
— — магнитное 197, 206, 207
— — орбитальное 197, 205, 207
— — проекции полного момента 235
— — радиальное 206, 207
— — спиновое 207
Квантовый ансамбль 115
— вихрь 398
Квартет 238
Квинтет 238
Классический радиус электрона 59
Комптоновская длина волны 28
Конденсат 395
Конденсация Бозе —Эйнштейна 395
Контактная разность потенциалов 175
Коротковолновая граница рентгеновского излучения 21
Корпускулярно-волновой дуализм 9
Корреляции 403
Коэффициент истинного поглощения 308
— ослабления 308
— отражения 160
— поглощения атомный 309
— — массовый 309
— — молекулярный 309
— пропускания 160, 172, 173
— рассеяния 61, 308
Коэффициенты Френеля 165
Край поглощения 309
Кратность (степень) вырождения 205
Кристаллы ионные 348
— ковалентные 348
— металлические 348
— молекулярные 348
Критическая скорость 396
Куперовская пара 403
Ларморовская частота 253
Лоренцевский триилет 253
Лэмбовский сдвиг 276
Люминесценция 87, 89
Люминофоры 90
Лямбда (А)-линия 385
— точка 385
Магнетон Бора 219

Магнитное поле сильное 256, 260
— — слабое 255, 260
Магнитный момент 217
— — электрона 267
— — — аномальный 267
— — — спиновый 222
— резонанс 262
Мезоатомы 79
Металлы 370
Метод Лауэ 105
— Дебая —Шерера —Хелла 105
Механика волновая 94
— квантовая 94
— матричная 94
Многофотонные ироцессы 67
Молекула водорода 322
Молекулярное (релеевское) рассеяние 308
Момент импульса 189
Мультиплет 237, 238, 240
Мультиплетность уровня 253
Множитель
Ланде 253
Мюонная молекула 329
Пильсборий 289
Пормальные колебання 335
— координаты 334
Пулевая энергня 142
Пулевые колебания 143
Пуль — нуль (0—0)-переходы 245
Обменная энергня 319
Обменное взаимодействие 319, 326
Образование пар 29
Обратная решетка 356, 357
Обращение линий 307
Обращенная схема уровней энергии 301
Обертоны 70
Оболочка 290
Оператор 179, 184, 185
— Гамильтона 186
Оператор импульса 184
— линейный 180
Оператор магнитного момента 219
— перестановки 283
— спина фотона 223
— углового момента 189
— энергии 186
Операторный метод 179
Операторы антикоммутирующие 179
— коммутирующие 179
Оптическая (борновская) ветвь частот 353, 356
Ортоводород 330
Ортогелий 312
Ортосостояние 318
Основная частота 70
Параводород 330
Парагелий 312
Парамагнетизм электронный 267
— ядерный 267
Парасостояние 318
Переходные элементы 257
Периодическая система элементов 288
Плотность вероятности 118
— — радиальная 161
Поверхность
Ферми 403
Позитроний 79
Полиномы
Чебышева —Эрмита 226
Полупроводники 371
Поляризацня вакуума 280
Порядковый номер элемента 288
Постоянная
Ляпунова 375
— Планка 8
— Ридберга 63, 71
— тонкой структуры 76
— экранировання 306
Потенциалы возбуждения 83
— ионизации 83
— критические 83
Потенциальные барьеры 163
— ямы 147, 154
Правила заирета (отбора) 212, 214
Правило

Престона 258
— Рунге 258
— сложения угловых моментов 201
— Стокса 90
— частот
Бора 66, 136
Приближение ближайших соседей 350
Принцип асимметрии 285
— комбинационный Ритца 62, 63
— неопределенностей 123
— Паули 175, 288
— — обобщенный 288
— соответствия 69
— суперпозиции состояний 118, 119. 134, 135
— тождественности одинаковых частиц 283
Прицельное расстояние 33
Прозрачность барьера 166
Пропускаемость барьера 166
Протий 74
Процессы нормальные 361
— переброса 361
Работа выхода 175
Радиационные поправки 280
Радиолюглииесценция 90
Редкие земли (лантаниды) 297
Резерфордий 289
Резонанс антифсрромагнитный 264, 270
— диамагнитный (циклотронный) 261- 2ГО
— феррима пштный 270
— ферромагнитный 261, 270
— электронный парамагнитный (ЭПР) 264
— ядерный магнитный (ЯМР) 264
Резонансная линия 65
Рентгеновские лучи 298
Рентгенолюминесценция 90
Ротатор 197
Ротон 394
Самосогласованное поле 373
Сверхпроводимость 401
— второго рода 409
— первого рода 409
Сверхпроводящее состояние 409
Сверхтекучесть атомарного водорода 400
— ^{4}Пе 386
— ^{3}Пе 389
Сверхтонкая структура спектральных линий 240
Связь гомеополярная (ковалентная) 348
— ионная (гетерополярная) 348
— нормальная (Рассела —Саундерса) 240, 241
— химическая 3J8
— j-j 243
Сериальный символ 258
Серия
Бальмера 64
— Бергмана (фундаментальная) **212**
— Брэккета 65
— главная 212
— диффузная (первая побочная) 212
— Лаймана 63
— Пашена 64
— Пикеринга 73
— Пфунда 65
— резкая (вторая побочная) 65
— спектральная 63
— Фаулера
Силы Ван дер-Ваальса (дисперсионные) 333
— молекулярные 332
— обменные 319, 326
— химические (валентные) 332
Синглет 237, 238
Скачок теплоемкости гелия 385
Скрытые параметры 115
Смешанное состояние 409
Собственные значения 138. 186
— фупкции 138, 186
Соотношение неопределенностей 123, 124, 129

Спектр водорода 68
— дискретный 138
— непрерывный (сплошной) 138
— энергетический 68
Спектральная серия 63
Спектральные закономерности 61
— серии щелочных металлов 206
Спектры атомные 61
— линейчатые 61
— молекулярные 61
— полосатые 61
Спин фотона 223
— электрона 122, 231
Спин-орбитальное взаимодействие 237—239
Спиновая степень свободы 235
Спиновые координаты 82
Статистика Бозе —Эйнштейна 284
— Ферми — Дпрака 284
Стационарные состояния 135
Столкновения неупругие 82
— упругие 82
Температура вырождения 395
— дебаевская 345
Температурный коэффициент расшпрения гелия 385
Теория возмущений 313
— сверхпроводимости 401
— сверхтекучести 393
— теплоемкостей
Дебая 310
Теплоемкость водорода 332
Теплопроводность твердых тел 361
— He II 390
Термоэлектронная эмиссия 176
Термы спектральные 53, 67
— — щелочных металлов 210
Ток насыщения 14
Томсоновское сечение рассеяния 59
Тонкая структура спектральных линии 240
— — — термов 235, 237
— — — — водорода 374
Тормозное излучение 239
Точка поворота 139
Трансураны 289
Триболюминесценция 90
Триплет 238
Тритий 74
Тритон 74
Туннельный эффект 172
Тушение свечения 89
Узлы 142
Уравнение Хилла 374
— Шредингера общее 133, 135, 186
— — для стационарных состояний 135, 186
Условие
Брэгга — Вульфа 103
— нормпровки 118
Ферми-частицы (фермионы) 284
Флюоресценция 89
Фононный газ 360
Фононы 357
Фоитанирование гелия 389
Формула Клейна — Мишины — Тамма 60
— Резерфорда 31
— Эйнштейна 16
Фосфоресценция 89
Фотолюминесценция 90
Фотон 9, 10
— в гравитационном поле 44
— — среде 37
Фотоэлектрический эффект 12
— — внешний 13
— — внутренний 13, 24
— — многофотонный 23
— —, низкочастотная граница 17
— — нормальный 21
— — обратный 20
— — селективный 21
Функция асимметричная 284
— симметричная 284
Характеристика фотоэлемента 14
Характеристическое реитгеновское излучение 21, 300
Хемилюминесценция 90

Холодная эмиссия 176
Чередование интенсивности спектральных линий 331
Электрическое поле сильное 274
— — слабое 274
Электролюминесценция 90
Электрон Оже 311
Электронные конфигурации 243, 29)
Электронный слой 290
Элементарные возбуждения 393
Энергия ионизации 83
— обмена 319
— Ферми 175. 403
Энергетические зоны 360, 368
Энергетическая щель 407
Эффект Вавилова — Черенкова 42
— Допплера аномальный 43
— — нерелятивистский 35
— — релятивистский 36
— Зеемана простой 252, 253
— — сложный 252
— Комптона 25
Эффект Комптона обратный 28
— механотермический (механокалорический) 389
— Оже 310
Эффект Пашена — Бака 259
— Садовского 225
— термомеханический 389
— Штарка квадратичный 271
— — линейный 271
Эффективное сечение дифференциальное 53
— — полное 54
Ядерных сил насыщение 320

ПРЕДИСЛОВИЕ

* *

Понимание явлений атомной физики, как и всех явлений микромира, невозможно без квантовых представлений. Поэтому в настоящем томе затрагиваются основные понятия и принципы квантовой механики. Делается это на основе экспериментальных фактов, которые одни только с полной убедительностью и вынуждают нас принять квантовые представления. Разумеется, в общей физике количественному рассмотрению доступны только простейшие задачи. Большинство вопросов рассматривается качественно на основе общих принципов.

В первой части настоящего тома рассматриваются не только явления, происходящие в электронных оболочках атомов и молекул. Следуя историческому ходу развития, вначале вводится представление о фотонах и рассматриваются оптические явления, связанные с таким представлением. Затем идет основной материал, относящийся уже к атомной физике в узком смысле — физике электронных оболочек атомов. Наконец, коротко говорится о макроскопических квантовых явлениях — сверхтекучести, сверхпроводимости и пр. Ядерной физике будет посвящена вторая часть этого тома.

Как и предыдущие тома, эта книга составлена на основе лекций, которые автор многократно читал в Московском физико-техническом институте.

Как и в остальных томах «Общего курса физики», в этой книге в качестве основной применяется система единиц СГС в ее гауссовой форме. Используется также оправдавшая себя удобная внесистемная единица энергии электронвольт (эВ) с ее кратными единицами (кэВ, МэВ, ГэВ). Международная система (СИ) совсем не применяется. Искусственное и ненужное введение размерных электрической и магнитной постоянных вакуума делает эту систему в данном случае неудовлетворительной.

Рукопись этой книги была прорецензирована членом-корреспондентом АН СССР профессором С. С. Герштейном, а также на кафедре экспериментальной физики Киевского государственного университета им. Т. Г. Шевченко, руководимой членом-корреспондентом АН УССР профессором И. С. Горбанем. Я глубоко благодарен всем рецензентам за доброжелательное отношение к моему труду и за все замечания, способствовавшие его улучшению.

Д. В. Сивухин

ГЛАВА I

КВАНТЫ СВЕТА

* *

§ 1. Энергия и импульс светового кванта

1. К середине 19-го века волновая природа света считалась доказанной окончательно. Ее подтверждали явления интерференции и дифракции света. А опыт Фуко (1819—1868), казалось, исключал всякую возможность корпускулярных представлений о свете (см. т. IV, § 3). Это действительно было бы так, если бы имелась в виду корпускулярная теория в ньютоновской форме (см. § 5).

Однако и волновая теория света, даже в ее электромагнитной форме, оказалась недостаточной для истолкования всей совокупности оптических явлений. Впервые это было осознано при рассмотрении проблемы *равновесного* (*черного*) *излучения*. Настойчивые попытки решить эту проблему в рамках волновых представлений на основе классических электродинамики и статистики закончились неудачей (см. т. IV, § 117). Формула, согласующаяся с опытом во всем диапазоне длин волн, была угадана Планком (1858—1947) в октябре 1900 г., сначала эмпирически. Немного позже Планк нашел и теоретический вывод своей формулы, доложенный им 14 декабря 1900 г. на заседании Немецкого физического общества. Это было исходным пунктом возникновения принципиально новых — *квантовых* — представлений. Сначала они касались только природы света, но затем постепенно проникли во все разделы физики.

Оказалось, что понятия и принципы классической физики, возникшие на основе изучения макроскопических объектов, неприменимы или ограниченно применимы в области атомных и субатомных масштабов. В этой области потребовались новые представления и законы, которые в конце концов и были найдены. Они составили основу новой, так называемой *квантовой* физики. Однако излагать квантовую физику систематически и дедуктивно, полностью отвлекаясь от истории ее развития, как это делается в теоретической физике, в общей физике было бы нецелесообразно. Сначала надо ознакомить начинающего с основными опытными фактами, которые одни только и могут убедить его в недостаточности и ограниченной применимости классических представлений. Они же, и это главное, позволяют наметить пути для введения новых представлений. Именно такой метод изложения принят в настоящей книге, дающей элементарное введение в квантовую физику.

2. Вернемся, однако, к истокам квантовых идей. При выводе своей формулы для равновесного излучения Планк ввел чуждую классической физике гипотезу, что *излучение и поглощение света веществом происходит не непрерывно, а конечными порциями, или квантами.* Так как свойства равновесного излучения в полости не зависят от вещества стенок полости, вещество без ограничения общности он рассматривал как совокупность гармонических осцилляторов. А чтобы согласовать свою гипотезу с законами термодинамики и электродинамики, Планк принял, что энергия кванта $\mathscr{E}$, излучаемая или поглощаемая гармоническим осциллятором частоты ν, определяется выражением

$$\mathscr{E} = h\nu, \tag{1.1}$$

где h — универсальная постоянная, получившая название *постоянной Планка* (см. т. IV, § 118). Ее значение было вычислено самим Планком из экспериментальных результатов, полученных при изучении распределения энергии в спектре излучения *абсолютно черного тела.* Однако постоянная Планка, как и всякая фундаментальная постоянная, входит в множество других физических явлений. Все они дают независимые способы определения этой постоянной и в пределах ошибок измерений приводят к согласующимся результатам. По современным данным

$$h = 6{,}626176\,(36) \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}\ ^{1}). \tag{1.2}$$

В некоторых вопросах, в особенности в теоретической физике, более удобна постоянная

$$\hbar = 1{,}0545887\,(57) \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}, \tag{1.3}$$

введенная Дираком (1902—1984). Ее также называют *постоянной Планка — перечеркнутой* или *дираковой.* Через эту постоянную энергия кванта излучения выражается формулой

$$\mathscr{E} = \hbar\omega, \tag{1.4}$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — *циклическая частота излучения.* Мы будем пользоваться как выражением (1.1), так и выражением (1.4).

3. Сам Планк, как видно из изложенного, полагал, что квантовые свойства света проявляются *только в актах излучения и поглощения*, т. е. *при взаимодействии света с веществом.* Распространение же света в пространстве, по его воззрениям, происходит *непрерывно* и описывается классическими уравнениями Максвелла (1831—1879). Более радикальная и законченная форма была придана квантовой теории света Эйнштейном (1879—1955) в 1905 г. Руководствуясь некоторыми теоретиче-

[1]) Здесь, как и всюду в дальнейшем, в скобках приведено стандартное отклонение последних двух цифр от их среднего значения.

скими соображениями и экспериментальными фактами, Эйнштейн пришел к представлению, что и *при распространении в пространстве свет ведет себя подобно совокупности каких-то частиц*, причем энергия каждой частицы определяется формулой Планка (1.1) или (1.4). Такие частицы позднее получили название *квантов света* или *фотонов*.

Это не было простым возвратом к ньютоновской корпускулярной теории света. Нельзя смотреть на фотоны как на обычные частицы света, аналогичные материальным точкам классической механики и движущиеся по определенным траекториям в пространстве. Это видно уже из того, что фотонам свойственна *интерференция* и *дифракция*. Они обладают не только корпускулярными, но и *волновыми свойствами*. Такая особенность фотонов называется *корпускулярно-волновым дуализмом*. Было бы безнадежно пытаться истолковать корпускулярно-волновой дуализм в духе представлений классической физики. Человеческое воображение не в состоянии создать образ, обладающий одновременно и свойствами корпускулы, и свойствами волны. Однако природа богаче воображения человека. При ее изучении надо руководствоваться не тем, что доступно воображению человека, а тем, что дают наблюдения и опыт. Отметим уже сейчас, что обычные корпускулы — электроны, нейтроны, атомы, молекулы и пр. — также обладают волновыми свойствами. Опыты, заставляющие принять это заключение, будут рассмотрены в § 18. Поэтому обсуждение вопроса, как современная физика истолковывает корпускулярно-волновой дуализм, мы отложим до § 19, после того как будут изучены волновые свойства вещества.

4. Если фотон обладает энергией, то он должен обладать и импульсом, как этого требует теория относительности. Импульс фотона проявляется, например, в давлении света. Связь между энергией $\mathscr{E}$ и импульсом $\boldsymbol{p}$ при движении частицы в теории относительности выражается формулой

$$(\mathscr{E}/c)^2 - \boldsymbol{p}^2 = (m_0 c)^2 \tag{1.5}$$

(см. т. IV, § 111). (При этом предполагается, что во время движения внутреннее состояние частицы, а с ним и ее масса покоя m_0 остаются без изменения.) Фотон движется в вакууме со скоростью света c, т. е. является *релятивистской частицей*. Если бы масса покоя фотона m_0 была отлична от нуля, то его релятивистская масса

$$m = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$$

была бы бесконечно велика. Поэтому надо допустить, что для фотона $m_0 = 0$. В результате предыдущее соотношение запишется в виде

$$\mathscr{E} = pc. \tag{1.6}$$

(Знак минус при извлечении квадратного корня следует опустить, принимая, что импульс фотона $\boldsymbol{p}$ направлен в сторону распространения света.)

Неклассический характер соотношения (1.1) или (1.4) проявляется, между прочим, в том, что по классическим представлениям энергия должна быть связана не с частотой, а с *амплитудой* колебания. По этим представлениям корпускулярно-волнового дуализма не должно быть. Но если такой дуализм все же существует, то связь между корпускулярными и волновыми свойствами излучения не может ограничиваться соотношением (1.1) или (1.4). Корпускулярные свойства излучения характеризуются *энергией* $\mathscr{E}$ и *импульсом* $\boldsymbol{p}$, волновые — *частотой* ω и волновым вектором $\boldsymbol{k}$. В теории относительности величины $\mathscr{E}$ и $\boldsymbol{p}$ объединяются в один *четырехмерный вектор энергии-импульса* $(\mathscr{E}, c\boldsymbol{p})$. Фаза волны $\omega t - \boldsymbol{kr}$, как показано в т. IV, § 107, *инвариантна относительно преобразования Лоренца*. А так как $(t, \boldsymbol{r}/c)$ — четырехмерный вектор, то отсюда следует, что частота ω и волновой вектор $\boldsymbol{k}$ также объединяются в *четырехмерный вектор* $(\omega, c\boldsymbol{k})$. Временные компоненты $\mathscr{E}$ и ω четырехмерных векторов $(\mathscr{E}, c\boldsymbol{p})$ и $(\omega, c\boldsymbol{k})$ одинаково преобразуются при преобразованиях Лоренца. Поэтому соотношение (1.1) (или (1.4)) удовлетворяет необходимому требованию *релятивистской инвариантности*. Но релятивистски инвариантное соотношение не может ограничиться связью только между временными компонентами четырехмерных векторов $(\mathscr{E}, c\boldsymbol{p})$ и $(\omega, c\boldsymbol{k})$. Связь должна существовать между самими *четырехмерными векторами*. Отсюда следует, что если гипотеза Планка $\mathscr{E} = \hbar\omega$ верна, то из нее и из требования релятивистской инвариантности с неизбежностью вытекает, что $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$. Поэтому мы в качестве гипотезы принимаем, что

$$\mathscr{E} = \hbar\omega, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{1.7}$$

При этом для фотона $\mathscr{E}^2 - (\boldsymbol{pc})^2 = (m_0c^2)^2 = 0$, т. е. обращение в нуль массы покоя фотона m_0 эквивалентно утверждению, что для фотона четырехмерный вектор энергии-импульса $(\mathscr{E}, c\boldsymbol{p})$ является световым вектором.

5. При взаимодействии с веществом фотоны могут испускаться, поглощаться и рассеиваться. Сохранение числа фотонов не имеет места. Зато должны выполняться *законы сохранения энергии и импульса*.

Свободный электрон может только рассеять, но не испустить или поглотить фотон. Чтобы показать это простейшим способом, воспользуемся системой отсчета, в которой электрон первоначально покоился. Пусть электрон испустил фотон с импульсом $\boldsymbol{p}_\text{ф}$ и энергией $\mathscr{E}_\text{ф}$. Обозначим импульс электрона после испускания через $\boldsymbol{p}_\text{э}$, а энергию — через $\mathscr{E}_\text{э}$. Из законов сохране-

ния импульса и энергии следует

$$\boldsymbol{p}_э + \boldsymbol{p}_ф = 0, \quad \mathscr{E}_э + \mathscr{E}_ф = m_0c^2,$$

где m_0 — масса покоя электрона. Отсюда

$$(cp_э)^2 = (cp_ф)^2, \quad \mathscr{E}_э^2 = \mathscr{E}_ф^2 - 2\mathscr{E}_ф m_0c^2 + (m_0c^2)^2.$$

Вычтем первое равенство из второго. Тогда с учетом соотношения (1.6) для фотона и соотношения (1.5) для электрона получим

$$\mathscr{E}_ф m_0c^2 = 0.$$

Отсюда следует $\mathscr{E}_ф = 0$, т. е. испускание невозможно. Таким же рассуждением убеждаемся, что невозможно и поглощение.

Полученный результат в известном смысле тривиален. Доказательство молчаливо предполагало, что масса покоя электрона до испускания равна его массе покоя после испускания. Это значит, что *внутреннее состояние электрона в результате испускания не изменилось*. В таком случае полная энергия электрона может только возрастать за счет кинетической энергии, получаемой электроном при отдаче во время испускания. Испущенный фотон в свою очередь несет положительную энергию. Если бы испускание было возможно, то оно сопровождалось бы нарушением закона сохранения энергии.

В заключение несколько слов об обозначениях. В физике элементарных частиц под массой частицы принято понимать *массу покоя* и обозначать ее через m (опуская нуль в индексе). Однако, поскольку наряду с массой покоя нам придется пользоваться и релятивистской массой, мы сохраним для этих величин стандартные обозначения m_0 и m. Это в особенности будет делаться тогда, когда конкретный вид частицы не играет роли. Там же, где речь идет об электронах, протонах, нейтронах и других элементарных частицах, под m_e, m_p, m_n, ... мы будем понимать их массы покоя. Часто в общих рассуждениях массу покоя удобно обозначать через m_0, чтобы отличить ее от релятивистской массы m. В окончательных же результатах m_0 целесообразно заменить на m_e, m_p, m_n, ..., чтобы явно указать, о массе покоя какой частицы идет речь.

ЗАДАЧИ

1. Определить длину волны λ_K, при которой энергия светового кванта равна энергии покоя электрона. Такая длина волны называется *комптоновской длиной* для электрона (см. § 3).

Ответ. $\lambda_K = h/m_0c \approx 2{,}43 \cdot 10^{-10}$ см, где m_0 — масса покоя электрона.

2. Определить релятивистскую массу m светового кванта с длиной волны λ.

Ответ. $m = (\lambda_K/\lambda)\, m_0$.

3. Если бы фотон обладал массой покоя $m_ф$, то скорость света в вакууме должна была бы зависеть от длины волны. Исследуя экспериментально

эту зависимость, можно было бы оценить нижний предел для массы фотона. Найти выражения для фазовой и групповой скорости света в вакууме в предположении, что $m_\Phi \neq 0$.

Решение. Энергия фотона $\hbar\omega$ и его импульс $\hbar k$ связаны соотношением

$$(\hbar\omega)^2 - (c\hbar k)^2 = (m_\Phi c^2)^2, \tag{1.8}$$

где, разумеется, под c следует понимать уже не скорость света в вакууме, а некоторую фундаментальную скорость, входящую в теорию относительности. Из уравнения (1.8) и определится фазовая скорость света в вакууме $v = \omega/k$:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{c}\sqrt{1 - \left(\frac{m_\Phi c^2}{\hbar\omega}\right)^2} \approx \frac{1}{c}\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{m_\Phi c^2}{\hbar\omega}\right)^2\right] \tag{1.9}$$

На опыте измеряется не фазовая, а групповая скорость света. Для нее из формулы (1.8) получается

$$u = d\omega/dk = c^2\,(k/\omega) = c^2/v, \tag{1.10}$$

или

$$u = c\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{m_\Phi c^2}{\hbar\omega}\right)^2\right] = c\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{c\lambda}{h}\,m_\Phi\right)^2\right]. \tag{1.11}$$

Современные радиолокационные методы измерения скорости света при различных частотах приводят к результату $m_\Phi < 4\cdot 10^{-21}\,m_e$, где m_e — масса электрона.

§ 2. Фотоэлектрический эффект

1. Одним из явлений, подтверждающих гипотезу фотонов, является *фотоэлектрический эффект*, к рассмотрению которого мы и перейдем.

В 1887 г. Генрих Герц (1857—1894) обнаружил, что освещение ультрафиолетовым светом *отрицательного электрода* искрового промежутка, находящегося под напряжением, облегчает проскакивание искры между его электродами. Занятый в то время исследованиями электромагнитных волн, предсказанных Максвеллом, Герц не обратил на это явление серьезного внимания. Первые исследования явления принадлежат Хальваксу (1859—1922), Риги (1850—1921) и в особенности А. Г. Столетову (1839—1896).

Сущность явления, обнаруженного Герцем, состоит в том, что *при освещении ультрафиолетовыми лучами отрицательно заряженного металлического тела оно теряет отрицательный заряд*. При освещении такими же лучами положительно заряженного тела потери заряда не наблюдается. Более того, если тело не было заряжено, то при освещении оно заряжается *положительно* до потенциала в несколько вольт. После открытия электрона в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном (1856—1940) опытами самого Томсона, а также Ленарда (1862—1947) вскоре был найден удельный заряд e/m для частиц, теряемых телами при освещении. Он оказался таким же, как и для частиц катодных

лучей. Тем самым было доказано, что при освещении тела теряют *электроны*.

Явление вырывания электронов из вещества при освещении его светом получило название *фотоэлектрического эффекта* или, короче, *фотоэффекта*. Различают *внешний* и *внутренний* фотоэффект. При внешнем фотоэффекте электроны освобождаются светом из поверхностного слоя вещества и переходят в другую среду, в частности в вакуум. При внутреннем фотоэффекте оптически возбужденные электроны остаются внутри освещаемого тела, не нарушая электрическую нейтральность последнего. Для обоснования гипотезы фотонов основное значение имеет *внешний фотоэффект*, который преимущественно и рассматривается в этом параграфе. О внутреннем фотоэффекте и о его применениях будет сказано несколько слов в конце этого же параграфа.

Электроны, вырванные под действием света, называются *фотоэлектронами*. Фотоэлектрическими свойствами обладают как металлы, так и диэлектрики, а также полупроводники и электролиты, причем необходимым (но недостаточным) условием фотоэффекта является заметное поглощение используемого света в поверхностном слое освещаемого тела. Фотоэлектрический эффект вызывается не только ультрафиолетовыми лучами. Щелочные металлы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий — весьма чувствительны к фотоэлектрическому действию и в видимой области спектра. А специальная обработка поверхностей этих и других металлов делает их способными испускать фотоэлектроны даже под действием инфракрасных лучей.

2. На рис. 1 показана принципиальная схема экспериментальной установки для исследования фотоэффекта. Фотоэлектроны, вырванные при освещении из катода, увлекаются приложенным напряжением к аноду и замыкают цепь. По скорости

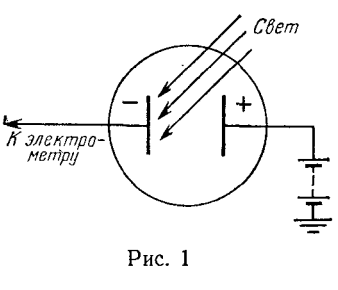


Рис. 1

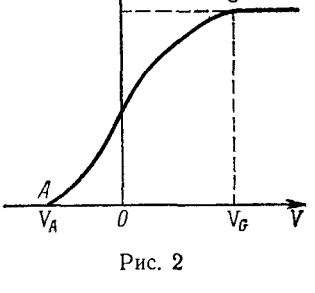


Рис. 2

зарядки электрометра (вместо электрометра можно взять чувствительный гальванометр) можно определить силу электрического тока в цепи, а с ней и количество фотоэлектронов, достигающих анода в единицу времени. Опыты подобного рода в

ранних исследованиях производились в газах. Но их лучше производить в вакууме, так как газ только осложняет явления, происходящие в поверхностном слое металла.

Фотоэффект с данного вещества сильно зависит от состояния его поверхности. Для получения однозначных результатов исследование этого явления необходимо производить в хорошем вакууме, предварительно тщательно очистив поверхность исследуемого тела. Перед помещением электродов в прибор материал, служащий катодом, подвергают перегонке в вакууме, а затем наносят тонким слоем на какую-либо подложку.

Если при постоянных интенсивности и частоте падающего света менять напряжение V между анодом и катодом, то зависимость фототока I от V представится кривой, схематически изображенной на рис. 2. Она называется *характеристикой фотоэлемента*, т. е. того прибора, в котором наблюдается фотоэффект. При увеличении напряжения характеристика переходит в горизонтальную прямую, которой соответствует максимальный ток. Он называется *током насыщения*. Насыщение достигается тогда, когда все электроны, вырванные светом с поверхности катода, попадают на анод. Дальнейшее повышение напряжения не меняет силу фототока: *она определяется только количеством ежесекундно вырываемых электронов.*

Существование тока насыщения экспериментально было установлено А. Г. Столетовым. Им же было доказано на опыте, что *ток насыщения строго пропорционален интенсивности падающего света*, если только частота его остается постоянной. Точнее, ток насыщения пропорционален интенсивности *поглощаемого света*. Однако последняя в свою очередь пропорциональна интенсивности падающего света, а потому в формулировку закона и входит интенсивность того же света. Кроме того, закон пропорциональности Столетова строго соблюдается лишь при условии, когда ток насыщения образован только электронами, освобожденными светом с *светочувствительной поверхности тела*. Для этого светочувствительная поверхность должна помещаться в вакууме. В газонаполненных приборах могут наблюдаться заметные отступления от простой пропорциональности. Такие приборы обычно чувствительнее вакуумных, так как в них к току электронов, освобожденных светом со светочувствительной поверхности тела, добавляется еще *ток ионизации газа*, наполняющего прибор. Поэтому газонаполненными приборами, если они применяются для измерений, надо пользоваться с осмотрительностью.

3. Можно было бы попытаться дать качественное объяснение фотоэффекта с волновой точки зрения. Свободные электроны, в изобилии имеющиеся в металле, удерживаются в нем задерживающим полем, существующим на границе металла. Работа выхода электрона из металла составляет несколько электрон-

вольт. В электрическом поле световой волны свободный электрон приходит в колебания. Когда энергия колебаний сделается достаточно большой, электрон может преодолеть задерживающее поле и уйти за пределы металла. Если же электрон связанный, то все будет происходить аналогично, но зависимость энергии колебаний от частоты будет носить более сложный, резонансный характер.

Однако такое объяснение не согласуется с опытом. Кинетическая энергия колеблющегося электрона заимствуется от световой волны. Казалось бы, что энергия вылетевшего электрона должна быть тем больше, чем больше интенсивность падающего света. Но опыты Ленарда и многочисленные исследования других ученых показали, что *максимальная скорость, с которой электроны вылетают из тела, от интенсивности падающего света совсем не зависит, а определяется только его частотой.* (Предполагается, что материал тела и состояние освещаемой поверхности остаются неизменными.)

Другое резкое расхождение с опытом получится, если на основе приведенного объяснения оценить *время возникновения фотоэффекта.* Действительно, возьмем, например, электрическую лампочку мощностью $P = 100$ Вт. Для простоты будем считать ее точечным и изотропно излучающим источником света. По классической волновой теории поток лучистой энергии распространяется от источника света *непрерывно* во все стороны. Пусть свет падает нормально на плоский фотокатод из цинка, расположенный на расстоянии r от лампочки. Энергетическая освещенность, создаваемая лампочкой на фотокатоде, будет $P/(4\pi r^2)$. Работа выхода электрона A из цинка составляет около 3,74 эВ. Ясно, что для выхода электрона из металла энергия, накопленная им при вынужденных колебаниях, должна быть не меньше A. Максимальная энергия, которую может получить атом от излучения за время t, составляет $\mathscr{E}_{\text{макс}} = (P/4\pi r^2)\sigma t$, где σ — поперечное сечение атома. Энергия, переданная электрону за то же время, меньше $\mathscr{E}_{\text{макс}}$. Но она должна быть не меньше A, чтобы электрон мог выйти из металла, т. е. $\mathscr{E}_{\text{макс}} > A$, а потому должно быть $t > (4\pi r^2/\sigma P)A$. Среднее расстояние между атомами цинка найдется по формуле $d = (M/\delta N_A)^{1/3}$, где N_A — постоянная Авогадро, M — молярная масса, δ — плотность цинка. Для цинка $M = 65$ г/моль, $\delta = 7$ г/см^3, а следовательно, $d = 2{,}49 \cdot 10^{-8}$ см. Сечение σ можно оценить по формуле $\sigma \approx d^2 \approx 6 \cdot 10^{-16}$ см^2. Если положить еще $r = 1$ м, то получится $t \geqslant 1{,}25$ с. Таким образом, *по классической волновой теории фотоэффект должен протекать с запаздыванием.* Если учесть, что фотоэлементы реагируют на значительно более слабые световые потоки, чем в нашем примере, то и запаздывание фотоэффекта может получиться много больше того, которое мы вычислили. Между тем *опыт показывает, что*

фотоэффект протекает безынерционно, т. е. фототок появляется мгновенно — одновременно с освещением. Именно на такой безынерционности основаны практически все научно-технические применения фотоэффекта.

4. Указанные трудности отпадают, если фотоэффект рассматривать с фотонной точки зрения. Взаимодействуя с электроном металла, фотон может обмениваться с ним энергией и импульсом. Такой процесс взаимодействия напоминает удар шаров, а потому его образно называют *столкновением.* Фотоэффект возникает при *неупругом столкновении* фотона с электроном. При таком столкновении фотон поглощается, а его энергия передается электрону. Таким образом, электрон приобретает кинетическую энергию не постепенно, а *сразу — в результате единичного акта столкновения.* Этим и объясняется безынерционность фотоэффекта.

Энергия поглощаемого фотона может затрачиваться на отрыв электрона от атома внутри металла. Оторванный электрон может взаимодействовать с атомом внутри металла, растрачивая энергию на тепло. Максимальной энергией вылетевший электрон будет обладать тогда, когда внутри металла он был *свободен,* т. е. не связан с атомом, а при вылете наружу не расходовал энергию на тепло. В этом случае кинетическая энергия электрона тратится только на преодоление задерживающих сил, действующих в поверхностном слое металла, т. е. на *работу выхода.* Предположим, что электрон получил кинетическую энергию при столкновении *только с одним фотоном.* Многофотонные процессы, которые будут рассмотрены в пункте 9, возможны, но при слабых интенсивностях света (линейная оптика) маловероятны. Тогда *максимальная кинетическая энергия, которой будет обладать вылетевший электрон, определится формулой*

$$^1/_2 m_e v^2_{\text{макс}} = h\nu - A, \qquad (2.1)$$

где A — работа выхода, а m_e — масса покоя электрона. Эта формула впервые была получена Эйнштейном и носит его имя.

Прежде чем анализировать формулу Эйнштейна, необходимо выяснить, как может «свободный электрон в металле» поглотить фотон. Не противоречит ли это утверждению, доказанному в конце предыдущего параграфа, согласно которому поглощение фотона свободным электроном несовместимо с законами сохранения энергии и импульса? На самом деле противоречия нет. Противоречие возникает из-за неудачной терминологии. «Свободный электрон в металле» в действительности *не свободен.* Он как бы заперт в ящике, вблизи стенок которого действует задерживающее поле. Фотон взаимодействует не только с электроном, но происходит взаимодействие обеих этих частиц с металлом в целом. При взаимодействии же трех тел законы

сохранения энергии и импульса могут выполняться одновременно. Импульс фотона воспринимается как электроном, так и металлом, энергия же передается только электрону, так как масса металла может считаться бесконечно большой.

5. Из формулы Эйнштейна (2.1) вытекают два следствия, находящиеся в строгом согласии с опытом.

1) *Максимальная кинетическая энергия вырванных электронов линейно зависит от частоты освещающего света и не зависит от его интенсивности. Интенсивность оказывает влияние только на количество вырванных электронов, но совсем не влияет на их максимальную кинетическую энергию.* Любопытно, что тангенс угла наклона прямой (2.1) к оси частот ν равен постоянной Планка h (по оси абсцисс отложена частота ν, по оси ординат — максимальная кинетическая энергия электрона $^1/_2 m_e v^2_{\text{макс}}$). Это дает новый метод измерения постоянной Планка.

2) *Существует низкочастотная граница (порог) фотоэффекта, т. е. такая частота ν_0, ниже которой фотоэффект не наблюдается.* Она зависит от состава облучаемого тела и состояния его поверхности.

В самом деле, представим работу выхода в виде $A = h\nu_0$, где ν_0 — положительная постоянная, и запишем формулу (2.1) так:

$$^1/_2 m_e v^2_{\text{макс}} = h(\nu - \nu_0). \qquad (2.2)$$

При $\nu < \nu_0$ правая часть отрицательна. А это невозможно, так как левая часть существенно положительна. Следовательно, при $\nu < \nu_0$ фотоэффект невозможен. Частота ν_0 и есть *низкочастотная граница фотоэффекта*. Существование такой границы совершенно непонятно с волновой точки зрения.

6. Экспериментальная проверка формулы Эйнштейна и следствий из нее имеет громадное значение не только для теории света, но и для всей физики. Она производится путем снятия характеристик фотоэлемента, в котором падающий свет возбуждает электрический ток. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Существенно, что фототок должен измеряться не только при положительных значениях разности потенциалов между анодом и катодом (ускоряющее поле), *но и при отрицательных* (замедляющее поле). Для повышения точности измерений прибор конструируют так, чтобы практически все фотоэлектроны, вырванные светом из катода, попадали на анод. С этой целью вместо плоского применяют *сферический конденсатор*, внешней обкладкой которого служит большая металлическая сфера, а внутренней — маленький шарик из исследуемого материала.

Фотоэлектрон, освобожденный светом, может претерпеть столкновение с атомом внутри поверхностного слоя металла.

Из-за этого он может замедлиться и даже не выйти наружу. Приложенное электрическое поле способствует ускорению замедлившихся электронов и выходу их из металла. В этом причина, почему сила фототока возрастает с напряжением между катодом и анодом. Для проверки формулы Эйнштейна (2.1) надо измерить максимальную кинетическую энергию фотоэлектрона, которой он обладает по выходе из металла. Такие измерения затруднены *контактной разностью потенциалов*, весьма чувствительной к поверхностной обработке металла, а потому трудно контролируемой. Для исключения влияния контактной разности потенциалов на вольт-амперной характеристике фотоэлемента отмечают две точки: одну A, в которой ток обращается в нуль задерживающим полем; другую G, с которой начинается ток насыщения (рис. 2). Показания вольтметра, соответствующие этим точкам, обозначим через V_A и V_G. Это есть именно *показания вольтметра*, а не разности потенциалов между анодом и катодом. К последним должна быть добавлена контактная разность потенциалов V_c между теми же электродами. Полные разности потенциалов равны $V_A + V_c$ и $V_G + V_c$ соответственно.

При показаниях вольтметра меньше V_A все электроны задерживаются и не достигают анода. Когда вольтметр показывает V_A, анода начинают достигать электроны с максимальной скоростью $v_{\text{макс}}$. Приравнивая энергии электрона в точках A и G характеристики, получим

$$^1/_2 m_e v^2_{\text{макс}} = -e(V_A + V_c),$$

где e — заряд электрона по абсолютной величине. (Тепловыми скоростями мы пренебрегаем, так как средняя энергия теплового движения kT пренебрежимо мала по сравнению с энергией фотона $h\nu$.) Когда же вольтметр показывает V_G, наоборот, даже электроны нулевой скорости начинают достигать анода, поэтому

$$0 = -e(V_G + V_c).$$

Из последнего уравнения находится контактная разность потенциалов: $V_c = -V_G$. Первое же уравнение определяет искомую максимальную кинетическую энергию фотоэлектрона:

$$^1/_2 m_e v^2_{\text{макс}} = e(V_G - V_A). \tag{2.3}$$

Из уравнения $V_G = -V_c$ следует, что положение точки V_G на вольт-амперной характеристике фотоэлемента зависит только от контактной разности потенциалов, но не зависит от частоты ν падающего света. Напротив, положение точки V_A меняется с частотой ν, так как от частоты зависит максимальная энергия $^1/_2 m_e v^2_{\text{макс}}$, которой определяется величина $V_A + V_c$. При увеличении частоты характеристики будут смещаться вле-

во, но абсцисса V_G будет оставаться неизменной. Если характеристики строить в таком масштабе, чтобы на них ток насыщения всегда изображался ординатами одинаковой величины, то все они будут проходить через одну и ту же точку G.

В начале пункта 6 было отмечено преимущество сферического конденсатора перед плоским. Теперь, после изложения идеи метода определения максимальной кинетической энергии фотоэлектрона, можно указать на другое преимущество. В случае плоского конденсатора для попадания фотоэлектронов на анод имеют значение не полные скорости их, а только составляющие, перпендикулярные к поверхности анода. Касательные составляющие приводят к тому, что характеристика фотоэлемента в точках A и G не пересекает горизонтальные прямые, а подходит к ним *асимптотически*. Это затрудняет определение положения самих точек A и G. В сферическом же конденсаторе с малым внутренним шариком этого не получается, так как все скорости фотоэлектронов практически радиальные, т. е. нормальны к поверхности анода.

Точная экспериментальная проверка формулы Эйнштейна была впервые осуществлена Ричардсоном (1879—1959) и Карлом Комптоном (1887—1954) в 1912 г., а еще более тщательно Милликеном (1868—1953) в 1916 г. Обе работы подтвердили формулу Эйнштейна, хотя и были не совсем свободны от возражений. В наиболее чистых условиях проверка была произведена П. И. Лукирским (1894—1954) и С. С. Прилежаевым в 1926 г. Схема их установки приведена на рис. 3. Прибор представлял собой сферический конденсатор, в котором создавался вакуум, с наружной обкладкой в виде слоя серебра, нанесенного на внутреннюю поверхность сферы S (с диаметром 11 см). Внутренней обкладкой служил шарик N (с диаметром 1,5 см) из металла, с поверхности которого изучался фотоэффект. Чтобы шарик можно было легко заменять, он навинчивался на стержень, связанный со шлифом. Кварцевая изоляция устраняла возможность влияния ползучих зарядов со стекла. Шарик N можно было освещать через отверстие A, закрытое кварцевой пластинкой. Свет поступал от ртутной дуги, предварительно пройдя через монохроматор M. Был изучен фотоэффект с металлов: Al, Zn, Sn, Ni, Ag, Cd, Pb, Cu, Pt. На рис. 4 приведены характеристики фотоэлемента для цинка ($\lambda = 230{,}2$; 253,7;

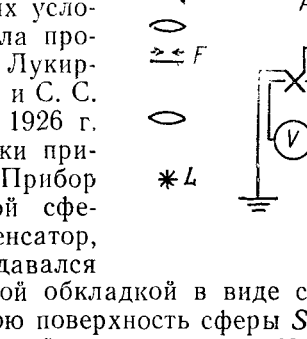


Рис. 3

313,0 нм для кривых *1*, *2*, *3* соответственно). Для других металлов характеристики имели аналогичный вид. Все они построены в таком масштабе, в котором ток насыщения условно принят равным 100. При этом условии все кривые для одного и того же металла, но при различных длинах волн сверху пересекались в одной и той же точке, в которой они переходили в горизонтальные участки. Это находится в согласии с тем, что было сказано выше. Авторы получили для постоянной Планка значение $h = 6{,}58 \cdot 10^{-27}$ эрг·с (если пересчитать их результат на современное значение заряда электрона).

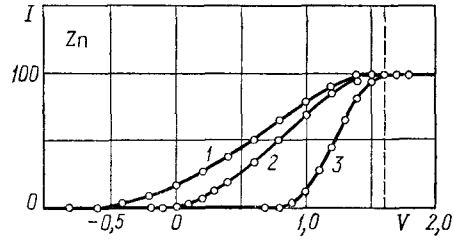


Рис. 4

7. Для рентгеновских лучей энергия светового кванта $h\nu$ велика по сравнению с работой выхода A. Иными словами, частота ν велика по сравнению с частотой ν_0 низкочастотной границы фотоэффекта. В этом случае в уравнении (2.1) величиной A можно пренебречь и написать

$$\tfrac{1}{2} m_e v^2_{\text{макс}} = h\nu, \tag{2.4}$$

или

$$eV = h\nu, \tag{2.5}$$

где eV — энергия электрона, выраженная через ускоряющее напряжение. Эта формула справедлива *не только для прямого фотоэффекта*, в котором энергия световых квантов переходит в кинетическую энергию электронов. Она относится и к *обратному фотоэффекту*, в котором рентгеновские кванты получаются за счет кинетической энергии электронов, бомбардирующих металл. Именно такой процесс происходит в рентгеновских трубках. В этом случае формула (2.5) определяет *максимальную частоту*, с которой могут испускаться рентгеновские лучи антикатодом при заданном напряжении на трубке. Существование максимальной граничной частоты подтверждается опытом. Это также говорит в пользу квантовой теории света.

При бомбардировке антикатода электроны тормозятся, из-за чего возникает так называемое *тормозное рентгеновское излучение*. Спектр этого излучения при разложении по длинам волн оказывается *сплошным*, как и спектр видимого белого света. По этой причине сплошное рентгеновское излучение называется *белым*. Его спектральная интенсивность при различных напряжениях на трубке представлена кривыми на рис. 5 (для вольфрамового антикатода). В сторону длинных волн кривая интенсивности спадает полого, асимптотически приближаясь к

нулю с увеличением длины волны. Напротив, со стороны коротких волн кривая интенсивности резко обрывается при некотором значении длины волны, называемой *коротковолновой границей сплошного рентгеновского излучения*. Эта граница определяется формулой (2.5), из которой следует

$$\lambda_{\text{мин}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12{,}40}{V}\ \text{Å}, \qquad (2.6)$$

где напряжение на трубке V измеряется в киловольтах. Коротковолновая граница не зависит от материала антикатода, а определяется *только напряжением на трубке*. Если увеличивать напряжение выше определенного предела, зависящего от материала антикатода, то на сплошное излучение накладываются узкие спектральные линии, составляющие так называемое *характеристическое излучение* антикатода. Но и в этом случае коротковолновая граница рентгеновского спектра существует и определяется прежней формулой (2.6). Существование такой границы является одним из наиболее ярких проявлений корпускулярных свойств рентгеновского излучения.

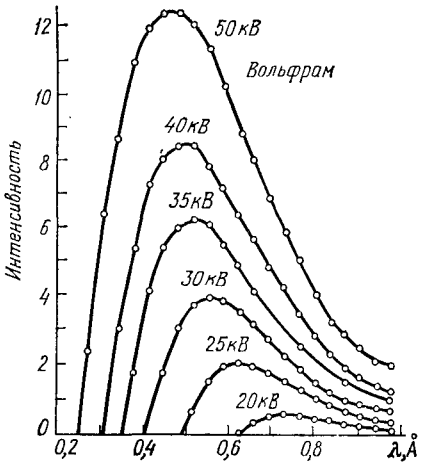


Рис. 5

Измерение коротковолновой границы рентгеновского излучения дает один из методов точного определения постоянной Планка h. Для этого служит формула (2.6). Та же формула применяется для измерения длин волн очень жесткого рентгеновского и гамма-излучения.

8. До сих пор при рассмотрении фотоэффекта мы акцентировали внимание на *корпускулярных* свойствах света. Но фотонам свойственны также и *волновые* свойства света. Проявляются ли они в явлениях фотоэффекта? На этот вопрос следует ответить утвердительно. Волновые свойства проявляются в закономерностях так называемого *селективного* (т. е. избирательного) *фотоэффекта*. Обозначим через I_λ силу фототока насыщения, отнесенную к единичному интервалу длин волн и к единице поглощенной лучистой энергии. Для фотоэффекта, называемого *нормальным*, величина I_λ монотонно убывает с длиной волны, стремясь к нулю на длинноволновой границе $\lambda = \lambda_0$ (рис. 6). Но если электрический вектор падающей волны *не перпендикулярен* к плоскости падения, то у ряда металлов

особенно щелочных, на кривой $I_\lambda(\lambda)$ наблюдается *резко выраженный максимум* в определенной области спектра. У натрия, например, максимум лежит при $\lambda = 340$ нм, у калия при $\lambda = 435$ нм, у алюминия при $\lambda = 215$ нм и т. д. (см. кривую на рис. 7, относящуюся к сплаву калия и натрия). Вероятно, аналогичные максимумы существуют и для других металлов, но лежат далеко в коротковолновой области спектра, а потому

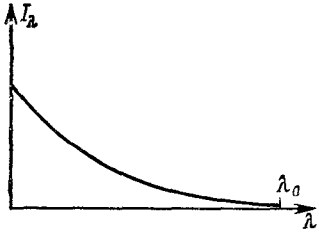


Рис. 6

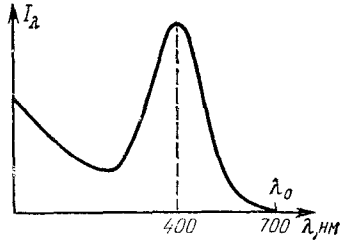


Рис. 7

труднодоступны для наблюдения. Фотоэффект, характеризующийся подобными максимумами на кривой $I_\lambda(\lambda)$, и называется *селективным*.

Максимум на кривой $I_\lambda(\lambda)$ для селективного фотоэффекта напоминает резонансный максимум при вынужденных колебаниях гармонического осциллятора. Поэтому можно сказать, что электроны в металле при селективном фотоэффекте ведут себя так, как если бы они обладали *собственными частотами*, в окрестности которых и наблюдаются максимумы величины $I_\lambda(\lambda)$.

Другая особенность селективного фотоэффекта, в которой также проявляются волновые свойства света, состоит в том, что *интенсивность фототока сильно зависит от поляризации падающего света и от угла падения. Селективный фотоэффект не наблюдается, когда электрический вектор падающей волны перпендикулярен к плоскости падения, а также при нормальном падении света.* В обоих случаях в падающем свете есть составляющая электрического поля, касательная к границе металла, но нет нормальной составляющей. Явление происходит так, как если бы селективность фотоэффекта была обусловлена составляющей электрического вектора, *нормальной к поверхности металла.* Нормальная составляющая более эффективна для вырывания электрона из металла, чем касательная составляющая. В частности, селективность фотоэффекта выражена наиболее резко при скользящем падении поляризованного света, электрический вектор которого лежит в плоскости падения. Для иллюстрации высказанных утверждений на рис. 8 приведена зависимость $I_\lambda(\lambda)$ от λ для различных поляризаций падающего све-

та, *а* на рис. 9 — зависимость от угла падения. Рисунки относятся к тому же сплаву калия и натрия, что и рис. 7.

9. С изобретением лазеров появилась возможность экспериментировать с мощными пучками света и наблюдать *нелинейные* особенности фотоэффекта. Если интенсивность света достаточно велика, то электрон, прежде чем покинуть катод, может претерпеть столкновение не с одним, а *с несколькими фотонами (многофотонный процесс)*. В этом случае вместо уравнения (2.1) следует написать

$$^1/_2 m_e v^2_{\text{макс}} = Nh\nu - A, \quad (2.7)$$

где N — число столкновений электрона с фотонами. Длинноволновая граница фотоэффекта существует по-прежнему, но граничная частота определяется выражением $\nu_0 = A/(hN)$, т. е. уменьшается в N раз по сравнению с однофотонным эффектом. Наблюдению такого многофотонного нелинейного эффекта длительное время препятствовало нагревание металла при лазерном освещении. Оно сопровождается *термоэлектронной эмиссией*, для которой, разумеется, длинноволновая граница не существует. Маскирующее влияние термоэлектронной эмиссии удалось устранить почти полностью применением *сверхкоротких импульсов лазерного излучения* длительностью 10^{-11} — 10^{-12} с. Аналогично действует *скользящее освещение фотокатода* (угол падения $\approx 85°$). Таким путем длинноволновая граница многофотонного фотоэффекта надежно зафиксирована при $N = 2, 3, 4, 5$ для

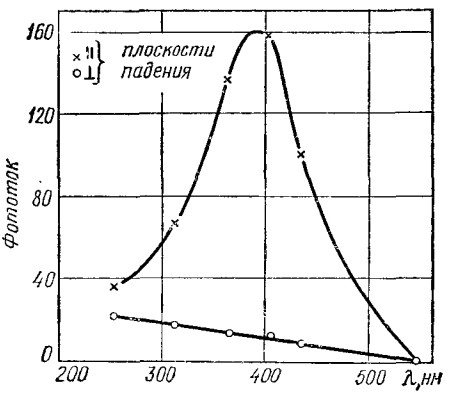


Рис. 8

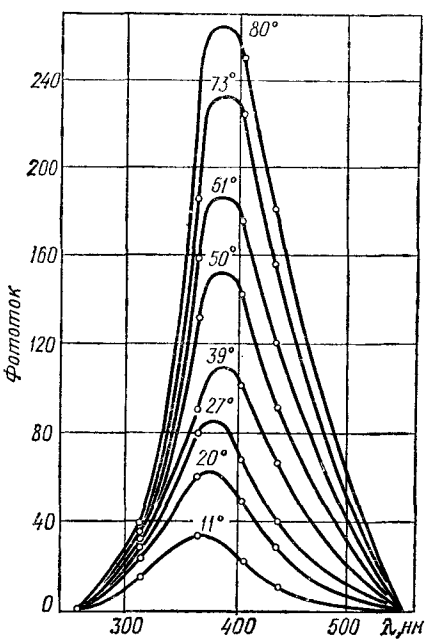


Рис. 9

различных металлов (Na, Ag, Au и пр.), а также полупроводников при изменении интенсивности света от 0,1 до 10^3 МВт. А исследование влияния поляризации света и угла падения на ток насыщения позволило установить, что многофотонный фотоэффект вызывается исключительно составляющей электрического поля, *нормальной к поверхности катода.*

10. В заключение кратко остановимся на *внутреннем фотоэффекте* и на применениях фотоэффекта. Внутренний фотоэффект может происходить в полупроводниках и диэлектриках. Под действием света часть электронов из валентной энергетической зоны переходит в зону проводимости (см. т. III, § 100). Концентрация носителей тока внутри тела увеличивается — возникает *фотопроводимость*, т. е. повышение электрической проводимости тела под действием света. Перераспределение электронов по различным энергетическим состояниям может привести также к изменению *внутреннего электрического поля* в кристалле. Это ведет к появлению *электродвижущей силы* (фото-эдс) на границах двух различных полупроводников или полупроводника и металла при их освещении. Около границы образуется *переходный слой*, пропускающий ток только в одном направлении, т. е. обладающий *вентильными свойствами* (см. т. III, § 100).

Фотоэффект (как внешний, так и внутренний) используется в *фотоэлектронных приборах*, получивших разнообразные применения в науке и технике (в телевидении, космической технике и т. д.). Нашли широкое применение *фотоэлементы* с внешним фотоэффектом, т. е. двухэлектродные приборы, в которых падающая на поверхность катода лучистая энергия при внешнем приложенном напряжении между электродами превращается в энергию электрического тока. Электрическое сопротивление полупроводников падает при освещении; это используется для устройства *фотосопротивлений.* Возникновение фото-эдс при освещении приконтактной области двух различных соприкасающихся полупроводников используется в *фотодиодах* для непосредственного превращения лучистой энергии в электрическую. *Фотоэлектронные умножители* (см. т. III, § 103), усиливающие первоначальный фототок во много раз, позволяют регистрировать очень слабое излучение, вплоть до отдельных квантов.

ЗАДАЧИ

1. Определить максимальную скорость фотоэлектронов, вылетающих из никелевого электрода, освещаемого ультрафиолетовым светом с длиной волны $\lambda = 220$ нм. Работа выхода электрона из никеля $A = 4{,}84$ эВ.

Ответ. $v_{\text{макс}} = c\sqrt{\dfrac{2}{m_e c^2}\left(\dfrac{hc}{\lambda} - A\right)} = 510$ км/с.

2. Найти число электронов N, вырываемых светом в одну секунду из катода вакуумного фотоэлемента, если ток насыщения, протекающий через него при освещении, равен $I = 5 \cdot 10^{-10}$ А.

Ответ. $N = I/e = 3{,}1 \cdot 10^9$ с$^{-1}$.

3. Вычислить длину волны λ для длинноволновой границы фотоэффекта на цинке, если работа выхода электрона из цинка $A = 3{,}74$ эВ.

Ответ. $\lambda = hc/A = 330$ нм.

4. Максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов при освещении цезиевого электрода монохроматическим светом оказалась равной $\mathscr{E}_{\text{макс}} = 0{,}15$ эВ. Вычислить длину волны λ света, применявшегося при освещении, если работа выхода электрона из цезия $A = 1{,}89$ эВ.

Ответ. $\lambda = hc/(\mathscr{E}_{\text{макс}} + A) = 600$ нм.

5. Уединенный медный шарик облучается ультрафиолетовым светом с длиной волны $\lambda = 200$ нм. До какого максимального потенциала зарядится шарик, если работа выхода электрона из меди $A = 4{,}47$ эВ?

Ответ. $V = \dfrac{hc/\lambda - A}{e} = 1{,}04$ В.

6. При каких длинах волн λ облучающего света шарик в условиях предыдущей задачи заряжаться не будет?

Ответ. $\lambda \geqslant hc/\lambda = 274$ нм.

7. Вакуумный фотоэлемент с катодом из молибдена освещается монохроматическим светом с длиной волны $\lambda = 250$ нм. При наложении задерживающей разности потенциалов фототок уменьшается и обращается в нуль, когда она достигает значения $V = 1{,}8$ В. Определить внешнюю контактную разность потенциалов между молибденом и материалом анода, если работа выхода электрона из молибдена $A = 4{,}27$ эВ.

Ответ. $V_c = \dfrac{hc/\lambda - A}{e} - V = -1{,}40$ В

Отрицательный знак означает, что при контакте молибдена с материалом анода потенциал молибдена окажется ниже.

8. Определить наибольшую скорость электронов v на аноде рентгеновской трубки, если минимальная длина волны сплошного рентгеновского излучения составляет $\lambda = 0{,}1$ нм.

Ответ. $v = h/m_e\lambda = 7{,}3 \cdot 10^3$ км/с.

§ 3. Эффект Комптона

1. В 1922 г. Артур Комптон (1892—1962) открыл явление, которое, как и фотоэффект, подтверждает гипотезу фотонов. Комптон изучал рассеяние *жесткого* рентгеновского излучения на телах, состоящих из *легких атомов* (графит, парафин и пр.). Схема его установки показана на рис. 10. Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка с молибденовым антикатодом. Узкий пучок монохроматического рентгеновского излучения выделялся диафрагмами D_1 и D_2 и рассеивался на исследуемом теле R. Для исследования спектрального состава рассеянного излучения оно после прохождения ряда диафрагм попадало на кристалл K рентгеновского спектрографа, а затем в ионизационную камеру или на фотопластинку P. Оказалось, что в рассеянном излучении, наряду с исходной длиной волны λ, появляется *смещенная линия* с длиной волны $\lambda' > \lambda$. Изменение длины волны $\lambda' - \lambda$ в длинноволновую сторону спектра при рассеянии излучения получило название *комптоновского смещения*, а само явление — *эффекта Комптона*. Опыт показал, что *комптоновское смещение $\lambda' - \lambda$ для исследованных веществ не зависит от состава рассеивающего тела*

и длины падающей волны λ. Оно пропорционально квадрату синуса половины угла рассеяния ϑ.

На рис. 11 представлены результаты измерений на графите при различных углах рассеяния для K-линии молибдена ($\lambda = 0{,}0712605$ нм). Сверху показана форма линии исходного излучения (т. е. угловое распределение интенсивности в линии). Ниже сделано то же самое для рассеянного излучения при различных значениях угла рассеяния. Ясно видно, что первоначально одиночная линия в результате рассеяния становится двойной. Уширение обеих компонент рассеянного излучения обусловлено движением электронов и атомов, на которых происходит рассеяние.

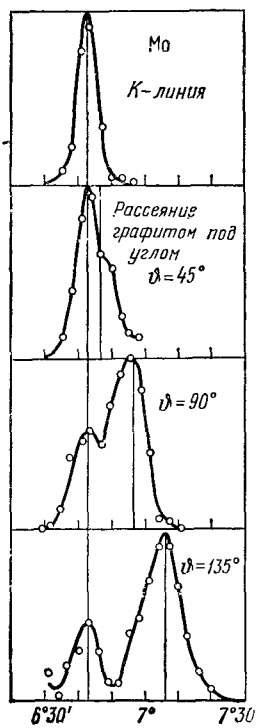


Рис. 11

2. Классическая теория не смогла объяснить закономерности комптоновского рассеяния (см. пункт 8). Они были поняты только на основе *квантовой теории*, предложенной независимо самим Комптоном и Дебаем (1884—1966). По их представлениям рассеяние рентгеновского

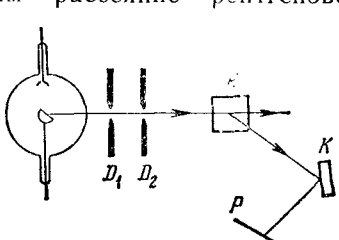


Рис. 10

кванта с изменением длины волны есть результат *одиночного акта* столкновения его с электроном.

В легких веществах, с которыми производились опыты Комптона, энергия связи электрона с атомом мала по сравнению с энергией, передаваемой ему рентгеновским квантом при столкновении. Энергия, передаваемая атому квантом при столкновении, тем больше, чем больше угол рассеяния. Поэтому указанное условие выполняется тем лучше, чем больше угол рассеяния. В легких атомах энергией связи электрона внутри атома можно пренебречь при всех углах рассеяния, т. е. все электроны считать свободными. Это и делается в теории Комптона — Дебая. Тогда одинаковость комптоновского смещения $\lambda' - \lambda$ для

всех веществ становится понятной само собой. Действительно, в теории с самого начала предполагается, что рассеивающее вещество в сущности состоит только из свободных *электронов*, т. е. индивидуальные особенности вещества никак не учитываются. Но это допустимо только для легких атомов. Для внутренних электронов тяжелых атомов такая идеализация не годится. Учет энергии связи ведет к отступлениям от простой формулы (3.3), выводимой ниже. Такие отступления действительно были обнаружены.

3. Рассмотрим теперь столкновение фотона со свободным электроном. При взаимодействии этих двух частиц должны соблюдаться *законы сохранения энергии и импульса*. Поскольку при столкновении с фотоном электрон может получить релятивистские скорости, столкновение должно рассматриваться на основе *релятивистской механики*. Обозначим через $\mathscr{E}_\Phi$ и $\boldsymbol{p}_\Phi$ энергию и импульс фотона до рассеяния, а через $\mathscr{E}'_\Phi$ и $\boldsymbol{p}'_\Phi$ — после рассеяния. Для электрона полная энергия и импульс до рассеяния будут соответственно $\mathscr{E}_0 = m_0c^2$ и 0 (электрон до рассеяния покоился), а после рассеяния $\mathscr{E}_e$ и $\boldsymbol{p}_e$. Тогда законы сохранения энергии и импульса дают

$$\mathscr{E}_\Phi + \mathscr{E}_0 = \mathscr{E}'_\Phi + \mathscr{E}_e, \quad \boldsymbol{p}_\Phi = \boldsymbol{p}'_\Phi + \boldsymbol{p}_e,$$

или

$$\mathscr{E}_e = \mathscr{E}_\Phi - \mathscr{E}'_\Phi + \mathscr{E}_0, \quad \boldsymbol{p}_e = \boldsymbol{p}_\Phi - \boldsymbol{p}'_\Phi.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\mathscr{E}_e}{c}\right)^2 - \boldsymbol{p}_e^2 = \frac{(\mathscr{E}_\Phi - \mathscr{E}'_\Phi + \mathscr{E}_0)^2}{c^2} - (\boldsymbol{p}_\Phi - \boldsymbol{p}'_\Phi)^2. \tag{3.1}$$

Для каждой частицы квадрат четырехмерного вектора в пространстве Минковского есть инвариант, т. е.

$$(\mathscr{E}/c)^2 - \boldsymbol{p}^2 = \mathrm{Inv}, \tag{3.2}$$

причем для фотона этот инвариант равен нулю. Это дает

$$(\mathscr{E}_e/c)^2 - \boldsymbol{p}_e^2 = (\mathscr{E}_0/c)^2,$$

$$(\mathscr{E}_\Phi/c)^2 = \boldsymbol{p}_\Phi^2, \quad (\mathscr{E}'_\Phi/c)^2 = \boldsymbol{p}'^2_\Phi.$$

С учетом этого из (3.1) получаем

$$\frac{\mathscr{E}_\Phi \mathscr{E}'_\Phi}{c^2} + \frac{\mathscr{E}'_\Phi \mathscr{E}_0}{c^2} - \frac{\mathscr{E}_\Phi \mathscr{E}_0}{c^2} - \boldsymbol{p}_\Phi \boldsymbol{p}'_\Phi = 0,$$

или

$$1 - \cos\vartheta = m_0c\left(\frac{1}{p'_\Phi} - \frac{1}{p_\Phi}\right),$$

где ϑ — угол рассеяния, т. е. угол между векторами $\boldsymbol{p}_\Phi$ и $\boldsymbol{p}'_\Phi$.

До сих пор квантовая природа света, во всяком случае в ее специальной форме (1.7), не использовалась. Мы оперировали

лишь понятиями энергии и импульса излучения. Наше рассмотрение справедливо *и в классической физике*, поскольку в ней излучению также присущи определенные энергия и импульс, подчиняющиеся законам сохранения. На основе этих законов сохранения мы и рассмотрели взаимодействие электрона с определенной порцией излучения. Теперь мы учтем, что такой порцией излучения является фотон с начальным импульсом $p_ф = h/\lambda$ и конечным $p'_ф = h/\lambda'$, где λ и λ' — длины волн падающего и рассеянного излучения. В результате получим

$$\lambda' - \lambda = \lambda_К (1 - \cos\vartheta) = 2\lambda_К \sin^2(\vartheta/2), \tag{3.3}$$

где

$$\lambda_К = h/m_e c = 2{,}4263096\,(15) \cdot 10^{-10} \text{ см}, \tag{3.4}$$

причем в последней формуле массу покоя электрона мы обозначили через m_e (см. конец § 1).

Из (3.3) следует независимость комптоновского смещения $\lambda' - \lambda$ от вещества рассеивающего тела (для легких атомов). Качественно этот результат уже был получен выше. Формула (3.3) приводит также к независимости комптоновского смещения от первоначальной длины волны λ. Это специфично лишь для *релятивистского* рассмотрения, если дополнительно учесть, что масса покоя одного из сталкивающихся тел (фотона) равна нулю.

Универсальная постоянная $\lambda_К$, определяемая формулой (3.4), является одной из важнейших атомных постоянных. Она называется *комптоновской длиной для электрона*. Комптоновская длина представляет собой изменение длины волны фотона при его рассеянии на угол $\vartheta = \pi/2$ на свободном неподвижном электроне. Другой физический смысл комптоновской длины будет указан в § 17. Существует комптоновская длина для протона, нейтрона и других элементарных частиц. Она также определяется выражением (3.4), если в нем массу электрона заменить на массу соответствующей частицы. В теоретических исследованиях предпочитают пользоваться другой универсальной постоянной:

$$\lambda\!\!\!^{-}_К = \hbar/m_e c = \lambda_К/2\pi = 3{,}861592\,(4) \cdot 10^{-11} \text{ см}. \tag{3.5}$$

Ее также называют *комптоновской длиной для электрона* (*перечеркнутой* или *приведенной*).

Следует особо подчеркнуть, что электрон, на котором рассеивается фотон, в рассматриваемой теории предполагается неподвижным. Если же электрон движется, то при столкновении он может передать свою кинетическую энергию фотону, а сам остановиться. Этот процесс сопровождается уменьшением длины волны фотона и называется *обратным эффектом Комптона*.

4. Формула (3.3) показывает, что рассеяние фотонов на неподвижных свободных электронах всегда должно сопровож-

даться комптоновским увеличением длины волны. Каково же происхождение несмещенной линии (см. рис. 11)? Она вызывается связанными электронами. В этом случае рассеяние происходит на *атомах*, массы которых могут считаться бесконечно большими. Для бесконечно тяжелого атома комптоновская длина, а с ней и смещение $\lambda' - \lambda$, согласно формулам (3.3) и (3.4), обращаются в нуль. Атом получает импульс от падающего фотона, но его энергия остается без изменения. С ростом атомного номера относительное число связанных электронов увеличивается. Поэтому происходит и возрастание интенсивности несмещенной компоненты по сравнению с интенсивностью смещенной.

Как же меняется соотношение между интенсивностями смещенной и несмещенной компонент при изменении угла рассеяния? Выше было отмечено, что условие, при котором электрон может считаться свободным, выполняется тем лучше, чем больше угол рассеяния. Отсюда следует, что при увеличении угла рассеяния увеличивается относительная доля свободных электронов, а с ней и отношение интенсивностей смещенной и несмещенной компонент.

Чем больше энергия фотона, тем в меньшей степени проявляется связь электрона с атомом. Вот почему для наблюдения эффекта Комптона должны применяться *жесткие рентгеновские лучи*. Однако, когда энергия фотона начинает превышать удвоенную энергию покоя электрона $2m_e c^2$, при взаимодействии его с веществом начинается процесс *образования пар*, т. е. превращение фотона в пару электрон — позитрон. С увеличением энергии фотона этот процесс идет относительно все быстрее и быстрее и при энергиях, значительно превышающих $2m_e c^2$, подавляет комптоновское рассеяние. Для видимого света энергия связи электронов в атоме превышает энергию фотона. Вот почему в видимой области эффект Комптона не наблюдается.

Отметим еще, что рассеяние фотонов на атомах *когерентно*, а на свободных электронах *некогерентно*. Последнее очевидно, поскольку свободные электроны и их движения независимы, а потому независимы и рассеяния на них. Колебания же связанных электронов, вызванные падающей волной, согласованы. Поэтому волны, рассеянные на связанных электронах, могут интерферировать между собой и с падающей волной. Именно такая интерференция проявляется при прохождении рентгеновских лучей через кристаллы и определяется известными условиями Лауэ и Вульфа — Брэгга (см. т. IV, § 61).

5. При рассеянии рентгеновского фотона на свободном электроне электрон получает отдачу, как это изображено параллелограммом на рис. 12. Из этого параллелограмма получаем

$$p'_e \cos\varphi + p'_\phi \cos\vartheta = p_\phi, \quad p'_e \sin\varphi = p'_\phi \sin\vartheta.$$

Исключая отсюда p'_e и учитывая соотношение $p_ф/p'_ф = \lambda'/\lambda$, получим

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\sin\vartheta}{\lambda'/\lambda - \cos\vartheta}.$$

Отношение λ'/λ найдем с помощью формулы (3.3). После несложных преобразований получаем

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\operatorname{ctg}(\vartheta/2)}{1+\lambda_К/\lambda} = \frac{\operatorname{ctg}(\vartheta/2)}{1+h\nu/(m_e c^2)}. \qquad (3.6)$$

Этой формулой определяется направление вылета электрона отдачи. Аналогично нетрудно получить его энергию и импульс (см. задачу 2 к этому параграфу).

6. Процесс, изображенный на рис. 12, наблюдался в камере Вильсона (1869—1959). Напомним, что в камере Вильсона быстрым адиабатическим расширением создается пересыщенный водяной пар (см. т. II, § 119). Заряженная частица, пролетая через камеру, ионизует окружающий воздух. На ионах оседают капельки тумана, делающие видимым след заряженной частицы. Такой след называется *треком*. Направление движения электрона отдачи (OA на рис. 12) можно, следовательно, фиксировать в камере Вильсона. Энергия же и величина импульса электрона отдачи определятся длиной его пробега, т. е. длиной трека. Импульс p'_e электрона отдачи может, таким образом, считаться известным.

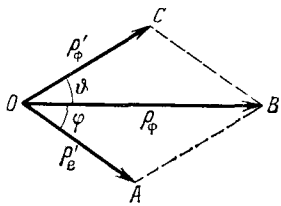


Рис. 12

Но как определить отрезки OB и OC, изображающие импульсы падающего и рассеянного фотонов? Фотоны не заряжены и не оставляют следов в камере Вильсона. Однако начало отрезка OB отмечается точкой, в которой начинается трек электрона отдачи, а длина этого отрезка определяется величиной импульса падающего фотона. Этими данными отрезок OB определен полностью. Остается определить только отрезок OC, для чего достаточно знать положение точки C. Но она будет определена, если рассеянный фотон сам претерпит комптоновское рассеяние, в результате чего будет отмечен новый электрон отдачи. В этом случае все три отрезка OA, OB и OC будут известны, и можно убедиться, что OB действительно является диагональю параллелограмма, построенного на OA и OC, как того требует квантовая теория эффекта Комптона. Можно, в частности, убедиться, что между углами рассеяния фотона и электрона отдачи действительно выполняется соотношение (3.6). Конечно, все это нельзя получить с полной достоверностью в результате только одного опыта. На основании одного опыта нельзя утверждать, что новый трек оставлен не каким-то

случайным электроном, не имеющим отношения к рассматриваемому явлению, а именно новым электроном отдачи, о котором говорилось выше. Это можно утверждать только с той или иной *степенью вероятности*, на основе статистической обработки результатов очень большого числа опытов. Такая статистическая обработка и подтвердила правильность исходных положений фотонной теории эффекта Комптона. Она показала, в частности, что *законы сохранения энергии и импульса выполняются в элементарных актах рассеяния фотонов на электронах.*

7. Д. В. Скобельцыным (р. 1892) наблюдались электроны отдачи в камере Вильсона, помещенной в сильное магнитное поле, при облучении ее γ-лучами радиоактивного препарата. Их траекториями были окружности радиуса

$$R = cp'_e/eB, \tag{3.7}$$

где B — напряженность магнитного поля. Измерив этот радиус, можно с помощью этой формулы вычислить импульс, а затем по формуле

$$\mathscr{E}^2 = (p'_e c)^2 + (m_0 c^2)^2 \tag{3.8}$$

и энергию электрона. Оказалось, что это действительно *релятивистские электроны*, а потому пользоваться теорией относительности для них обязательно.

8. В связи с последним результатом затронем вопрос о невозможности классического истолкования эффекта Комптона. Поскольку электроны в легких атомах могут считаться свободными, никакими собственными частотами они не обладают. Рассмотрим с классической точки зрения их поведение в поле монохроматической электромагнитной волны. Пренебрежем сначала действием магнитного поля. В этом приближении, если пренебречь также затуханием, электрон приходит в колебания, частота которых совпадает с частотой электромагнитной волны. Колеблющийся электрон переизлучает электромагнитные волны, которые и представляют собой рассеянное излучение. Поэтому с классической точки зрения частота рассеянного излучения должна совпадать с частотой падающего.

Этот вывод, однако, был получен в пренебрежении действием магнитного поля. Если учесть магнитное поле $\boldsymbol{B}$ и снова пренебречь затуханием, то движение свободного электрона будет описываться уравнением

$$\dot{\boldsymbol{p}} = -e\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}[\boldsymbol{v}\boldsymbol{B}]\right).$$

В нерелятивистском приближении это — линейное дифференциальное уравнение с переменными коэффициентами. Благодаря этому при вынужденных колебаниях электронов могут возбудиться частоты, отличные от частоты падающей волны. Конечно,

такая возможность может проявиться только тогда, когда скорость электрона v не пренебрежимо мала по сравнению со скоростью света. Особо существенной она может быть при релятивистских скоростях, когда движение электрона к тому же осложнено нелинейными эффектами. Но в эффекте Комптона появляются именно релятивистские электроны отдачи, как это следует из опытов с камерой Вильсона. Казалось бы, появляется надежда, что при рассеянии на свободных электронах может возникать изменение частоты электромагнитной волны.

Однако если бы даже это изменение частоты подчинялось наблюдаемой зависимости от угла рассеяния, такую надежду следует оставить. Достаточно поставить вопрос, откуда в непрерывной электромагнитной волне могут появиться релятивистские электроны отдачи? (А опыт показывает, что, как и в случае фотоэффекта, они при освещении гамма-лучами появляются без запаздывания!) Невообразимо, как может непрерывная электромагнитная волна сжаться в плотный сгусток энергии и сосредоточить свое действие на отдельном электроне! Поэтому следует признать, что опыт вынуждает нас принять квантовую точку зрения, согласно которой комптоновское рассеяние излучения и электроны отдачи появляются в результате *одиночного действия* фотона на отдельный электрон.

ЗАДАЧИ

1. В результате комптоновского рассеяния на свободном покоящемся электроне длина волны фотона с энергией $\mathscr{E}_\Phi$ увеличилась в α раз. Найти кинетическую энергию $\mathscr{E}_e$ электрона отдачи.

Ответ. $\mathscr{E}_e = \mathscr{E}_\Phi(\alpha - 1)/\alpha$.

2. Фотон рентгеновского излучения с энергией $\mathscr{E}_\Phi$ в результате комптоновского рассеяния на свободном покоящемся электроне отклонился от первоначального направления на угол ϑ. Определить кинетическую энергию $\mathscr{E}_{\text{кин}}$ и импульс p_e' электрона отдачи. Показать на основе геометрических соображений, что импульс электрона по абсолютной величине окажется больше импульса падающего фотона, если фотон отклонится от первоначального направления на угол $\vartheta = \pi/2$.

Ответ.

$$\mathscr{E}_{\text{кин}} = \frac{hc}{\lambda}\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda + 2\lambda_K \sin^2(\vartheta/2)}\right), \quad (p_e'c)^2 = \mathscr{E}_{\text{кин}}^2 + 2m_e c^2 \mathscr{E}_{\text{кин}}.$$

3. Фотон с длиной волны λ рассеялся на движущемся свободном электроне. В результате электрон остановился, а фотон отклонился от первоначального направления на угол ϑ. Найти изменение длины волны фотона $\lambda' - \lambda$ в таком процессе. Свести эту задачу к задаче о рассеянии фотона на неподвижном электроне.

Ответ. $\lambda' - \lambda = -(2h/m_e c)\sin^2(\vartheta/2)$. В результате рассеяния длина волны фотона уменьшается.

4. Гамма-квант с энергией $h\nu$ рассеивается на неподвижном электроне. Найти направления рассеянного кванта, чтобы при взаимодействии с веществом он мог породить электрон-позитронную пару. Найти также предельное значение $\vartheta_{\text{пред}}$ угла рассеяния, при котором этот процесс возможен для гамма-квантов очень высоких энергий.

Ответ. Рассеянный гамма-квант может породить электрон-позитронную пару, если рассеяние происходит внутрь конуса

$$\cos\vartheta > \frac{1}{2} + \frac{m_e c^2}{h\nu}.$$

Если же направление рассеяния лежит вне этого конуса, то рождение электрон-позитронных пар невозможно. Для квантов очень высоких энергий ($h\nu \to \infty$) пары могут образовываться, если угол рассеяния не превосходит $\vartheta_{\text{пред}} = 60°$.

5. Показать, что при взаимодействии с веществом фотон сколь угодно высокой энергии, испытавший комптоновское рассеяние на неподвижном электроне строго назад ($\vartheta = \pi$), не может породить электрон-позитронную пару.

6. Пусть ν — частота фотона до комптоновского рассеяния на электроне в системе отсчета, где электрон покоится после соударения с фотоном, а ν' — частота фотона после соударения в системе отсчета, где электрон покоился до соударения (т. е. в лабораторной системе). Показать, что $\nu = \nu'$ (теорема взаимности).

Решение. Обозначим большими буквами $\mathcal{P}$ и $\mathcal{K}$ четырехмерные импульсы электрона и фотона $(\boldsymbol{p}, \mathscr{E}/c)$ до соударения. Те же величины после соударения обозначим такими же буквами, но штрихованными. При упругом столкновении четырехмерный импульс системы фотон — электрон сохраняется:

$$\mathcal{P} + \mathcal{K} = \mathcal{P}' + \mathcal{K}'.$$

Переписав это соотношение в виде $\mathcal{P} - \mathcal{K}' = \mathcal{P}' - \mathcal{K}$ и возведя его в квадрат, получим

$$\mathcal{P}^2 + \mathcal{K}'^2 - 2\mathcal{P}\mathcal{K}' = \mathcal{P}'^2 + \mathcal{K}^2 - 2\mathcal{P}'\mathcal{K}$$

Квадрат 4-импульса частицы в пространстве Минковского [1]) есть инвариант. Для электрона он равен

$$\mathcal{P}^2 = \boldsymbol{p}^2 - \mathscr{E}_e^2/c^2 = \boldsymbol{p}'^2 - \mathscr{E}_e'^2/c^2 = -m_0^2 c^2,$$

где через m_0 обозначена масса покоя электрона. Для фотона такой же инвариант равен нулю: $\mathcal{K}^2 = 0$ (так как масса покоя фотона равна нулю). Таким образом,

$$\mathcal{P}\mathcal{K}' = \mathcal{P}'\mathcal{K}.$$

В системе отсчета, где электрон до столкновения покоился,

$$\mathcal{P} = (0, m_0 c), \quad \mathcal{K}' = \left(\boldsymbol{p}_\phi', h\nu'/c\right), \quad \text{так что} \quad \mathcal{P}\mathcal{K}' = -m_0 h\nu'.$$

В системе же отсчета, где электрон покоится после соударения,

$$\mathcal{P}' = (0, m_0 c), \quad \mathcal{K} = (\boldsymbol{p}_\phi, h\nu/c), \quad \mathcal{P}'\mathcal{K} = -m_0 h\nu.$$

Отсюда $\nu = \nu'$, что и требовалось доказать.

7. Показать, что частота фотона после комптоновского рассеяния в системе отсчета, в которой электрон покоится после соударения, равна частоте падающего фотона в лабораторной системе.

8. Показать, что при комптоновском рассеянии в системе отсчета, все время связанной с электроном, частоты падающего и рассеянного фотонов одинаковы, а импульсы равны по величине, но противоположно направлены.

---

[1]) Напомним, что в таком пространстве квадрат 4-вектора равен разности квадратов пространственной и временной составляющих. В скалярное произведение 4-векторов произведение временных составляющих также входит со знаком минус.

§ 4. Эффект Допплера при движении источника света в вакууме с фотонной точки зрения

1. Фотоэлектрический эффект и эффект Комптона — типично *квантовые явления*, не допускающие классической трактовки. В этом и следующих трех параграфах рассматриваются явления, которые допускают классическое и квантовое объяснения, согласующиеся между собой. Рассмотрим сначала эффект Допплера (1803—1853) в нерелятивистском приближении.

Возьмем какую-либо инерциальную систему отсчета, в которой источник света массы M движется в вакууме со скоростью v. Энергия источника слагается из кинетической энергии $^1/_2Mv^2$ и внутренней энергии $\mathscr{E}$ возбужденных атомов. При испускании света внутренняя энергия источника изменяется. Начальное значение ее обозначим через $\mathscr{E}$, конечное — через $\mathscr{E}'$. Кроме того, из-за давления излучения источник испытывает отдачу — его скорость получает приращение $(v' - v)$. По законам сохранения энергии и импульса

$$^1/_2Mv^2 + \mathscr{E} = {}^1/_2Mv'^2 + \mathscr{E}' + \mathscr{E}_{\text{изл}}, \tag{4.1}$$

$$M\boldsymbol{v} = M\boldsymbol{v}' + \boldsymbol{p}_{\text{изл}}, \tag{4.2}$$

где $\mathscr{E}_{\text{изл}}$ и $\boldsymbol{p}_{\text{изл}}$ — энергия и импульс излучения в рассматриваемой инерциальной системе отсчета.

Возведем второе уравнение в квадрат, разделим полученное соотношение на $2M$ и вычтем его из первого. Тогда получим

$$\mathscr{E} - \mathscr{E}' = \mathscr{E}_{\text{изл}} - \boldsymbol{v}'\boldsymbol{p}_{\text{изл}} - p^2_{\text{изл}}/2M,$$

или на основании (4.2)

$$\mathscr{E} - \mathscr{E}' = \mathscr{E}_{\text{изл}} - \boldsymbol{v}\boldsymbol{p}_{\text{изл}} + p^2_{\text{изл}}/2M.$$

Если масса источника M велика, то последним членом в этом уравнении можно пренебречь. В этом приближении

$$\mathscr{E} - \mathscr{E}' = \mathscr{E}_{\text{изл}} - \boldsymbol{v}\boldsymbol{p}_{\text{изл}}. \tag{4.3}$$

В этом соотношении можно еще исключить импульс излучения. Излучение — существенно *релятивистский объект*. Для него импульс выражается через энергию соотношением $p_{\text{изл}} = \mathscr{E}_{\text{изл}}/c$. Подстановка этого выражения в предыдущее уравнение дает

$$\mathscr{E} - \mathscr{E}' = \mathscr{E}_{\text{изл}}\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right), \tag{4.4}$$

где ϑ — угол между направлением движения излучающего тела и направлением излучения (т. е. угол между векторами $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{p}$).

Соотношение (4.4) было получено *без использования каких бы то ни было квантовых представлений*. При его выводе использовались только законы сохранения энергии и импульса,

справедливые как в классической, так и в квантовой физике. Примем теперь, что излучение происходит в форме фотонов. Предположим, что испущен один фотон. Если частоту фотона в системе отсчета, в которой излучатель движется (т. е. в рассматриваемой нами инерциальной системе отсчета), обозначить через ν', то $\mathscr{E}_{\text{изл}} = h\nu'$. Частоту же излучения в системе отсчета, где излучатель покоится, обозначим через ν. Тогда, рассматривая процесс испускания в такой системе, можно написать $\mathscr{E} - \mathscr{E}' = h\nu$, так как в этой системе изменение внутренней энергии излучателя происходит только за счет испускания светового кванта. Подставляя эти выражения в соотношение (4.4) и сокращая на h, получим

$$\nu' = \frac{\nu}{1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta}. \tag{4.5}$$

Эта формула верна только в *первом порядке*, т. е. с точностью до членов первой степени относительно v/c, так как она была получена на основе нерелятивистской механики. Поэтому вместо формулы (4.5) с той же точностью можно пользоваться формулой

$$\nu' = \nu\left(1 + \frac{v}{c}\cos\vartheta\right). \tag{4.6}$$

2. Получим теперь для эффекта Допплера *релятивистскую формулу*, которой можно пользоваться уже при любых значениях скорости v. В этом случае нет смысла разделять полную (релятивистскую) энергию тела на кинетическую и внутреннюю. Под $\mathscr{E}$ и $\mathscr{E}'$ мы будем теперь понимать *полные энергии* тела в рассматриваемой инерциальной системе отсчета до и после испускания света соответственно. Соответствующие энергии покоя тела до и после испускания обозначим через $\mathscr{E}_0$ и $\mathscr{E}'_0$. Снова будем оперировать с энергиями и импульсами, вводя квантовые представления лишь на заключительном этапе вычислений.

Законы сохранения энергии и импульса при испускании света удобно записать в форме

$$\mathscr{E}' = \mathscr{E} - \mathscr{E}_{\text{изл}}, \quad \boldsymbol{p}' = \boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}_{\text{изл}}. \tag{4.7}$$

Возведем оба равенства в квадрат, умножив предварительно второе из них на c, а затем вычтем почленно. С учетом соотношений

$$\mathscr{E}^2 - (\boldsymbol{p}c)^2 = \mathscr{E}_0^2, \quad \mathscr{E}'^2 - (\boldsymbol{p}'c)^2 = \mathscr{E}_0'^2, \quad \mathscr{E}_{\text{изл}} = c\boldsymbol{p}_{\text{изл}}$$

получим

$$\mathscr{E}_0'^2 = \mathscr{E}_0^2 - 2\mathscr{E}\mathscr{E}_{\text{изл}} + 2c^2\boldsymbol{p}'\boldsymbol{p}_{\text{изл}}.$$

Учтем теперь, что

$$p = mv = (\mathscr{E}/c^2)\, v = \mathscr{E}\beta/c,$$

где $\beta = v/c$. Тогда

$$\mathscr{E}_0^2 - \mathscr{E}_0'^2 = 2\mathscr{E}\mathscr{E}_{\text{изл}}(1 - \beta\cos\vartheta), \tag{4.8}$$

или

$$\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}_0' = \frac{2\mathscr{E}}{\mathscr{E}_0 + \mathscr{E}_0'}\,\mathscr{E}_{\text{изл}}(1 - \beta\cos\vartheta).$$

Здесь, как и прежде, ϑ означает угол между направлением движения излучающего тела и направлением распространения излучения. Если масса тела велика, то в знаменателе последнего соотношения можно положить $\mathscr{E}_0' = \mathscr{E}_0$. Учтя еще, что $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0/\sqrt{1-\beta^2}$, придем к соотношению

$$(\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}_0')\sqrt{1-\beta^2} = \mathscr{E}_{\text{изл}}(1 - \beta\cos\vartheta). \tag{4.9}$$

Теперь воспользуемся квантовыми соотношениями $\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}_0' = h\nu$ и $\mathscr{E}_{\text{изл}} = h\nu'$, совершенно такими же, как и в нерелятивистском случае. В результате и получим *релятивистскую формулу* для эффекта Допплера:

$$\nu' = \nu\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1 - \beta\cos\vartheta}\,. \tag{4.10}$$

3. Обе формулы фотонной теории для эффекта Допплера, нерелятивистская (4.5) и релятивистская (4.10), совпадают с соответствующими формулами, которые дает классическая волновая теория света (см. т. IV, §§ 107, 108). Глубокая причина такого совпадения состоит в том, что в фотонной теории обе формулы получаются из соотношений (4.3) и (4.9). Эти же соотношения, поскольку они выведены из одних только законов сохранения энергии и импульса при испускании света, остаются справедливыми независимо от того, представляет ли свет непрерывные волны или состоит из отдельных фотонов. Единственное предположение квантового характера, которое было сделано при выводе формул для частоты испускаемого света, состоит в том, что энергия фотона однозначно определяется его частотой. Более того, связь между этими величинами должна быть специального вида: энергия фотона пропорциональна частоте света. Значение же коэффициента пропорциональности, т. е. постоянная Планка h, выпадает из окончательных формул для частоты колебаний. А то обстоятельство, что связь между $\mathscr{E}$ и ν должна быть именно такой, видно из того, что при преобразовании Лоренца величины $\mathscr{E}$ и ν преобразуются одинаково. Только благодаря этому, как уже отмечалось выше, соотношение $\mathscr{E} = h\nu$ релятивистски инвариантно.

Мы вернемся к эффекту Допплера в § 6, где предполагается, что источник света движется не в вакууме, а в среде с показателем преломления n.

§ 5. Отражение и преломление света в фотонной теории. Фотоны в среде

1. В 19-м веке считалось, что опытом Фуко окончательно опровергнута корпускулярная теория света. Этот опыт доказал, что скорость света в воде меньше, чем в вакууме. Однако по волновой теории такое соотношение между скоростями относится к *фазовой скорости* света. В опыте же Фуко, если бы свет действительно представлял собой волны, измерялась *групповая скорость* (см. т. IV, § 108). Поэтому с чисто логической точки зрения аргументация физиков 19-го века должна быть дополнена указанием на то, что в опыте Фуко скорость света измерялась в практически недиспергирующих средах. В этом случае фазовая скорость совпадает с групповой. Заключение о несостоятельности корпускулярной теории остается верным, с той существенной оговоркой, что оно относится не к корпускулярной теории вообще, а к корпускулярюй теории *в форме Ньютона*. Как же обстоит дело в фотонной теории Эйнштейна?

Отражение и преломление света в корпускулярной теории Ньютона рассматривалось на основе классической ньютоновской механики. К фотонам классическая механика неприменима. Природа фотонов — *двойственная*. При распространении они ведут себя как *волны* и только при взаимодействии с веществом проявляют *свойства частиц*. А поскольку отражение и преломление являются специальными случаями распространения света, фотонная теория при рассмотрении этих явлений должна приводить к тем же результатам, что и классическая волновая теория.

2. Этот вопрос заслуживает более подробного рассмотрения, которое и приводится ниже. В среде, как и в вакууме, можно ввести представление о распространении света в виде фотонов. При этом среду мы будем считать *неподвижной*. Иными словами, будем рассматривать явления в системе отсчета, относительно которой среда неподвижна. Такая система является *выделенной*, или *привилегированной*. Вопрос заключается в том, каковы энергия и импульс фотона в среде? Заметим, что *энергия и импульс фотона слагаются из энергии и импульса электромагнитного поля и среды*. Но в нашем рассмотрении идет речь о сумме этих величин, т. е. о *полных* энергии и импульсе, связанных с распространением фотона в среде. Среду мы будем считать изотропной и характеризовать ее свойства показателем преломления $n(\omega)$.

По фотонным представлениям при отражении и преломлении *общее число фотонов не меняется. Если граница неподвижна, то не меняются и энергии отраженного и прошедшего фотонов.* Докажем это утверждение сначала для отражения, предполагая, что фотон падает на среду из вакуума. Энергия падающего фотона $\mathscr{E}_e = \hbar\omega$, т. е. однозначно определяется частотой ω. Такое же соотношение между энергией и частотой должно существовать и для отраженного фотона, поскольку он распространяется в таком же вакууме, как и падающий фотон. Но при отражении от неподвижной границы частота ω не меняется. В противном случае происходило бы изменение цвета отраженного луча, чего на самом деле не происходит. Таким образом, энергия отраженного фотона $\mathscr{E}_r$ также равна $\hbar\omega$, т. е. $\mathscr{E}_r = \mathscr{E}_e$.

3. Для прошедшего фотона указанное утверждение не столь очевидно. Чтобы его доказать, рассмотрим плоскопараллельный пучок, состоящий из N_e монохроматических фотонов, падающий из вакуума под любым углом на неподвижную границу среды. Пусть число отраженных фотонов будет N_r, прошедших N_d, а соответствующие им энергии $\mathscr{E}_r$ и $\mathscr{E}_d$. По закону сохранения энергии

$$N_e\mathscr{E}_e = N_r\mathscr{E}_r + N_d\mathscr{E}_d. \tag{5.1}$$

Условие сохранения общего числа фотонов:

$$N_e = N_r + N_d. \tag{5.2}$$

Наконец, по доказанному $\mathscr{E}_r = \mathscr{E}_e$. Отсюда получается $\mathscr{E}_d = \mathscr{E}_e$, что и требовалось доказать. Таким образом, и для фотонов в среде справедливо соотношение $\mathscr{E} = \hbar\omega$.

Рассмотрим теперь импульс фотона в среде. Как и в случае энергии, можно написать

$$N_e p_e = N_r p_r + N_d p_d, \quad N_e = N_r + N_d, \tag{5.3}$$

где индексы e, r, d относятся к падающему, отраженному и прошедшему фотонам. Рассмотрим сначала поведение касательных составляющих импульсов. Направим ось X вдоль границы раздела, а ось Z — перпендикулярно к ней. Любая теория должна приводить к закону отражения, из которого следует, что $p_{ex} = p_{rx}$. Но тогда для p_{ex}, p_{rx}, p_{dx} получается в точности такая же система уравнений, как и для соответствующих энергий. Из нее находим

$$p_{ex} = p_{rx} = p_{dx}, \tag{5.4}$$

т. е. касательные составляющие импульсов всех трех фотонов одинаковы.

Совсем иначе ведут себя нормальные составляющие. В этом случае по-прежнему

$$N_e p_{ez} = N_r p_{rz} + N_d p_{dz}.$$

Однако если падающий фотон приближается к среде, то отраженный удаляется от нее, так что $p_{rz} = -p_{ez}$. В результате получится

$$(N_e + N_r)\, p_{ez} = N_d p_{dz},$$

или

$$(N_e + N_r)\, p_{ez} = (N_e - N_r)\, p_{dz},$$

или, наконец,

$$p_d = \frac{N_e + N_r}{N_e - N_r} \frac{\cos\varphi}{\cos\psi} p_e,$$

где φ — угол падения, а ψ — угол преломления.

Конечно, связь между p_d и p_e определяется свойствами среды и не может зависеть от характера поляризации падающего света. Это позволяет упростить вычисления. Предположим, что падающий свет поляризован перпендикулярно к плоскости падения. Тогда электрические векторы всех фотонов будут коллинеарны, так что на основании формулы Френеля

$$\frac{N_r}{N_e} = \frac{n\cos\psi - \cos\varphi}{n\cos\psi + \cos\varphi}$$

(см. т. IV, § 65). Действительно, в монохроматической волне все фотоны когерентны, и поэтому N_r/N_e дает отношение *амплитуд*, а не интенсивностей отраженной и падающей волн. Выбор знака в последней формуле определен из тех соображений, что числа фотонов N_r и N_e существенно положительны. В результате получается

$$p_d = np_e \tag{5.5}$$

4. Резюмируя изложенное, приходим к заключению, что, как и в вакууме, энергия и импульс фотона в веществе определяются формулами

$$\mathscr{E} = \hbar\omega, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{5.6}$$

Однако в веществе волновое число

$$k = n\omega/c, \tag{5.7}$$

т. е. в n раз больше, чем в вакууме. Если ввести фазовую скорость $v = c/n$ и длину волны $\lambda = 2\pi v/\omega$ в рассматриваемой среде, то получатся формулы

$$k = \omega/v = 2\pi/\lambda, \tag{5.8}$$

одинаково применимые к вакууму и веществу, так как в вакууме $v = c$. Связь между энергией и импульсом фотона в среде принимает вид

$$\mathscr{E} = pv = pc/n. \tag{5.9}$$

Разумеется, это соотношение справедливо только в привилегированной системе отсчета, в которой среда покоится.

Из изложенного видно, что фотонная теория преломления света аналогична ньютоновской. Обе теории определяют угол преломления светового луча из закона сохранения импульса,

точнее — его тангенциальной составляющей. Только ньютоновская теория связывает этот закон с направлением силы, действующей на световую корпускулу нормально к границе раздела, что в случае фотона лишено смысла. Количественное же различие между результатами обеих теорий связано с тем, что *импульс ньютоновской корпускулы пропорционален ее скорости v, а импульс фотона в среде обратно пропорционален.* По этой причине фотонная теория приводит к такому же выражению для показателя преломления, как и классическая волновая теория.

Представление о фотонах в среде применимо не только к преломлению света, но и ко многим другим явлениям, о которых говорится в последующих параграфах.

5. В заключение — одно принципиальное замечание, затрагивающее уже *физическое толкование* корпускулярно-волнового дуализма. Как уже было отмечено выше, общее число фотонов при отражении и преломлении не меняется. Если на границу раздела падает всего один фотон, то после падения он будет обнаружен либо в виде отраженного, либо в виде прошедшего фотона. Импульс у отраженного фотона — такой же по величине, как и у падающего, но имеет иное направление. Импульс прошедшего фотона меняет не только направление, но и величину. Не является ли это нарушением закона сохранения импульса в *элементарном процессе*, т. е. для единичного фотона? Не является ли этот закон лишь статистическим законом, как это фактически требовалось в пунктах 2 и 3? Такое заключение отвергается современной квантовой теорией.

Явления интерференции фотонов приводят к заключению, что при падении фотона на границу раздела возникает *новое состояние*, не поддающееся описанию на языке классической теории. Оно характеризуется тем, что *фотон отчасти находится в состоянии отражения, отчасти в состоянии преломления. Закон сохранения импульса соблюдается и в элементарном процессе.* Если же произвести опыт по обнаружению фотона (в квантовой механике его называют *измерением*), то будет обнаружен либо отраженный, либо прошедший фотон. Но измерение меняет состояние системы, нарушения закона сохранения импульса не происходит. В каком состоянии будет обнаружен фотон, — в состоянии отражения или в состоянии преломления, — это заранее предсказать с достоверностью невозможно. Можно указать лишь *вероятности* того и другого состояний.

§ 6. Излучение Вавилова — Черенкова. Эффект Допплера при движении источника света в среде

1. Пусть источник света движется в изотропной среде с показателем преломления $n(\omega)$. Законы сохранения энергии и импульса при испускании света можно записать совершенно так

же, как и в случае вакуума, т. е. в виде (4.7), сохранив при этом прежние обозначения. Разумеется, мы пользуемся привилегированной системой отсчета, в которой рассматриваемая среда *неподвижна*. С помощью одних только законов сохранения, конечно, нельзя решить вопрос, произойдет или не произойдет испускание света. Для этого необходимо привлечь более детальные электродинамические уравнения. Но *если законы сохранения не выполняются, то испускание невозможно*. Законы сохранения не раскрывают механизма явления. Они могут дать только *необходимое*, но не достаточное условие испускания.

С уравнениями (4.7) мы поступим в точности так же, как в § 4, с той только разницей, что связь энергии с импульсом излучения запишем в виде $p_{\text{изл}} = n\mathscr{E}_{\text{изл}}/c$. Тогда получим

$$\mathscr{E}_0^2 - \mathscr{E}_0'^2 = \mathscr{E}_{\text{изл}}^2 (n^2 - 1) - 2\mathscr{E}\mathscr{E}_{\text{изл}} (\beta n \cos\vartheta - 1). \qquad (6.1)$$

При $n = 1$, как и должно быть, это соотношение переходит в (4.8). Однако, в отличие от вакуума, уравнение (6.1) учитывает то обстоятельство, что в явлении участвуют не только излучающий атом и само излучение, но и *среда*, в которой движется атом. Это учитывается феноменологически — посредством показателя преломления среды.

2. Применим уравнение (6.1) к движению частицы, *внутреннее состояние которой при движении не меняется*, т. е. частица все время находится в одном и том же квантовом состоянии. В случае устойчивой частицы это будет всегда, когда энергии взаимодействия ее с окружающей средой недостаточно, чтобы перевести частицу в более высокое энергетическое состояние. Так будет обстоять дело, например, при движении электрона, протона и другой, даже неустойчивой, элементарной частицы, если только во время полета она не распадется или не испытает какого-либо другого превращения. Во всех этих случаях от внутренних степеней свободы частицы можно отвлечься, считая ее как бы бесструктурной. Масса m_0, а с ней и энергия покоя $\mathscr{E} = m_0c^2$ частицы во время движения остаются постоянными. В уравнении (6.1) следует положить $\mathscr{E}_0' = \mathscr{E}_0$, что дает

$$\mathscr{E}_{\text{изл}} (n^2 - 1) - 2\mathscr{E} (\beta n \cos\vartheta - 1) = 0,$$

если только испускание света действительно происходит ($\mathscr{E}_{\text{изл}} \neq 0$). С учетом соотношения $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0/\sqrt{1-\beta^2}$ отсюда получаем

$$\mathscr{E}_{\text{изл}} = \frac{2\mathscr{E}_0}{\sqrt{1-\beta^2}\,(n^2-1)} (\beta n \cos\vartheta - 1), \qquad (6.2)$$

а потому

$$\cos\vartheta = \frac{1}{\beta n} + \frac{\sqrt{1-\beta^2}\,(n^2-1)}{2\beta n} \left(\frac{\mathscr{E}_{\text{изл}}}{\mathscr{E}_0}\right). \qquad (6.3)$$

Если частица испустила один квант, то $\mathscr{E}_{\text{изл}} = \hbar\omega$, а потому

$$\cos\vartheta = \frac{1}{\beta n(\omega)} + \frac{\sqrt{1-\beta^2}\,(n^2(\omega)-1)}{2\beta n(\omega)}\,\frac{\hbar\omega}{\mathscr{E}_0}. \tag{6.4}$$

Второе слагаемое в этой формуле учитывает отдачу, которую получает излучающая частица при испускании кванта $\hbar\omega$. Если пренебречь этим слагаемым (что допустимо, когда оно по модулю очень мало по сравнению с единицей), то получится классическая формула

$$\cos\vartheta = \frac{1}{\beta n(\omega)}. \tag{6.5}$$

Из формулы (6.5) следует, что $\cos\vartheta > 0$, т. е. испускание света может происходить *только вперед*. Для испускания света частоты ω необходимо, чтобы было $\beta n(\omega) > 1$. То же получается и из общей формулы (6.4), так как оба слагаемых в правой части этой формулы существенно положительны. Если ввести фазовую скорость света в среде по формуле $n(\omega) = c/v_{\text{фаз}}$, то получится

$$v > v_{\text{фаз}}, \tag{6.6}$$

т. е. *для испускания света необходимо, чтобы скорость частицы превосходила фазовую скорость света в среде*. Отсюда следует, что испускание невозможно при движении частицы в вакууме, так как в этом случае $v_{\text{фаз}} = c$. Энергия излучения черпается за счет кинетической энергии частицы, так как при испускании света внутреннее состояние частицы остается без изменения. По этой причине движение частицы замедляется. Однако ускорение само по себе на механизм явления не влияет. В этом смысле говорят, что испускание света возможно и при *равномерном движении* заряженной частицы в среде, если только выполнено условие (6.6).

Рассмотренное явление было открыто в 1934 г. и экспериментально исследовано П. А. Черенковым (р. 1904) в лаборатории и под руководством С. И. Вавилова (1891—1951). Его называют *излучением Вавилова — Черенкова*. Классическая теория явления была создана И. Е. Таммом (1895—1971) и И. М. Франком (р. 1908), а квантовая — В. Л. Гинзбургом (р. 1916) (см. т. IV, § 38).

3. Рассмотрим теперь случай, когда *при движении внутреннее состояние излучающей частицы изменяется*. Примером может служить движущийся атом или ион. В этом случае испускание света происходит за счет внутренней и кинетической энергии атома. Как и в § 4, частоту излучаемого света неподвижного атома обозначим через ω, а движущегося — через ω'. (Эти обозначения отличаются от обозначений предыдущего пункта.) Кроме того,

$$\mathscr{E}_0^2 - \mathscr{E}_0'^2 = (\mathscr{E}_0 + \mathscr{E}_0')(\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}_0') = [2\mathscr{E}_0 - (\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}_0')](\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}_0').$$

При подстановке этого выражения в (6.1), ради упрощения, пренебрежем квадратами малых величин $\mathscr{E}_{\text{изл}}$ и $(\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}'_0)$. Обе эти величины, как видно из дальнейшего, пропорциональны $\hbar^2$. В указанном приближении, следовательно, учитываются члены, линейные по $\hbar$, и отбрасываются члены, пропорциональные $\hbar^2$. Благодаря этому из окончательного выражения для частоты излучаемого света выпадает постоянная Планка $\hbar$, и для эффекта Допплера получается классический результат. В нем, с точностью до малых квантовых поправок, содержатся все существенные выводы. Выполнив указанную подстановку и учтя при этом, что $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0/\sqrt{1-\beta^2}$, получим классическую формулу

$$\mathscr{E}_{\text{изл}} = \frac{\sqrt{1-\beta^2}\,(\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}'_0)}{1 - \beta n \cos\vartheta}. \tag{6.7}$$

Возможны три случая.

1) $1 - \beta n > 0$, т. е. скорость источника меньше фазовой скорости света в среде. В этом случае тем более $1 - \beta n \cos\vartheta > 0$, т. е. знаменатель в (6.7) положителен. Так как при испускании всегда $\mathscr{E}_{\text{изл}} > 0$, то испускание возможно лишь при условии $\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}'_0 > 0$, т. е. атом в результате испускания должен переходить с более высокого на более низкий энергетический уровень. В частности, невозбужденный атом в рассматриваемом случае излучать не может. Чтобы от энергии перейти к частоте, заметим, что $\mathscr{E}_{\text{изл}} = \hbar\omega'$, а $\mathscr{E}_0 - \mathscr{E}'_0 = \hbar\omega$, так как в случае неподвижного атома вся его внутренняя энергия при переходе с верхнего уровня $\mathscr{E}_0$ на нижний $\mathscr{E}'_0$ превращается в излучение. В результате из (6.7) получается формула

$$\omega' = \frac{\omega\sqrt{1-\beta^2}}{1 - \beta n\cos\vartheta} = \frac{\omega\sqrt{1-\beta^2}}{1 - (v/v_{\text{фаз}})\cos\vartheta}. \tag{6.8}$$

Она отличается от соответствующей формулы для вакуума (4.10) только тем, что вместо скорости c в ней стоит фазовая скорость света в среде. На поперечном эффекте Допплера ($\cos\vartheta = 0$) влияние среды никак не сказывается. Он определяется исключительно релятивистским замедлением времени (см. т. IV, § 107).

2) $1 - \beta n < 0$, т. е. скорость источника больше фазовой скорости света в среде. В этом случае, на который обратили внимание В. Л. Гинзбург и И. М. Франк, говорят о *сверхсветовом* или *аномальном эффекте Допплера*. Здесь в свою очередь есть две возможности.

Во-первых, испускание света происходит под таким углом ϑ, что знаменатель в (6.7) положителен, т. е. $\cos\vartheta < 1/\beta n$. Иными словами, излучение направлено *вне черенковского конуса*, т. е. конуса, определяемого уравнением $\cos\vartheta = 1/\beta n$. Как и в случае (1), испускание возможно, если $\mathscr{E}_0 > \mathscr{E}'_0$, т. е. атом

должен переходить с более высокого энергетического уровня на более низкий. Частота ω' определяется прежней формулой (6.8).

Во-вторых, испускание света происходит под таким углом ϑ, что знаменатель в (6.7) отрицателен, т. е. $\cos\vartheta > 1/\beta n$. Это значит, что излучение распространяется *внутри* черенковского конуса $\cos\vartheta = 1/\beta n$. Для возможности испускания необходимо, чтобы было $\mathscr{E}_0 < \mathscr{E}'_0$, — при испускании атом должен переходить с более низкого на более высокий уровень, т. е. возбуждаться. Испускание света и возбуждение атома происходят за счет кинетической энергии атома. В этом случае $\mathscr{E}'_0 - \mathscr{E}_0 = \hbar\omega$, т. е. ω означает частоту, с которой испускался бы свет неподвижным атомом при переходе с верхнего уровня $\mathscr{E}'_0$ на нижний $\mathscr{E}_0$. Она равна той частоте света, которую способен поглощать неподвижный атом при обратном переходе с нижнего уровня $\mathscr{E}_0$ на верхний $\mathscr{E}'_0$. Что касается $\mathscr{E}_{\text{изл}}$, то эта величина определяется прежним выражением $\mathscr{E}_{\text{изл}} = \hbar\omega'$. Поэтому получается формула

$$\omega' = \frac{\omega\sqrt{1-\beta^2}}{\beta n\cos\vartheta - 1} = \frac{\omega\sqrt{1-\beta^2}}{(v/v_{\text{фаз}})\cos\vartheta - 1}. \tag{6.9}$$

3) $1 - \beta n = 0$, т. е. атом движется со скоростью, равной фазовой скорости света в среде. В этом случае, если атом заряжен, появляется излучение Вавилова — Черенкова.

§ 7. Фотоны в гравитационном поле

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

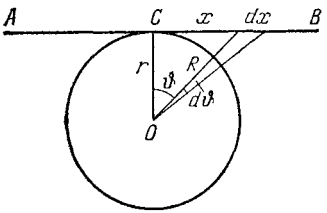


Рис. 13

Вычислим угол отклонения светового луча. В отсутствие поля тяготения луч был бы прямой линией AB (рис. 13). Будем считать, что в поле тяготения он мало отличается от AB. Задача сводится к вычислению импульса $\int F_n\,dt$ пормальной силы F_n, действующей на фотон, за все время движения. Интеграл должен быть вычислен вдоль *истинной траектории* фотона. Но в рассматриваемом случае можно применить *метод возмущений*, заменив при вычислении интеграла истинную траекторию невозмущенной прямолинейной траекторией AB фотона. Допустим, что невозмущенный луч касается края Солнца. Тогда, как видно из рис. 13,

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

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

где r — радиус Солнца. Следовательно,

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

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

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

Общая теория относительности приводит к вдвое большему результату:

$$\Phi = 4GM/c^2r. \tag{7.3}$$

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

§ 8. Некоторые опыты по обнаружению корпускулярных свойств света

А. Ф. Иоффе (1880—1960) и Н. И. Добронравов (1891—1949) в 1925 г. экспериментально подтвердили квантовую картину фотоэффекта, о которой говорилось в § 2. Вместо видимых и ультрафиолетовых лучей они пользовались рентгеновскими лучами, кванты которых много крупнее. В их опытах микроскопическая пылинка, заряжавшаяся и перезаряжавшаяся при освещении рентгеновскими лучами, уравновешивалась в электрическом поле конденсатора, аналогичного тому, с помощью которого Милликен определял заряд электрона. Пока заряд пылинки оставался постоянным, она неподвижно висела в электрическом поле конденсатора и наблюдалась сбоку с помощью микроскопа. Но если пылинку освещали слабым потоком рентгеновских лучей, то происходил фотоэффект. Время от времени на пылинку попадал рентгеновский квант, освобождавший электрон. Заряд пылинки менялся на заряд одного электрона, и пылинка выходила из равновесия. На опыте оказалось, что именно такой квантовой картине фотоэффекта соответствовало поведение пылинки.

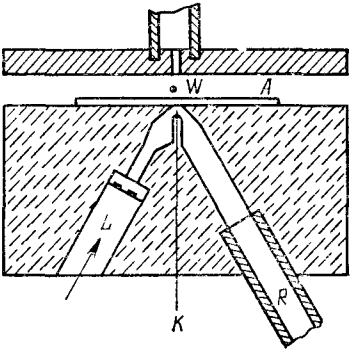


Рис. 14

На рис. 14 показана схема опыта Иоффе и Добронравова. В толстой эбонитовой пластинке просверлены отверстия L и R. Через отверстие R из образовавшейся полости откачивался воздух, чтобы полость стала прозрачной для ультрафиолета. Через отверстие L, закрывавшееся кварцевым окошком, проходили ультрафиолетовые лучи, освещавшие конец алюминиевой проволочки K с диаметром 0,2 мм. Образовавшиеся фотоэлектроны ускорялись электрическим напряжением 12 000 В, приложенным между проволочкой и алюминиевой фольгой A, закрывающей полость сверху. Толщина фольги ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм) подбиралась так, что она практически не поглощала рентгеновские лучи, возбуждавшиеся в ней при торможении электронов. Освещение кончика проволочки K подбиралось настолько слабым, что число фотоэлектронов и связанных с ними рентгеновских импульсов составляло около 1000 в секунду. Алюминиевая фольга одновременно служила нижней обкладкой конденсатора. От нее на расстоянии примерно 0,02 см уравновешивалась висмутовая пылинка W размером около $6 \cdot 10^{-5}$ см.

Опыты показали, что в среднем раз в 30 минут пылинка выходила из равновесия, т. е. с такой средней частотой рентгеновские лучи вырывали из нее электрон. В течение указанного времени образовывалось около $N = 30 \cdot 60 \cdot 1000 = 1{,}8 \cdot 10^6$ рентгеновских импульсов. По классическим представлениям энергия каждого импульса должна распространяться во все стороны в виде сферической волны. Каждый из таких импульсов отдавал бы пылинке ничтожную часть своей энергии из-за малости телесного угла, под которым пылинка видна из ближайшего места фольги, где возбуждались рентгеновские лучи. Кроме того, эта энергия распределялась бы между множеством электронов пылинки. При таких условиях было бы совершенно невероятно, чтобы в течение 30 минут большая доля энергии электронов пылинки сосредоточилась только на одном электроне, который должен вылететь из пылинки. Ясно, что с точки зрения классической волновой теории результаты опытов Иоффе и Добронравова непонятны. Напротив, в квантовой теории они вполне естественны.

Следующее элементарное вычисление показывает, что квантовая интерпретация явления выдерживает и количественную проверку. Если считать, что

для рентгеновского фотона все направления движения после вылста равновероятны, то вероятность попадания фотона в пылинку будет равна $\Omega/4\pi$, где Ω — телесный угол, под которым пылинка видна из точки, откуда исходят рентгеновские лучи. Если ежесекундно источник испускает в среднем n фотонов, то за время t он испустит $N = nt$ фотонов. Из них на пылинку попадет в среднем $N\,\Omega/4\pi = nt\,\Omega/4\pi$ фотонов. Среднее время t, в течение которого на пылинку попадает один фотон, определится из условия $nt\,\Omega/4\pi = 1$, откуда

$$t = 4\pi/n\Omega.$$

В опытах Иоффе и Добронравова было $n = 1000$ с$^{-1}$, $\Omega = (\pi/4)\,(6\cdot10^{-5}/0{,}02)^2$, если пылинку считать шариком. Подстановка этих значений в предыдущее выражение дает $t \approx 1800$ с $= 30$ мин, что согласуется со временем, наблюдавшимся в опытах Иоффе и Добронравова.

2. По классическим представлениям лучистая энергия распространяется от источника в разные стороны одновременно. Но это не так, если распространение происходит квантами. Отдельные кванты испускаются независимо друг от друга. Этот эффект, если он действительно существует, должен быть выражен тем отчетливее, чем крупнее кванты. Для его обнаружения на опыте Боте (1891—1957) в 1924 г. пользовался рентгеновскими лучами.

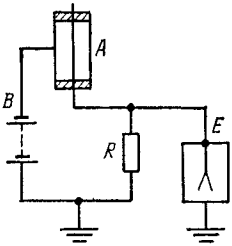


Рис. 15

В опытах Боте кванты излучения обнаруживались счетчиками Гейгера (1882—1945). Счетчик Гейгера представляет собой маленький цилиндрический конденсатор A, наполненный газом под давлением в несколько мм рт. ст. (рис. 15). Внутренней обкладкой конденсатора служит тонкая металлическая нить, натянутая вдоль оси цилиндрика, или тщательно заточенное металлическое острие, укрепленное внутри цилиндрика на изоляторе. Внутренняя и наружная обкладки конденсатора соединены через батарею B и очень большое сопротивление R, нижний конец которого заземлен. Таким образом, между обкладками конденсатора поддерживается разность потенциалов около 1000 В. Вблизи нити или острия создается сильное резко неоднородное электрическое поле Если в счетчик попадает какая-либо частица (в том числе и фотон), то она ионизует молекулы газа. Образовавшиеся электроны и ионы ускоряются этим полем и при столкновениях с молекулами газа сами ионизуют их. Новые ионы и электроны также ускоряются, и т. д. Возникает электронно-ионная лавина, через счетчик проходит импульс электрического тока заметной силы. Из-за этого приложенное напряжение перераспределяется. Основная часть напряжения будет приходиться на сопротивление R, а напряжение на конденсаторе счетчика упадет почти до нуля. Ток через счетчик прекратится, напряжение на конденсаторе возрастет, счетчик вернется в рабочее состояние. Импульс электрического тока, прошедший через счетчик, можно обнаружить чувствительным электрометром E, присоединенным к внутренней обкладке конденсатора счетчика. По этим импульсам можно регистрировать (считать) каждую отдельную частицу, вызвавшую первичную ионизацию газа, если только время зажигания разряда меньше времени между попаданиями в счетчик двух последовательных частиц. Современные счетчики снабжены автоматически действующими устройствами, производящими такую регистрацию. Счетчик Гейгера сыграл и продолжает играть большую роль при изучении ядерной физики, космических лучей, элементарных частиц и пр.

В опыте Боте применялись два быстродействующих счетчика C_1 и C_2 (рис. 16), регистрировавших прохождение каждого рентгеновского кванта. Симметрично между счетчиками помещалась тонкая железная или медная фольга A. Фольга освещалась сбоку рентгеновскими лучами R достаточной жесткости и благодаря этому сама становилась источником характеристического рентгеновского излучения (рентгеновская флуоресценция). Попадание

рентгеновского кванта в один из счетчиков вызывало немедленное (менее чем через 0,001 с) вздрагивание нити электрометра. Такие вздрагивания регистрировались автоматически на движущейся ленте. Если бы из источника A во все стороны распространялись волны, как того требует классическая теория, то срабатывания счетчиков происходили бы одновременно и согласованно (с малыми случайными вариациями). Если же источник A испускал бы рентгеновские кванты вправо и влево беспорядочно и независимо, то срабатывания счетчиков были бы также беспорядочными во времени и независимыми. Опыт показал, что все происходит так, как если бы рентгеновское излучение флуоресценции распространялось в виде квантов, случайно направленных то к правому, то к левому счетчику. Так и должно быть по квантовым представлениям.

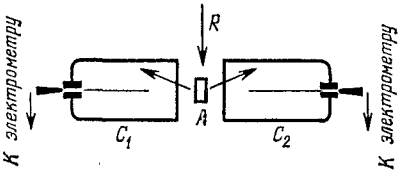


Рис. 16

3. В обоих описанных опытах, по существу, изучались *флуктуационные явления* в слабых потоках рентгеновского излучения. Наблюдать аналогичные явления с видимым светом затруднительно из-за малой величины световых квантов в этой области спектра. Чувствительность существующих объективных методов регистрации еще недостаточна, чтобы регистрировать отдельные кванты видимого света. Наблюдения слабых световых потоков проводил С. И. Вавилов. Он воспользовался тем, что периферические участки сетчатки человеческого глаза (палочки), достаточно долго пробывшего в темноте, обладают необходимой чувствительностью к слабому свету, с которым приходилось иметь дело на опыте. Вавилов воспользовался также существованием порога зрительного ощущения. Если число квантов, попадающих при кратковременной вспышке на периферический участок сетчатки, превышает некоторую минимальную величину n_0, то глаз видит вспышку. Если же оно меньше n_0, то вспышка не видна совсем. По оценке Вавилова n_0 составляет всего несколько десятков и, возможно, даже несколько квантов. Существование порога зрительного ощущения систематически использовалось Вавиловым при изучении люминесценции и вместе с Черенковым при открытии явления, носящего их имя. Используя указанные свойства глаза, Вавилов разработал чувствительный метод визуальных наблюдений флуктуаций интенсивности видимого света в слабых световых потоках. В результате многолетних экспериментальных исследований таких флуктуаций Вавилов пришел к заключению, что они происходят аналогично флуктуациям числа молекул газа, т. е. так, как если бы свет состоял из конечных порций, или квантов.

ГЛАВА II

СТРОЕНИЕ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И СПЕКТРЫ АТОМА

§ 9. Ядерная модель атома и опыты Резерфорда

1. В первой четверти 20-го века было установлено, что атом состоит из положительно заряженного *ядра* и окружающей его *электронной оболочки*. Линейные размеры ядра порядка 10^{-13}—10^{-12} см. Размеры самого атома, определяемые электронной оболочкой, примерно в 10^5 раз больше. Однако почти вся масса атома (не менее 99,95 %) сосредоточена в ядре. Это связано с тем, что ядро состоит из «тяжелых» протонов и нейтронов, а электронная оболочка — из одних только «легких» электронов ($m_p = 1836{,}15m_e$, $m_n = 1838{,}68m_e$). Число электронов в оболочке нейтрального атома равно заряду ядра, если за единицу принять элементарный заряд (т. е. заряд электрона по абсолютной величине). Но электронная оболочка может терять или приобретать электроны. Тогда атом становится электрически заряженным, т. е. превращается в положительный или отрицательный *ион*.

Химические свойства атома определяются электронной оболочкой, точнее, ее наружными электронами. Такие электроны сравнительно слабо связаны с атомом и поэтому наиболее подвержены электрическим воздействиям со стороны наружных электронов соседних атомов. То же относится к силам притяжения или отталкивания между нейтральными атомами и молекулами (к молекулярным силам). Напротив, протоны и нейтроны прочно связаны внутри ядра. Чтобы воздействовать на ядро, нужны силы, в миллионы раз превосходящие те силы, которые достаточны для отрыва наружных электронов атома. Однако строение и свойства электронной оболочки определяются в конце концов электрическим полем ядра атома.

2. Если изложенная модель атома соответствует действительности, то атом должен быть в высокой степени прозрачным для пронизывающих его частиц. Для пучка электронов это было установлено еще Ленардом. Однако окончательное экспериментальное доказательство этой модели атома было дано Резерфордом (1871—1937) в 1911 г. Поэтому она по справедливости называется *моделью Резерфорда*. По предложению и под руководством Резерфорда его ученики Гейгер и Марсден (1889—1970) исследовали количественно рассеяние α-частиц, испускаемых радиоактивными веществами. В их опытах параллельный

пучок α-частиц направлялся в вакууме на тонкую металлическую фольгу и рассеивался ею. Применялся визуальный метод регистрации рассеянных α-частиц. При ударе о флуоресцирующий экран из сернистого цинка α-частица оставляла на нем вспышку (сциптилляцию). Отдельные сцинтилляции можно было наблюдать в темноте через лупу или микроскоп. И экспериментаторы производили подсчет таких сцинтилляций.

Оказалось, что подавляющее число α-частиц рассеивалось на небольшие углы порядка 1—3°. Угловое распределение таких частиц хорошо описывалось кривой случайных ошибок Гаусса (1777—1855). Однако наблюдались также отдельные α-частицы, отклоняющиеся на большие углы, доходившие до 150°. Относительное число таких частиц было ничтожно. Например, при прохождении через платиновую фольгу пучка α-частиц от RaC [1]) из 8000 падающих частиц в среднем только одна частица отклонялась на угол, превышавший 90°. Но и этого было бы слишком много, если бы большие отклонения возникали в результате *накопления множества случайных отклонений*.

Резерфорд сделал вывод, что каждое большое отклонение появляется в результате *единичного акта* взаимодействия какого-то практически точечного силового центра с близко пролетающей α-частицей. Таким силовым центром и является положительно заряженное *ядро атома*. Сама α-частица есть также атомное ядро, именно ядро атома гелия. Это подтверждается тем, что α-частица может быть получена в результате двукратной ионизации атома гелия, как это было уже ранее установлено тем же Резерфордом. Электростатическое взаимодействие между этими двумя ядрами и вызывает рассеяние α-частиц на большие углы.

Изложенное подтверждается снимками треков α-частиц в камере Вильсона. Обычно конец трека α-частицы никакими особенностями не отличается. Но изредка наблюдаются треки, заканчивающиеся изломами и «вилками». Такой случай воспроизведен на рис. 17. Здесь зафиксировано столкновение α-частицы с ядром. В результате столкновения направление движения α-частицы резко изменилось, а пришедшее в движение ядро оставило новый трек, который вместе с треком самой α-частицы образовал «вилку».

3. Резерфорд разработал и количественную теорию рассеяния α-частиц. В этой теории к взаимодействию α-частицы с ядром применяется *закон Кулона*. Это, конечно, гипотеза, так как α-частица может подходить к ядру на расстояния порядка 10^{-12} см (см. задачу 1 к этому параграфу), а на таких расстоя

[1]) На самом деле исследовавшиеся α-частицы испускались RaC′, являющимся короткоживущим продуктом RaC (Период полураспада RaC′ — около 10^{-6} с.)

ниях закон Кулона не был проверен экспериментально. Разумеется, движение α-частицы в поле ядра Резерфордом рассматривалось *классически*. Применимость классической механики в рассматриваемом случае можно обосновать с помощью квантовой механики, возникшей несколько позднее (см. § 20). Наконец, масса ядра предполагается большой по сравнению с массой α-частицы, так что ядро может считаться неподвижным. От последнего предположения легко освободиться, заменив массу α-частицы *приведенной массой*.

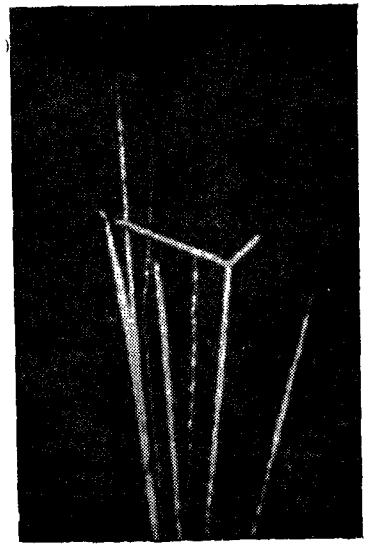


Рис. 11

В опытах Резерфорда применялись очень тонкие металлические фольги с толщиной порядка 10^{-5}—10^{-4} см. В таких случаях при рассеянии на большие углы можно было не учитывать многократные столкновения α-частицы с атомными ядрами. Вероятность двукратных, а тем более многократных столкновений с большими отклонениями ничтожна. Ничтожна вероятность рассеяния на большие углы и на электронах ввиду малости их масс. Многократные столкновения с ядрами и с электронами атомных оболочек играют роль только при очень малых углах рассеяния. Такие углы мы исключим из рассмотрения. Тогда, учитывая взаимодействие α-частицы только с одним ядром, к которому α-частица подходит наиболее близко, мы придем к *задаче двух тел*. От всех остальных ядер α-частица проходит много дальше, и поэтому взаимодействием с ними пренебрегается. Таким образом, теория Резерфорда применима для больших отклонений, когда отклонение вызывается только электрическим полем *одного ядра*, так что по сравнению с этим отклонением все прочие отклонения, вместе взятые, пренебрежимо малы. Соответствующее рассеяние называется *резерфордовским*. Оно является *упругим* в том смысле, что кинетическая энергия α-частицы в результате рассеяния не изменяется, т. е. не растрачивается на возбуждение атомов, а тем более атомных ядер.

Сформулированная задача формально аналогична *задаче Кеплера* (1571—1630) о движении планеты вокруг Солнца. И тут и там сила взаимодействия тел — центральная и меняется обратно пропорционально квадрату расстояния между ними. В случае планеты это сила притяжения, в случае α-частицы —

сила отталкивания. Это проявляется в том, что планета (в зависимости от ее полной энергии) может двигаться и по эллипсу, и по гиперболе, а α-частица — только по гиперболе. Но в математических вычислениях это не имеет значения. Угол рассеяния α-частицы ϑ равен углу между асимптотами ее гиперболической траектории (рис. 18). Для него была получена формула

$$\operatorname{ctg}\frac{\vartheta}{2}=\frac{mbv^2}{2Ze^2} \qquad (9.1)$$

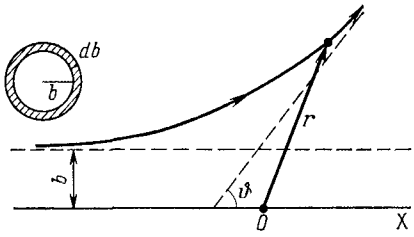


Рис. 18

(см. т. I, § 58). Здесь m — масса α-частицы, v — ее скорость в «бесконечности», т. е. вдали от ядра, Ze — заряд ядра, $2e$ — заряд α-частицы, равный удвоенному элементарному заряду e. (Число Z называется *зарядовым числом* ядра. Ради краткости его часто называют просто *зарядом ядра*, подразумевая, что за единицу принят элементарный заряд e.) Через b обозначено *прицельное расстояние*, т. е. длина перпендикуляра, опущенного из ядра на невозмущенную прямолинейную траекторию α-частицы (или, что то же самое, на касательную к реальной траектории, когда α-частица находилась бесконечно далеко от ядра).

4. Экспериментальной проверке в области атомных явлений, разумеется, доступна не сама формула (9.1), а *статистические следствия* из нее. Введем так называемое *дифференциальное эффективное сечение рассеяния*. Обозначим через I интенсивность плоскопараллельного пучка α-частиц, налетающих на ядро, т. е. число α-частиц пучка, проходящих в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к потоку. Из этого числа через элементарную площадку $d\sigma$, также перпендикулярную к потоку, проходит $dN_1 = I\,d\sigma$ α-частиц. После рассеяния эти частицы попадают в элементарный телесный угол $d\Omega$. Конечно, величина телесного угла $d\Omega$ и направление его оси определяются величиной и положением площадки $d\sigma$. Поэтому dN_1 имеет также смысл числа α-частиц, рассеиваемых ядром в единицу времени в телесный угол $d\Omega$. Отношение dN_1 к I равно $d\sigma$ и имеет размерность площади. Оно и называется *дифференциальным эффективным сечением ядра для рассеяния α-частиц в телесный угол* $d\Omega$. Это понятие применяется к рассеянию не только α-частиц, но и *любых частиц*, а также к *другим процессам*, происходящим с частицами. Таким образом, по определению

$$d\sigma=\frac{dN_1}{I}, \qquad (9.2)$$

т. е. *дифференциальное эффективное сечение рассеяния есть отношение числа частиц, рассеянных атомом в единицу времени в телесный угол $d\Omega$, к интенсивности I падающих частиц.*

Определим теперь дифференциальное сечение для рассеяния α-частиц на отдельном ядре атома. Задача сводится к определению величины площадки $d\sigma$, пройдя через которую α-частица после рассеяния попадает внутрь заданного телесного угла $d\Omega$. Возьмем за ось X прямолинейную траекторию той α-частицы, которой соответствует прицельное расстояние $b = 0$ (такая частица испытала бы с ядром лобовое столкновение). Используя цилиндрическую симметрию, для упрощения заменим $d\sigma$ на кольцевую площадку $d\sigma = 2\pi b\, db$, перпендикулярную к потоку. Внутренний радиус такой площадки равен b, наружный $b + db$, а центр расположен на оси X (рис. 18, слева вверху). Интервалу b, $b + db$ соответствует интервал углов рассеяния ϑ, $\vartheta + d\vartheta$, причем по формуле (9.1)

$$db = \frac{Ze^2}{mv^2} \frac{d\vartheta}{\sin^2(\vartheta/2)}.$$

Введя телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta$, в который рассеиваются α-частицы, прошедшие через кольцевую площадку, нетрудно получить

$$d\sigma = \left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\vartheta/2)}. \tag{9.3}$$

В таком виде формула (9.3) справедлива для *любой* элементарной площадки $d\sigma$, а не только для кольцевой. Она и называется *формулой Резерфорда* (см. задачу 3 к § 20).

5. Прежде чем пойти дальше, введем понятие *полного сечения рассеяния* или какого-либо другого процесса. Оно определяется как *отношение полного числа частиц, претерпевших рассматриваемый процесс в единицу времени, к интенсивности падающего пучка частиц.* Полное сечение σ может быть получено из дифференциального сечения $d\sigma$ путем интегрирования его по всем возможным значениям $d\Omega$. В случае рассеяния α-частиц в формуле (9.3) следует сначала положить $d\Omega = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta$, а затем выполнить интегрирование в пределах от $\vartheta = 0$ до $\vartheta = \pi$ (см. задачу 2 к этому параграфу). Это дает $\sigma = \infty$. Результат этот понятен. Чем дальше площадка $d\sigma$ удалена от оси X, тем меньше угол рассеяния ϑ. Частицы, проходящие через удаленные площадки, практически не отклоняются, т. е. проходят в окрестности угла рассеяния $\vartheta = 0$. Суммарная площадь таких площадок, а с ней и полное число рассеянных частиц бесконечно велики. Бесконечно велико и полное поперечное сечение рассеяния. Впрочем, этот вывод имеет формальный характер, так как при малых углах рассеяния формула Резерфорда (9.3) неприменима.

6. Приведем теперь формулу (9.3) к виду, доступному для экспериментальной проверки. Акты рассеяния α-частиц различными атомами *независимы*. Отсюда следует, что если n — число ядер (атомов) в единице объема, то число α-частиц, рассеиваемых объемом V в единицу времени в телесный угол $d\Omega$, определяется выражением

$$dN = VnI\,d\sigma = VnI\left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\vartheta/2)}. \qquad (9.4)$$

В таком виде формула Резерфорда и была подтверждена на опыте. В частности, на опыте было показано, что при постоянстве $d\Omega$ величина $dN\sin^4(\vartheta/2)$ постоянна, т. е. не зависит от угла рассеяния ϑ, как это и должно быть согласно формуле (9.4).

Подтверждение формулы Резерфорда на опыте может рассматриваться как *косвенное доказательство закона Кулона* на таких малых расстояниях, на какие могут сближаться центры α-частицы и взаимодействующего с ней ядра. Другим доказательством могут служить опыты Блэкетта (1897—1974) по рассеянию α-частиц в газах. Фотографировалось большое количество треков α-частиц в камере Вильсона, измерялись угловые отклонения их и подсчитывалось, как часто встречаются определенные углы рассеяния. Эти опыты также подтвердили формулу Резерфорда. Но главной целью их была проверка закона Кулона. Оказалось, что при расстояниях между центрами α-частицы и взаимодействующего ядра в случае воздуха от $3\cdot10^{-12}$ до $5\cdot10^{-10}$ см, а в случае аргона от $7\cdot10^{-12}$ до 10^{-9} см закон Кулона подтверждается экспериментально. Отсюда не следует, что этот закон справедлив на любых расстояниях между центрами взаимодействующих ядер. Опыты по упругому рассеянию легких ядер, ускоренных ускорителями, также на легких, но неподвижных ядрах показали, что наблюдаются резкие отступления от закона Кулона, когда указанное расстояние уменьшается до 10^{-12} см и меньше. На таких расстояниях проявляют свое действие *ядерные силы* притяжения, перекрывающие кулоновские силы отталкивания ядер.

7. Формулу (9.4) можно применить для измерения заряда ядра. Для этого надо измерить dN и I. После этого можно вычислить Z, так как все прочие величины в формуле (9.4) могут считаться известными. Основная трудность состоит в том, что величины dN и I очень сильно отличаются друг от друга. В первых опытах они измерялись на различных установках, т. е. в разных условиях, что вносило значительные ошибки. В опытах Чэдвика (1891—1974) этот недостаток был устранен. Рассеивающая фольга имела форму кольца AA' (рис. 19), радиоактивный препарат R (источник α-частиц) и флуоресцирующий экран S из ZnS устанавливались на оси кольца на одинаковых

расстояниях от него. Для подсчета сцинтилляций от α-частиц, рассеянных фольгой, отверстие кольца AA' закрывалось экраном, непрозрачным для α-частиц. Наоборот, для измерения I производился подсчет сцинтилляций, когда отверстие было свободно, а кольцо AA' закрыто. Так как в этом случае число сцинтилляций было очень велико, то для его уменьшения перед экраном S устанавливался вращающийся диск с узким вырезом. Зная ширину выреза и сосчитав число сцинтилляций, можно вычислить I. Чэдвик нашел для платины $Z = 77{,}4$, серебра $Z = 46{,}3$, меди $Z = 29{,}3$. Атомные или порядковые номера этих элементов в периодической системе Менделеева равны соответственно 78, 47, 29. Тем самым был подтвержден уже известный результат, впервые установленный Мозли (1887—1915), что заряд ядра Z совпадает с атомным номером элемента (см. § 48).

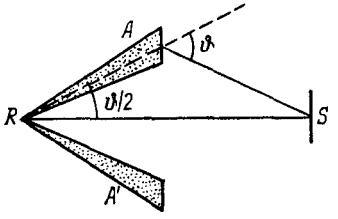


Рис. 19

8. Вернемся снова к модели атома, обоснованной опытами Резерфорда. Могут ли атомное ядро и окружающая его электронная оболочка образовать устойчивую систему, какой, несомненно, является атом? Если бы это было возможно, то эти частицы не могли бы находиться в покое. В противном случае получилась бы электростатическая система (практически) точечных зарядов, между которыми действуют кулоновы силы, а такая система, согласно теореме Ирншоу (см. т. III, § 9), неустойчива. Кулоновы силы меняются обратно пропорционально квадрату расстояния между взаимодействующими частицами. Но так же меняются гравитационные силы между телами планетной системы. Устойчивость планетной системы обеспечивается вращением планет вокруг Солнца. Поэтому Резерфорд естественно пришел к *планетарной модели атома*, в которой электроны вращаются вокруг ядра.

Однако, согласно классической электродинамике, при движении заряда меняется и электромагнитное поле, источником которого является заряд. В частности, *электрический заряд, движущийся ускоренно, излучает электромагнитные волны.* Вращающийся электрон имеет ускорение, а потому должен непрерывно излучать. Теряя энергию на излучение, электрон непрерывно приближался бы к ядру и в конце концов упал бы на него (см. задачу 4 к этому параграфу). Таким образом, и при наличии движения получается *неустойчивая* модель атома. Можно было бы предположить, что закон Кулона и прочие законы, определяющие электромагнитное поле в электродинамике, нарушаются в случае элементарных частиц и малых расстояний. Можно было бы учесть ядерные силы и ввести неизвестные

нам гипотетические силы, обеспечивающие устойчивость атома. Но и это не спасает положения. Каковы бы ни были силы, согласно общим принципам классической механики спектр излучения атома должен состоять из нескольких основных частот и соответствующих им обертонов. Опыт приводит к совсем иной закономерности, выражаемой *комбинационным принципом Ритца* (1878—1909) (см. § 11). Приходится констатировать, что классическая механика и электродинамика оказались не в состоянии объяснить *существование атомов* как устойчивых систем атомных ядер и электронов. Решение этой проблемы было получено только в рамках квантовой механики.

ЗАДАЧИ

1. На какое расстояние r при лобовом столкновении могут сближаться центры α-частицы с энергией $\mathscr{E} = 6$ МэВ и неподвижного ядра золота? Заряд ядра золота $Z = 79$.

Ответ. $r = 2Ze^2/\mathscr{E} = 3{,}8 \cdot 10^{-12}$ см.

2. Определить сечение $\Delta\sigma$ резерфордовского рассеяния α-частицы на атомном ядре на угол рассеяния, превышающий ϑ.

Ответ.

$$\Delta\sigma = 4\pi \left(\frac{Ze^2}{mv^2}\right)^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{\vartheta}{2}. \tag{9.5}$$

3. В опытах по рассеянию α-частиц применялась платиновая фольга толщиной $\delta = 8 \cdot 10^{-5}$ см. Пробег α-частицы от радия C′ в воздухе (при 15 °C и давлении 760 мм рт. ст.) оказался равным 6,96 см. Из графика, выражающего соотношение между пробегом и кинетической энергией $\mathscr{E}$ α-частиц, можно найти, что $\mathscr{E} \approx 5{,}9$ МэВ. Определить относительную долю α-частиц, рассеивавшихся на угол, превышающий $\vartheta = 90°$. Плотность платины $\rho = 21{,}5$ г/см^3, заряд ядра $Z = 78$, атомная масса $A = 195$.

Решение. Согласно формуле (9.5) поперечное сечение рассеяния в углы $\vartheta > \pi/2$ определяется выражением

$$\Delta\sigma = 2\pi (Ze^2/\mathscr{E})^2,$$

так как кинетическая энергия α-частицы $\mathscr{E} = mv^2/2$. Число рассеивающих ядер в фольге $N = S\delta n$, где S — полная площадь фольги, а n — число ядер в единице объема. На одно ядро приходится площадь $s = S/N = 1/\delta n$. В углы $\vartheta > \pi/2$ попадают α-частицы, рассеивающиеся только в результате единичных актов столкновения с ядрами. Такие столкновения *независимы*. Поэтому относительная доля частиц, рассеиваемых в такие углы, будет

$$\frac{\Delta\sigma}{s} = 2\pi \left(\frac{Ze^2}{\mathscr{E}}\right)^2 \delta n.$$

Подставляя сюда $n = \rho N_A/A$, где N_A — постоянная Авогадро, получим

$$\frac{\Delta\sigma}{s} = 2\pi \left(\frac{Ze^2}{\mathscr{E}}\right)^2 \frac{\rho}{A} \delta N_A = \frac{1}{8200}.$$

4. Через какой промежуток времени t электрон, вращающийся вокруг протона по окружности радиуса $a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ см, упал бы на ядро вследствие потерь энергии на излучение, если бы к нему были применимы классические механика и электродинамика?

Решение. Несмотря на наличие излучения, при приближенном вычислении ускорения электрона можно пользоваться формулой $|v| = v^2/a$, где

a — переменное расстояние электрона от ядра. При вращении по окружности $mv^2/a = e^2/a^2$, откуда

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

Полная энергия электрона

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

Потеря энергии на излучение в единицу времени

$$-\frac{d\mathscr{E}}{dt} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\dot{v}^2 = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{v^4}{a^2} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{m^2c^3a^4}.$$

Подставив сюда выражение для $\mathscr{E}$, получим

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{a}\right) = \frac{4}{3}\frac{e^4}{m^2c^3a^4},$$

откуда

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

Полагая здесь $a = 0$, находим искомое время падения:

$$t = m^2c^3a_0^3/4e^4 = 1{,}6 \cdot 10^{-11} \text{ с}.$$

§ 10. Определение заряда ядра из рассеяния рентгеновских лучей

1. В § 3 при рассмотрении рассеяния рентгеновских лучей на свободных электронах мы интересовались только изменением длины волны в зависимости от угла рассеяния. Для решения этого вопроса была достаточна простая квантовая теория, основанная только на законах сохранения энергии и импульса. Если же требуется определить интенсивность и поляризацию рассеянного излучения в различных направлениях, то необходимо уже пользоваться полной системой уравнений квантовых электродинамики и релятивистской механики. Именно так такая задача была решена О. Клейном (1894—1977) и Нишиной (1890—1951) в 1929 г. и более строго И. Е. Таммом в 1930 г. Рассмотрение этого вопроса далеко выходит за рамки настоящего руководства. Однако и простая классическая теория приводит к правильному результату в предельном случае, когда энергия падающего кванта $h\nu$ мала по сравнению с собственной энергией электрона m_ec^2 (или, что то же самое, когда длина волны λ велика по сравнению с комптоновской длиной λ_K для электрона). Такой случай представляет определенный интерес, так как для легких элементов он дает независимый метод определения заряда ядра Z. Рассмотрим этот вопрос при указанном условии, что $h\nu \ll m_ec^2$. Однако рентгеновские кванты будем предполагать все же настолько жесткими, что их энергия велика по сравнению с энергией связи электронов, так что электроны могут считаться свободными. Удовлетворить обоим условиям можно только для *легких элементов*.

2. Свободный электрон в монохроматическом электрическом поле $E = E_0 \cos \omega t$ получает ускорение

$$\ddot{x} = -(e/m) E = -(e/m) E_0 \cos \omega t$$

(если пренебречь действием магнитного поля). Согласно классической электродинамике такой электрон излучает, теряя энергию в виде рассеянного излучения. Энергия, рассеиваемая электроном в единицу времени, дается выражением

$$-\frac{d\mathscr{E}}{dt} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\ddot{x}^2 = \frac{2}{3}\frac{e^4}{m^2c^3}E_0^2 \cos^2 \omega t$$

(см. т. III, § 141). Среднее по времени значение этой величины равно

$$-\overline{\frac{d\mathscr{E}}{dt}} = \frac{1}{3}\frac{e^4}{m^2c^3}E_0^2.$$

Рассеянием на тяжелых атомных ядрах можно полностью пренебречь, так как в этом случае в знаменатель последней формулы войдет большая величина — масса заряженной частицы в квадрате.

Если падающая волна плоская, то плотность потока электромагнитной энергии численно равна вектору Пойнтинга

$$S = \frac{c}{4\pi} EH = \frac{c}{4\pi} E_0^2 \cos^2 \omega t.$$

Ее среднее значение по времени $\bar{S} = (c/8\pi) E_0^2$. Разделив среднюю рассеиваемую энергию на $\bar{S}$, получим *полное поперечное сечение рассеяния* на свободном электроне:

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3}\frac{e^4}{m_e^2c^4} = 0{,}6652448\,(33) \cdot 10^{-24}\ \text{см}^2. \qquad (10.1)$$

Эта формула была получена еще Томсоном на заре электронной теории. Величина σ_T называется *томсоновским поперечным сечением рассеяния для электрона*. Ее можно представить в виде

$$\sigma_T = \frac{8}{3}\pi r_e^2, \qquad (10.2)$$

где r_e — так называемый *классический радиус электрона*:

$$r_e = e^2/m_e c^2 = 2{,}8179380\,(70) \cdot 10^{-13}\ \text{см}. \qquad (10.3)$$

Согласно (10.1) интенсивность рассеяния в рентгеновской области спектра совсем не зависит от частоты падающего излучения. Напротив, в оптической области интенсивность света, рассеянного атомами и молекулами, а также любыми малыми неоднородностями среды, пропорциональна четвертой степени частоты (см. т. IV, § 98). Это различие связано с тем, что в рентгеновской области спектра ускорение электрона (а от него зависит рассеяние) определяется самим электрическим полем,

В оптической же области размеры атомов и молекул малы по сравнению с длиной световой волны. В пренебрежении резонансными эффектами здесь напряженностью электрического поля определяется дипольный момент частицы $p = \beta E$. Рассеяние же пропорционально квадрату его второй производной по времени, т. е. четвертой степени частоты ω. То же относится и к неоднородностям среды, если только их линейные размеры малы по сравнению с λ.

Точная формула Клейна — Нишины для полного сечения комптоновского рассеяния на неподвижном свободном электроне имеет вид

$$\frac{\sigma}{\sigma_T} = \frac{3}{4}\left\{\frac{1+\gamma}{\gamma^3}\left[\frac{2\gamma(1+\gamma)}{1+2\gamma} - \ln(1+2\gamma)\right] + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2\gamma}\ln(1+2\gamma) - \frac{1+3\gamma}{(1+2\gamma)^2}\right\}, \quad (10.4)$$

где $\gamma = h\nu/m_e c^2$ — отношение энергии падающего кванта к энергии покоя электрона. Формула эта хорошо согласуется с опытными данными. По сравнению с формулой Томсона (10.2) она дает монотонное убывание σ с возрастанием энергии падающего кванта. Это убывание иллюстрируется таблицей 1. Максимального значения σ достигает при $\gamma \to 0$. Оно равно σ_T.

Таблица 1

Поперечное сечение комптоновского рассеяния при различных энергиях первичных фотонов

γ	σ/σ_T	γ	σ/σ_T
0,05	0,913	5	0,191
0,1	0,84	10	0,123
0,2	0,737	20	0,0754
0,33	0,637	50	0,0376
0,5	0,563	100	0,0215
1	0,431	200	0,0122
2	0,314	500	0,00556
3	0,254	1000	0,00304

3. Перейдем теперь к рассеянию падающего пучка рентгеновского излучения всем атомом. В случае достаточно жесткого излучения электроны атомной оболочки будут рассеивать это излучение *независимо*, т. е. *некогерентно*. Тем более это будет справедливо для электронов различных атомов. Заметив это, рассмотрим параллельный пучок рентгеновских лучей с единичной площадью поперечного сечения, распространяющийся в направлении оси X. Между двумя поперечными сечениями этого пучка с координатами x и $x + dx$ находится $n\,dx$ атомов, где n — число атомов в единице объема. Если атом нейтрален,

то в нем содержится Z электронов. В единицу времени они рассеивают энергию $Z\sigma I$, а электроны всех $n\,dx$ атомов — энергию $Z\sigma In\,dx$, где I — интенсивность падающего пучка. Из-за такого рассеяния интенсивность пучка уменьшается на $I\varkappa\,dx$, где $\varkappa$ называется *коэффициентом рассеяния* и определяется выражением

$$\varkappa = \sigma n Z. \tag{10.5}$$

Ослабление пучка происходит не только из-за рассеяния, но и из-за *поглощения* рентгеновских лучей. Поглощение сопровождается выделением тепла внутри тела, так что оно принципиально может быть отделено от рассеяния. Сам коэффициент рассеяния $\varkappa$ пропорционален n, т. е. плотности ρ тела. Поэтому на опыте целесообразно измерять отношение $\varkappa/\rho$. Очевидно, $\rho = nAm_{\text{н}}$, где $m_{\text{н}}$ — масса атома водорода, A — относительная атомная масса рассеивающего вещества. Используя для σ томсоновское значение (10.1), нетрудно получить

$$\frac{\varkappa}{\rho} = \frac{\sigma_{\text{т}}}{m_{\text{н}}}\frac{Z}{A} \approx 0{,}40\,\frac{Z}{A}\ \text{см}^2/\text{г}. \tag{10.6}$$

Найденная на опыте величина $\varkappa/\rho$ оказалась для легких элементов не зависящей от длины волны и равной приблизительно 0,20 см^2/г. Используя это значение, из (10.6) получаем $Z/A \approx \approx 1/2$, т. е. у легких элементов (за исключением водорода) зарядовое число Z (численно совпадающее с порядковым номером элемента) равно приблизительно половине массового числа A. Это действительно приближенно оправдывается в начале периодической системы элементов. Физическая причина такой закономерности и отступлений от нее будет выяснена при изучении атомного ядра.

§ 11. Спектральные закономерности

1. Накаленные твердые тела испускают *сплошные спектры*. У газов (наряду со сплошной областью) наблюдаются *линейчатые* и *полосатые спектры*. Линейчатый спектр состоит из ряда закономерно расположенных более или менее узких спектральных линий. В полосатом спектре полосы кажутся сплошными при наблюдении в спектроскоп малой разрешающей силы. При применении спектрального аппарата высокой разрешающей силы они распадаются на множество тесно расположенных спектральных линий.

К началу 20-го века было выяснено, что *линейчатые спектры газов испускаются атомами и ионами, а полосатые — молекулами*. Поэтому их называют также *атомными* и *молекулярными спектрами*. Атомный спектр водорода удается наблюдать при электрическом разряде в вакуумной водородной трубке только тогда, когда большая часть молекул водорода диссоциировала на атомы. Но в парах иода полосы молекулярного спектра в

основном исчезают уже в процессе диссоциации молекул I_2 на атомы I.

Наличие многих спектральных линий атома указывает на сложность его внутренней структуры. Неудивительно, что богатейший материал, накопленный эмпирически при изучении спектров, послужил в 20-м веке основным фундаментом, на котором развилась теория строения атома.

Положение спектральной линии в спектре характеризуется *длиной волны* λ или *частотой* $\nu = c/\lambda$. Частота более удобна для выражения спектральных закономерностей. Но для ее вычисления надо знать скорость света c, а она была измерена с недостаточной точностью, во всяком случае до самого последнего времени. Длина же волны λ измеряется спектральным аппаратом с высокой точностью — до седьмого десятичного знака и выше. Поэтому вместо ν спектроскописты употребляют так называемое *спектроскопическое волновое число* $\bar{\nu}$. Это есть число волн, укладывающихся в вакууме на 1 см длины:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \text{ [1]}. \tag{11.1}$$

В спектроскопии частоту и спектроскопическое волновое число принято обозначать одной и той же буквой ν. Во избежание недоразумений мы этого делать не будем. Частоту будем обозначать через ν, а спектроскопическое волновое число — через $\bar{\nu}$, т. е. в последнем случае ставить над ν черточку. Впрочем, вместо $\bar{\nu}$ предпочтительнее пользоваться обозначением $1/\lambda$.

2. Основным законом спектроскопии, установленным эмпирически в 1908 г., является *комбинационный принцип Ритца*. Он состоит в том, что все многообразие спектральных линий рассматриваемого атома может быть получено путем попарных комбинаций гораздо меньшего числа величин, называемых *спектральными термами* или сокращенно просто *термами*. Частота (волновое число) каждой спектральной линии выражается разностью двух термов:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = T_{n_1} - T_{n_2}. \tag{11.2}$$

Термы принято считать существенно положительными и нумеровать их так, чтобы с возрастанием номера терма его ве-

[1]) В настоящее время приведенные соображения утратили свое значение. Методами нелинейной оптики удалось на опыте измерить частоту световых колебаний и притом с точностью, превышающей измерение длины волны в спектроскопии. Скорость же света в вакууме связана с частотой ν и длиной волны λ соотношением $c = \lambda\nu$. Поэтому в октябре 1983 г. Генеральная конференция по мерам и весам приняла новое определение метра. По этому определению скорость света в вакууме принимается равной

$$c = 2{,}99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с } \textit{точно}.$$

Метр же определяется через расстояние, проходимое светом в вакууме в течение одной секунды. Поэтому в принципе было бы безразлично, пользоваться ли в спектроскопии величиной $1/\lambda$ или величиной c/λ.

личина уменьшалась. В приведенной формуле, например, должно быть $n_1 < n_2$, $T_{n_1} > T_{n_2}$. Если фиксировать n_1 и придавать n_2 всевозможные возрастающие значения, начиная с $n_2 = n_1 + 1$, то получится система линий, называемая *спектральной серией*. Совокупность спектральных серий составляет *спектр* рассматриваемого элемента (атома).

Рассмотрим две спектральные линии одной и той же серии:

$$\tilde{\nu}_{12} = T_{n_1} - T_{n_2}, \quad \tilde{\nu}_{13} = T_{n_1} - T_{n_3},$$

предполагая, что $\tilde{\nu}_{12} > \tilde{\nu}_{13}$ (а следовательно, $n_2 > n_3$). Вычитая из первого равенства второе, получим

$$\tilde{\nu}_{12} - \tilde{\nu}_{13} = T_{n_3} - T_{n_2}.$$

Но это есть волновое число какой-то спектральной линии того же элемента, принадлежащей к серии с начальным термом T_n. Таким образом, из комбинационного принципа следует, что *разность частот (волновых чисел) двух спектральных линий одной и той же серии атома дает частоту (волновое число) спектральной линии какой-то другой серии того же атома*. Впрочем, такой линии может не оказаться в спектре, так как на комбинации термов друг с другом накладываются некоторые ограничения, называемые *правилами отбора*.

3. Аналитические выражения для термов подавляющего большинства элементов неизвестны. В лучшем случае они представляются приближенными эмпирическими или полуэмпирическими формулами. Для атомов щелочных металлов такие формулы будут приведены в § 34. Исключение составляет простейший атом — атом водорода, состоящий из одного протона и одного электрона. Для атома водорода терм с высокой степенью точности имеет вид

$$T_n = \frac{R_H}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots), \tag{11.3}$$

где R_H — постоянная, называемая *постоянной Ридберга* (1854—1919) для водорода. Ее численное значение равно

$$R_H = 109\,678{,}76(1)\ \text{см}^{-1}. \tag{11.4}$$

Такое же выражение, но с другим численным значением постоянной Ридберга справедливо для всех изотопов водорода и всех одноэлектронных ионов (см. § 27).

Из выражения (11.3) путем комбинаций получаются следующие спектральные серии:

Серия Лаймана:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, 4, \ldots \tag{11.5}$$

Эта серия была открыта Лайманом (1874—1954) в 1916 г. в ультрафиолетовой области спектра.

Серия Бальмера:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3,\ 4,\ 5,\ \ldots \qquad (11.6)$$

Четыре первые линии этой серии лежат в видимой области спектра и обозначаются через H_α, H_β, H_γ, H_δ, остальные — в области ультрафиолета. На этих четырех линиях Бальмером (1825—1898) в 1885 г. и была выявлена закономерность, выражаемая формулой (11.6). С этого началось систематическое исследование спектральных серий. Мы приводим схематическое изображение серии Бальмера (рис. 20). Таблица 2, в которой

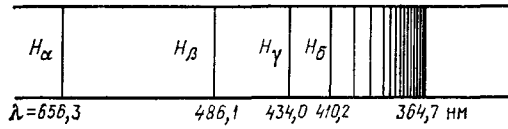


Рис. 20

приведены вычисленные и наблюденные значения длин волн для первых девяти линий серии Бальмера, показывает, с какой высокой точностью формула (11.6) согласуется с опытом. Длины

Таблица 2

Длины волн бальмеровской серии водорода

n	Обозначение	λ, нм		n	Обозначение	λ, нм	
		вычислено	наблюдено			вычислено	наблюдено
3	H_α	656,279	656,285	8	H_ζ	388,905	388,906
4	H_β	486,133	486,132	9	H_η	383,539	383,540
5	H_γ	434,047	434,046	10	H_ϑ	379,790	379,791
6	H_δ	410,174	410,173	11	H_ι	377,067	377,065
7	H_ε	397,008	397,007				

волн отнесены к воздуху, где они были экспериментально измерены. Поэтому вычисленные по формуле (11.6) длины волн были пересчитаны для воздуха.

Серия Пашена:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (n = 4,\ 5,\ 6). \qquad (11.7)$$

Эту серию предсказал Ритц в 1908 г. на основе комбинационного принципа. Все линии этой серии получаются путем комбинаций из линий серии Бальмера. Рассматриваемая серия в том же году была обнаружена Пашеном (1865—1947) в инфракрасной области спектра.

Серия Брэккета:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (n = 5, 6, 7, \ldots). \tag{11.8}$$

Серия Пфунда:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}}\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (n = 6, 7, 8, \ldots). \tag{11.9}$$

Эти серии лежат в далекой инфракрасной области спектра. Они были открыты в 1922 г. и 1924 г. соответственно. Конечно, серия Брэккета получается путем комбинаций из линий серии Пашена, а серия Пфунда (1879—1949) — из линий серии Брэккета.

Максимальная длина волны для серии Лаймана получается при $n = 2$. Она равна $\lambda = 4/3R_{\text{H}} = 121{,}56713$ нм. Соответствующая линия называется *резонансной линией водорода*. Максимальная частота (волновое число) получится по формулам (11.5)—(11.9) при $n = \infty$. Эта частота называется *границей серии*. Для серии Бальмера, например, граница серии равна

$$\tilde{\nu}_\infty = R_{\text{H}}/4 = 27\,419{,}69 \text{ см}^{-1} \quad \text{или} \quad \lambda_\infty = 4/R_{\text{H}} = 364{,}70142 \text{ нм}.$$

При приближении к границе серии спектральные линии сгущаются — разность длин волн между ними асимптотически стремится к нулю; стремятся к нулю и интенсивности линий. За границей серии спектр не обрывается, а становится сплошным. Эта закономерность проявляется в спектральных сериях не только водорода, но и других элементов. Здесь также существуют границы серий, за которыми следует сплошной спектр.

§ 12. Постулаты Бора

1. Законы классической физики, по существу, приспособлены для описания *непрерывных процессов*. Между тем резкость спектральных линий, испускаемых атомами химических элементов, указывает на то, что процессам внутри атомов свойственна известная *прерывность* или *дискретность*. Наряду с непрерывностью дискретность должна быть отражена в основных физических законах. Это ясно понял Нильс Бор (1885—1962), сформулировавший в 1913 г. два постулата.

1) *Атом (и всякая атомная система) может находиться не во всех состояниях, допускавмых классической механикой, а только в некоторых избранных (квантовых) состояниях, характеризующихся определенными прерывными, дискретными значениями энергии* $\mathscr{E}_1$, $\mathscr{E}_2$, $\mathscr{E}_3$, ... *В этих состояниях, вопреки классической электродинамике, атом не излучает. Поэтому они называются стационарными состояниями.*

Квантовая механика, пришедшая на смену теории Бора, автоматически приводит к стационарным состояниям с дискретными уровнями энергии. Правда, она допускает и стационарные

состояния с непрерывными уровнями энергии. Однако в последнем случае электроны и ядра не образуют связанную систему. По крайней мере некоторые из них движутся инфинитно. В атомах же и молекулах составляющие их частицы связаны, т. е. движутся финитно. В этих случаях энергетические уровни дискретны, как того и требует первый постулат Бора (см. § 13, пункт 3, а также § 22). Однако, как уже было упомянуто выше, постулат Бора в квантовой механике не является независимым утверждением. Он является следствием основных принципов квантовой механики.

Сам Бор первоначально принял, что движение электронов в стационарных состояниях атомов характеризуется теми же понятиями и величинами, что и движение частиц в классической механике. Иными словами, оно происходит по определенным траекториям и в каждый момент времени характеризуется определенными значениями координат и скоростей электронов. Такая точка зрения несовместима с основными принципами квантовой механики. Квантовая механика отвергает представление о траекториях, по которым якобы движутся электроны и другие микрочастицы (см. § 20). Поэтому мы, принимая первый постулат Бора, будем характеризовать стационарные состояния только значениями энергии, но не будем вводить никаких наглядных представлений о движении электронов в атомах.

2) *При переходе из стационарного состояния с большей энергией* $\mathscr{E}_{n_2}$ *в стационарное состояние с меньшей энергией* $\mathscr{E}_{n_1}$ *энергия атома изменяется на* $\mathscr{E}_{n_2} - \mathscr{E}_{n_1}$. *Если такое изменение происходит из-за излучения, то при этом испускается один фотон с энергией*

$$h\nu = \hbar\omega = \mathscr{E}_{n_2} - \mathscr{E}_{n_1}. \tag{12.1}$$

Такое же соотношение справедливо и для случая поглощения, когда падающий фотон переводит атом с низшего энергетического уровня на более высокий, а сам исчезает. Соотношение (12.1) называется *правилом частот Бора.*

2. Таким образом, атомная система переходит из одного стационарного состояния в другое *скачками.* Такие скачки называются *квантовыми.* Что происходит с системой во время скачка, т. е. между двумя последовательными стационарными состояниями, — на этот вопрос теория Бора не давала ответа. Некоторые ведущие физики считали подобные вопросы принципиально не имеющими смысла, так как (по их мнению) они не допускают экспериментальной проверки. Они выдвигали в качестве теоретико-познавательного принципа требование, чтобы наука не пыталась описывать явления природы способами, не допускающими экспериментальной проверки. Наука должна оперировать только тем, что принципиально доступно наблюдению. Но в такой общей формулировке это требование совер-

шенно бессодержательно, из него нельзя получить ничего нового. Оно получило бы содержание, если бы было указано, что́ *принципиально доступно наблюдению*, а что́ *принципиально недоступно*. Но никакого общего критерия для решения этого вопроса заранее указать нельзя. На этот вопрос может ответить *только теория*, а правильность последней контролируется опытом. Различные теории отличаются одна от другой, между прочим, тем, *как они решают поставленный вопрос*. Отказ теории Бора от ответа на вопрос, что происходит во время квантового скачка, указывает на ее недостаток, на ее неполноту. Однако если бы теория отказалась от рассмотрения конкретных явлений до решения этого вопроса, то она вне всяких сомнений оказалась бы *бесплодной*. Здесь дело обстоит так же, как с *законом* всемирного тяготения. Ньютон потому достиг успеха, что он сосредоточил внимание на выводе конкретных следствий из указанного закона, совершенно оставив в стороне вопрос о физической природе тяготения.

3. Возможны и *многофотонные процессы*, когда переход атома с одного уровня на другой сопровождается испусканием или поглощением не одного, а сразу нескольких фотонов. Но такие процессы *нелинейны*. Они могут происходить только в сильных полях, например в таких, которые возникают в гигантских импульсах лазерного излучения. Их мы рассматривать не будем.

Наконец, возможны и *безызлучательные переходы*, когда энергия выделяется или поглощается, например, не в виде света, а в виде тепла. Атом может совершить переход с одного уровня на другой не обязательно в результате излучения или поглощения фотона, а, скажем, в результате столкновения с другой частицей.

4. Правило частот Бора (12.1) объясняет комбинационный принцип Ритца. Из него для спектроскопического волнового числа $\bar{\nu} = \nu/c$ получается

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\mathscr{E}_{n_2}}{ch} - \frac{\mathscr{E}_{n_1}}{ch}. \tag{12.2}$$

Сравнивая это соотношение с (11.2), находим

$$T_n = -\mathscr{E}_n/ch. \tag{12.3}$$

Тем самым раскрывается физический смысл спектральных термов. Они определяются энергетическими уровнями атома.

Становится понятным и другой экспериментальный результат. Если в спектре излучения атомарного водорода наблюдается серия Лаймана, то наблюдаются и все прочие спектральные серии: Бальмера, Пашена и пр. Напротив, в спектре поглощения несветящегося атомарного водорода наблюдается только серия Лаймана, а все прочие серии не наблюдаются. Дело в том, что для появления в спектре излучения серии Лаймана необходима энергия, достаточная для удаления электрона

с самого низкого энергетического уровня. При этом могут возбуждаться и вышележащие энергетические уровни, т. е. удаляться электроны с них, так как для этого требуются меньшие энергии. В результате станут возможными переходы между всевозможными энергетическими уровнями, т. е. в спектре излучения появятся всевозможные спектральные серии. Иначе происходит со спектром поглощения. Если водород не излучает, то его атомы находятся в нормальном состоянии, т. е. на самом низком энергетическом уровне. На других уровнях атомов нет. Поэтому при поглощении света возможны только переходы с самого низкого энергетического уровня на более высокие. При таких переходах в спектре поглощения появится только серия Лаймана. Чтобы при поглощении возникли и другие серии, необходимо, чтобы уже до освещения были возбуждены и другие энергетические уровни. Но тогда появится и спектр испускания рассматриваемого газа. Линии поглощения таких серий могут наблюдаться только на фоне спектра испускания газа. Поэтому необходимо, чтобы последние были менее яркими, чем соответствующие линии освещающего излучения. Аналогично ведут себя и спектры других атомов.

5. Совокупность значений энергии стационарных состояний атома $\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3, \ldots$ образует *энергетический спектр атома*. По классической теории излучаемые частоты атома (в простейшем случае одномерного движения) также можно представить в виде ряда $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \ldots$, перенумеровав их одним индексом. В этом некоторые авторы видят какое-то противоречие между классической теорией и опытом. Действительно, говорят они, опыт приводит к комбинационному принципу Ритца. Согласно этому принципу и теории Бора каждая частота получается путем комбинации двух термов и должна нумероваться *двумя индексами*, например $\nu_{12}, \nu_{13}, \ldots$ Первый индекс указывает номер начального, второй — конечного термов. Поэтому частоты должны образовывать не одномерный ряд, а прямоугольную таблицу, или *матрицу*. Такое возражение является недоразумением. Мы указываем на него только потому, что оно действительно встречается и может быть воспринято читателем как действительное, а не фиктивное возражение. На самом деле, как хорошо известно из математики, элементы прямоугольной матрицы образуют либо конечное, либо счетное множество. Их всегда можно перенумеровать с помощью *одного индекса*, даже в том случае, когда число элементов в каждой строке и каждом столбце матрицы бесконечно велико.

§ 13. Спектр водорода

1. Определение значений энергии атома $\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3, \ldots$ в стационарных состояниях называется *квантованием*, точнее — *квантованием энергии* атома. Бор предложил правило кванто-

вания для водородного атома, приводящее к правильным результатам. Проблема квантования в общем виде была сформулирована в квантовой механике, и притом не только для водородного атома, но и для *любых* атомных систем (см. § 22). Она довольно сложна. Правило квантования Бора представляет только исторический интерес. Тем не менее полезно привести простое решение задачи о квантовании для атома водорода или водородоподобного атома, близко примыкающее к идеям Бора. В основе такого решения лежит аналогия с классической механикой и эмпирически установленное выражение для спектральных термов атома водорода.

Примем, что спектральные термы и соответствующие им уровни энергии атома водорода имеют *бальмеровский вид*:

$$T_n = Z^2R/n^2, \tag{13.1}$$

$$\mathscr{E}_n = -chT_n = -chZ^2R/n^2, \tag{13.2}$$

где R — *постоянная Ридберга*, а зарядовое число Z ядра введено ради удобства. Целое число n называется *главным квантовым числом*. С возрастанием n соседние уровни энергии атома сближаются, и при $n \to \infty$ расстояние между ними стремится к нулю. Дискретность энергетического спектра становится все менее и менее заметной. Поэтому можно ожидать, что в таком предельном случае квантовая система будет вести себя, как классическая. Это положение было выдвинуто Бором и названо им *принципом соответствия*.

Принцип соответствия позволяет выразить постоянную Ридберга R через фундаментальные постоянные, характеризующие атом. Для общности будем рассматривать *водородоподобный атом*. Так называется ион с зарядом ядра $+Ze$, вокруг которого вращается один электрон. При $Z = 1$ он переходит в обычный нейтральный атом водорода H, при $Z = 2$ — в однократно ионизованный атом гелия He^+, при $Z = 3$ — в дважды ионизованный атом лития Li^{++} и т. д. Разумеется, наше рассуждение будет предполагать справедливость выражения (13.2) и для водородоподобного атома. Одинакова ли постоянная Ридберга для различных водородоподобных атомов — это будет выяснено в дальнейшем.

2. Для простоты Бор принял, что электрон вращается вокруг ядра по окружности. Позднее Зоммерфельд (1868—1951) обобщил рассуждения Бора на случай эллиптических орбит. Однако с появлением квантовой механики это обобщение потеряло значение, и мы его рассматривать не будем. Ограничимся более простым случаем круговых орбит. По классическим представлениям частота излучаемого света равна частоте обращения электрона по круговой орбите. Для низких частот это безусловно верно, как показывает сравнение классической теории с опытом

в области радиодиапазона. К таким частотам и относятся приводимые ниже вычисления. Здесь частоты, вычисленные по квантовой и классической теориям, должны совпадать, как этого требует принцип соответствия. Ядро мы будем считать бесконечно тяжелым, а потому неподвижным. При вращении по окружности радиуса r с циклической частотой ω

$$m\omega^2 r = Ze^2/r^2, \tag{13.3}$$

откуда $\omega = Ze^2/(Lr)$, где $L = mr^2\omega$ — момент количества движения электрона. Полная энергия электрона слагается из кинетической и потенциальной и равна

$$\mathscr{E} = \frac{1}{2} mr^2\omega^2 - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r}.$$

Следовательно, по классической теории должно быть

$$\omega = -2\mathscr{E}/L. \tag{13.4}$$

С другой стороны, уровни энергии водородоподобного атома должны иметь бальмеровский вид (13.2). Отсюда следует, что при переходах атома с одного уровня на другой величина $\mathscr{E}_n n^2$ должна сохраняться: $\mathscr{E}_n n^2 = \text{const}$. Поэтому при больших квантовых числах n и малых их изменениях Δn должно выполняться соотношение

$$\frac{\Delta\mathscr{E}}{\mathscr{E}_n} + 2\frac{\Delta n}{n} = 0.$$

Отсюда с учетом правила частот Бора $\Delta\mathscr{E} = \hbar\omega$ получается

$$\omega = -\frac{2\mathscr{E}}{\hbar n}\Delta n, \tag{13.5}$$

причем у $\mathscr{E}$ мы опустили индекс n и считаем $\Delta n > 0$, чтобы не вводить отрицательных частот. Наименьшая частота соответствует переходу $\Delta n = 1$. Это — *основная частота*. Значениям $\Delta n = 2, 3, \ldots$ соответствуют ее *гармоники*, или *обертоны*. По принципу соответствия основная частота в формуле (13.5) должна совпадать с классической частотой (13.4). Это возможно только тогда, когда

$$L = n\hbar. \tag{13.6}$$

Значит, по теории Бора момент количества движения, по крайней мере при больших квантовых числах n, *квантуется*, т. е. может принимать только избранные значения (13.6).

Из формулы (13.3) теперь получаем

$$(mr^2\omega)^2 = Ze^2rm = (n\hbar)^2.$$

Отсюда

$$r = n^2\hbar^2/(Ze^2m), \tag{13.7}$$

а следовательно,

$$\mathscr{E}_n = -Ze^2/2r = -(Ze^2)^2 m/2\hbar^2 n^2. \qquad (13.8)$$

Сравнением этой формулы с (13.2) находим

$$R_\infty = \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} = 109\,737{,}309 \pm 0{,}12 \text{ см}^{-1}. \qquad (13.9)$$

Мы снабдили R индексом ∞, чтобы указать, что при получении формулы (13.9) масса ядра M считалась бесконечной, а само ядро неподвижным. В этом приближении постоянная Ридберга одинакова для всех водородоподобных атомов.

Теоретическое значение постоянной Ридберга (13.9), хотя и очень близко к экспериментальному значению для атомов водорода $R_\text{Н} = 109\,677{,}576$ см$^{-1}$, но при спектроскопической точности измерений их различие все же очень велико. Оно связано с тем, что при выводе формулы (13.9) не учитывалась конечность массы ядра M. Чтобы учесть это, надо массу электрона m заменить на приведенную массу $Mm/(M+m)$. Тогда получится

$$R = \frac{R_\infty}{1 + m/M}. \qquad (13.10)$$

В этом приближении постоянная Ридберга зависит от массы ядра, а потому ее значения для различных водородоподобных атомов отличаются друг от друга, хотя и очень мало. Для атома водорода формула (13.10) дает $R = 109\,677{,}6$ см$^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментом.

Формула (13.10) может служить для вычисления постоянной Ридберга R_∞ для бесконечно тяжелого ядра. Для этого достаточно воспользоваться спектроскопическим значением R, например, для водорода, а также значением m/M из масс-спектроскопических измерений.

3. Формула (13.8) получена для больших значений квантовых чисел n. Но она остается справедливой *при любых значениях* n, так как при ее выводе был постулирован бальмеровский вид термов (13.1), в котором на значения n не наложено никаких ограничений. Наша задача состояла лишь в том, чтобы на основе принципа соответствия получить теоретические формулы (13.9) и (13.10) для постоянных Ридберга R_∞ и R. Но эти постоянные, очевидно, не зависят от n, а потому их значения и можно было получить, проводя вычисления при больших n.

В спектроскопии спектральные термы и уровни энергии принято изображать горизонтальными линиями, а переходы между ними — стрелками. Стрелкам, направленным от высших уровней энергии к низшим, соответствуют линии излучения; стрелкам, проведенным в обратных направлениях, — линии поглощения. В качестве примера на рис. 21 таким путем изображен спектр водорода. Уровни энергии здесь нумеруются квантовым

числом n. За нуль принята энергия уровня с $n = \infty$. Этот уровень изображен верхней горизонтальной пунктирной прямой. Все энергетические уровни, расположенные ниже, дискретны. Им соответствуют отрицательные значения полной энергии атома. Выше пунктирной линии энергия не квантуется, т. е энергетический спектр непрерывен. Но при $\mathscr{E} < 0$ движение электрона финитно, а при $\mathscr{E} > 0$ — инфинитно. Это непосредственно следует из соответствующей теоремы классической механики (см. т. I, §§ 25, 57), поскольку при больших n ее можно применять. Соответствующая теорема может быть доказана и в последовательной квантовой механике (см. § 22), т. е. совершенно строго.

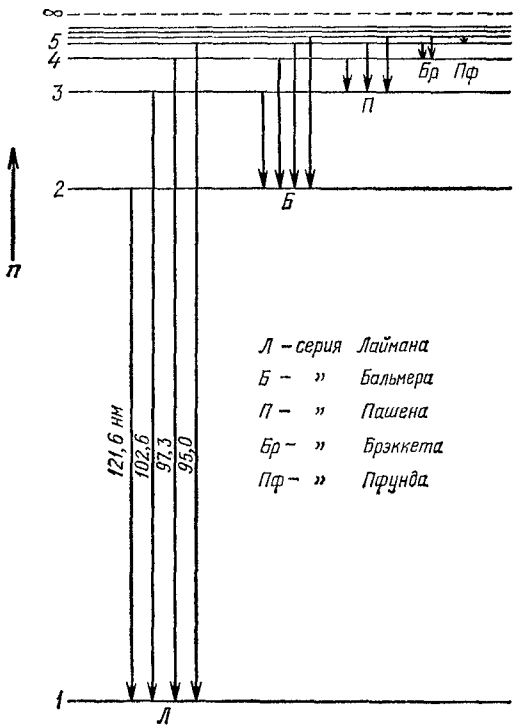


Рис. 21

Таким образом, *ядро и электрон образуют связанную систему — атом — только в случае дискретного энергетического спектра.* При непрерывном энергетическом спектре электрон может как угодно далеко удаляться от ядра. В этом случае пару частиц — ядро и электрон — можно лишь условно называть атомом. Если понимать под атомом только связанные состояния, то можно сказать, что уровни энергии атома всегда дискретны, как это и постулировал Бор.

Наличие несвязанных электронов делает, однако, возможными квантовые переходы между состояниями непрерывного энергетического спектра, а также между такими состояниями и состояниями дискретного спектра энергии. Это проявляется в виде сплошного спектра испускания или поглощения, накладывающегося на линейчатый спектр атома. Вот почему, в частности, спектр атома не обрывается на границе серии, а продолжается за нее в сторону более коротких волн, где он становится сплошным. Квантовые переходы из состояний непрерывного энергетического спектра, т. е. из состояний, в которых атом

ионизован, в состояния дискретного спектра сопровождаются рекомбинацией электронов с соответствующими положительными ионами. Излучение, возникающее при таких переходах, называется *рекомбинационным*.

Переход атома из нормального состояния на более высокий энергетический уровень дискретного спектра есть *возбуждение атома*. Переход же атома с одного из уровней дискретного спектра в область сплошного спектра превращает атом в несвязанную систему. Это есть процесс *ионизации атома*. Если вначале атом находился в нормальном состоянии, то, очевидно, минимальная энергия ионизации атома определяется выражением $\mathscr{E}_{\text{ион}} = \mathscr{E}_\infty - \mathscr{E}_1 = -\mathscr{E}_1$, т. е. для водородоподобного атома

$$\mathscr{E}_{\text{ион}} = (Ze^2)^2 m/2\hbar^2 = 2\pi c\hbar Z^2 R_\infty = chZ^2 R_\infty, \qquad (13.11)$$

или

$$\mathscr{E}_{\text{ион}} = 21{,}8 \cdot 10^{-12} Z^2 \text{ эрг} = 13{,}6\, Z^2 \text{ эВ}. \qquad (13.12)$$

4. До 1913 г., т. е. до появления теории Бора, водороду приписывались еще две серии:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}}\left(\frac{1}{1{,}5^2} - \frac{1}{\tilde{n}^2}\right), \qquad \tilde{n} = 2,\ 3,\ 4,\ \ldots, \qquad (13.13)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\tilde{n} + 1/2)^2}\right), \quad \tilde{n} = 2,\ 3,\ 4,\ \ldots \qquad (13.14)$$

Серия (13.13) была открыта Фаулером (1889—1944) в смеси H и He, а серия (13.14) наблюдалась Пикерингом в спектре планетарной туманности (ζ Кормы). Однако, согласно теории Бора, линии этих серий принадлежат не водороду H, а однократно ионизованному гелию He^+. Они содержатся в спектральных сериях последнего:

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_{\text{He}}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 4,\ 5,\ 6,\ \ldots, \qquad (13.13\text{а})$$

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_{\text{He}}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 5,\ 6,\ 7,\ \ldots, \qquad (13.14\text{а})$$

если пренебречь различием постоянных Ридберга для водорода и гелия. В действительности эти постоянные немного отличаются одна от другой, как видно из формулы

$$\frac{R_{\text{He}}}{R_{\text{H}}} = \frac{1 + m_e/M_{\text{H}}}{1 + m_e/M_{\text{He}}} = 1{,}00041. \qquad (13.15)$$

Если, однако, не учитывать различие между R_{He} и R_{H}, то в этом приближении линии серии (13.13) совпадут с линиями серии (13.13а) при четных n, а линии серии (13.14) — с линиями серии (13.14а) при нечетных n. И действительно, серии (13.13а) и (13.14а) получались экспериментально в чистом гелии. Конечно, нет никаких оснований делить единые серии (13.13а) и (13.14а)

на две половины, выделяя из них серии Фаулера (13.13) и Пикеринга (13.14). В действительности R_{He} немного больше R_H. Благодаря этому спектральные линии однократно ионизованного гелия He^+ оказываются немного смещенными в коротковолновую сторону спектра относительно соответствующих бальмеровских линий водорода. Такой эффект называется *изотопическим смещением спектральных линий.*

Разумеется, этот эффект существует и для других химических элементов и их ионов, хотя для многоэлектронных атомов его и нельзя трактовать столь же просто, как в случае атомов водородоподобных. Действительно, различные изотопы одного и того же химического элемента или иона отличаются только массами ядер. Но они имеют одинаковые заряды ядер, а потому и одинаковые электронные оболочки. Процессы же излучения света происходят как раз *в электронных оболочках.*

Говорить об изотопическом смещении линий гелия относительно линий водорода на первый взгляд кажется нелогичным, поскольку гелий не является изотопом водорода. Однако в эффекте смещения спектральных линий речь идет не об атомах гелия, а о его *однократно ионизованных* атомах. Последние же в рассматриваемом вопросе ведут себя как изотопы водорода. Так же обстоит дело и в случае других элементов.

Заметим, что изотопическое смещение спектральных линий обусловлено не только различием масс изотопов, но и *различием размеров их атомных ядер.* Забегая вперед, это нетрудно понять, если проблему квантования рассматривать на основе уравнения Шредингера (см. § 22). В самом деле, для различных изотопов кулоновские и ядерные силовые поля внутри ядра несколько отличаются друг от друга. Различны также размеры областей, занимаемых этими полями. Это ведет к небольшому различию волновых функций и соответствующих им собственных значений энергии. Влияние размеров ядра на изотопическое смещение спектральных линий особенно существенно для тяжелых ядер. Здесь изотопическое смещение, вызванное различием размеров ядер, того же порядка, что и изотопическое смещение, вызванное различием их масс.

5. Известно, что наряду с обычным водородом существуют два изотопа его, называемые *дейтерием* и *тритием.* Ядро атома обычного водорода состоит всего из одного протона. Такой водород называется *протием.* Ядро атома дейтерия называется *дейтроном*, а ядро атома трития — *тритоном.* Дейтрон состоит из протона и нейтрона, тритон — из протона и двух нейтронов. Эти ядра тяжелее ядра протия соответственно в 2 и 3 раза. Атом дейтерия обозначается через D или ^2H, а атом трития — через T или ^3H. Дейтерий — стабильный изотоп, а тритий — радиоактивный. Тритий образуется искусственно при бомбардировке ускоренными дейтронами литиевой или бериллиевой ми-

шеней. В ничтожных количествах он образуется также в атмосфере под действием космических лучей. В природных соединениях воды на каждые 6800 атомов протия приходится в среднем один атом дейтерия. Благодаря относительно большой разности масс D и H различие их физических свойств выражено значительно сильнее, чем для других изотопов. Так, плотность тяжелой воды D_2O примерно на 10 % больше плотности обыкновенной воды H_2O, а температура плавления (при нормальном атмосферном давлении) составляет 3,8 °C. Но изотопическое смещение спектральных линий для D и H невелико. Действительно, например,

$$\frac{R_D}{R_H} = \frac{1 + m_e/M_H}{1 + m_e/M_D} = 1{,}000272.$$

Отсюда следует, что для изотопического сдвига частот или длин волн дейтерия относительно водорода получается

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{R_D - R_H}{R_H} = m_e\left(\frac{1}{M_H} - \frac{1}{M_D}\right) = 0{,}000272.$$

Так, бальмеровская линия D_α дейтерия смещена относительно соответствующей линии H_α водорода в коротковолновую сторону спектра всего на $|\Delta\lambda| = 0{,}179$ нм.

6. Расчеты, приведенные выше, обоснованы только при больших квантовых числах n. Однако Бор первоначально принял, что электроны в стационарных состояниях движутся по определенным орбитам, как частицы в классической механике. С этой точки зрения и при малых n должна быть справедлива не только формула (13.8) для энергии стационарного состояния, но и формула (13.7), определяющая радиус орбиты электрона. Квантовая механика от орбит отказалась. Однако формула (13.7) сохраняет смысл и в квантовой механике. Она по порядку величины определяет размеры атома в соответствующих стационарных состояниях. Точный смысл этого выражения будет указан в § 27. Сейчас же заметим, что радиус орбиты электрона в нормальном состоянии атома обычного водорода (т. е. при $n = 1$) называется *боровским радиусом* и обозначается через $r_Б$. Согласно (13.7) он равен

$$r_Б = \hbar^2/me^2 = 0{,}52917 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \qquad (13.16)$$

По порядку эта величина совпадает с размерами атомов, к которым ранее приводила кинетическая теория вещества. Напряженность электрического поля ядра на первой боровской орбите атома водорода

$$E = e/r_Б^2 = 17{,}2 \cdot 10^6 \text{ СГСЭ} = 51{,}5 \cdot 10^8 \text{ В/см}.$$

Вообще, величина $E \sim 10^8$ В/см является характерным масштабом для напряженностей внутриатомных электрических полей.

Во внешних полях с напряженностью такого порядка атомы быстро ионизуются.

Легко видеть, что скорость движения электрона по стационарной круговой орбите определяется выражением

$$v = (Z/n)\,\alpha c, \tag{13.17}$$

где α — безразмерная постоянная:

$$\alpha = e^2/\hbar c = 1/137{,}03604\,(11) \approx 1/137, \tag{13.18}$$

называемая *постоянной тонкой структуры*. Для движения по первой боровской орбите атома водорода

$$v = \alpha c = c/137 = 0{,}00730c. \tag{13.19}$$

Если постоянную α ввести в формулу (13.8), то получится

$$\mathscr{E}_n = -(Z^2/2n^2)\,\alpha^2 mc^2, \tag{13.20}$$

т. е. $\mathscr{E}_n$ выразится через собственную энергию электрона mc^2.

ЗАДАЧИ

1. Найти границы спектральной области, в пределах которой расположены линии серии Бальмера атомарного водорода.

Ответ. $\lambda_{Б\,\infty} \leqslant \lambda < \lambda_{Бк}$, где $\lambda_{Б\,\infty} = 4/R_H = 364{,}705$ нм $\lambda_{Бк} = 36/(5R_H) = 656{,}468$ нм (красная линия).

2. Используя данные, полученные при решении предыдущей задачи, определить длины волн коротковолновых границ водородных серий Лаймана и Пашена.

Ответ. Для серии Лаймана $\lambda_{Л\,\infty} = \lambda_{Б\,\infty}/4 = 91{,}1762$ нм. Для серии Пашена $\lambda_{Паш\,\infty} = {}^9/_4\lambda_{Б\,\infty} = 820{,}586$ нм.

3. Вычислить энергию, которую надо сообщить атому водорода, чтобы его серия Бальмера содержала только одну спектральную линию.

Ответ. $\mathscr{E}_1 \leqslant \mathscr{E} \leqslant \mathscr{E}_2$, где $\mathscr{E}_1 = {}^8/_9\,hcR_H = 12{,}09$ эВ, $\mathscr{E}_2 = {}^{15}/_{16}hcR_H = 12{,}75$ эВ.

4. Какие спектральные линии появятся в спектре атомарного водорода при облучении его ультрафиолетовым светом с длиной волны 100 нм?

Ответ. $\lambda_1 = 4/3R_H = 121{,}5682$ нм, $\lambda_2 = 9/8R_H = 102{,}57317$ нм, $\lambda_3 = 36/5R_H = 656{,}46828$ нм.

5. Будет ли атом водорода поглощать излучение с волновым числом $1/\lambda = 3R$?

Ответ. Такое поглощение происходит и сопровождается ионизацией атома.

6. Первоначально неподвижный атом водорода испустил фотон с частотой, соответствующей головной линии серии Лаймана. Определить относительное изменение частоты фотона $\Delta\nu/\nu_0$ из-за отдачи. Какую скорость v приобрел атом после излучения фотона?

Ответ.

$$\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = \frac{h\nu_0}{2m_{ат}c^2} = \frac{3}{16}\,\frac{m_e}{m_{ат}}\,\alpha^2 = 5{,}44 \cdot 10^{-9};$$

$$v = \frac{3}{8}\,\frac{m_e}{m_{ат}}\,\alpha^2 c = 326 \text{ см/с},$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры.

7. Найти потенциалы ионизации ионов He^+ и Li^{++}.

Ответ. $V_{He} = 4V_H = 54$ В; $V_{Li} = 9V_H = 122$ В.

8. Найти длину волны резонансной линии He^+.

Ответ. $\lambda = 30{,}375$ нм.

9. Определить наименьшую энергию, которую надо сообщить в основном состоянии трижды ионизованному атому бериллия, чтобы возбудить полный спектр этого атома.

Ответ. $\mathscr{E}_{Be} = hcZ^2R_H = 217{,}5747$ эВ.

10. Фотон головной серии Лаймана иона гелия He^+ поглощается водородным атомом в основном состоянии и ионизует его. Определить кинетическую энергию $\mathscr{E}_{кин}$, которую получит электрон при такой ионизации.

Ответ. $\mathscr{E}_{кин} = 2\mathscr{E}_{H,\ ион} = 27{,}2$ эВ, где $\mathscr{E}_{H,\ ион}$ — энергия ионизации атома водорода.

11. Оценить по теории Бора число спектральных линий, которые можно получить в различных сериях спектра испускания атомарного водорода в газоразрядной трубке при давлении $P = 5$ мм рт. ст. и температуре $T = 300$ К.

Решение. Водородные серии Лаймана, Бальмера, Пашена и т. д. излучаются изолированными атомами, т. е. практически тогда, когда диаметр боровской орбиты $2r = 2n^2r_Б$ не превосходит среднего расстояния между атомами $l = (kT/P)^{1/3}$. Пользуясь этим, максимально допустимый номер орбиты n можно оценить по формуле $n \approx \sqrt{l/(2r_Б)}$. Максимально возможное число линий, которые можно наблюдать в трубке при давлении и температуре, указанных в условии задачи, будет равно:

в серии Лаймана $n - 1 \approx 12$,

в серии Бальмера $n - 2 \approx 11$,

в серии Пашена $n - 3 \approx 10$.

12. В спектрах некоторых звезд наблюдается $m \sim 40$ линий водородной серии Бальмера. При каком наименьшем числе N штрихов дифракционной решетки можно разрешить эти линии в спектре первого порядка?

Ответ. $N \approx m^3/8 = 8000$ штрихов.

13. Вблизи спектральной линии водорода $\lambda_1 = 486{,}1320$ нм Юри (1893—1981) в 1932 г. обнаружил близкую линию $\lambda_2 = 485{,}9975$ нм. Предполагая, что эта линия обусловлена небольшой примесью к обычному водороду его изотопа, определить относительную атомную массу m_x/m_H этого изотопа.

Решение. Из формулы (13.10) нетрудно получить

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \approx \frac{1 - m_e/m_H}{1 - m_e/m_x},$$

где m_x — атомная масса неизвестного изотопа. Отсюда

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda} \approx \frac{m_e}{m_x} - \frac{m_e}{m_H},$$

если пренебречь величиной m_e/m_x по сравнению с единицей. (В пределах точности расчета под λ можно понимать любое из значений λ_1, λ_2.) Следовательно,

$$\frac{m_e}{m_x} = \frac{m_e}{m_H} - \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda}.$$

Так как $m_e/m_H = 1/1835$, то отсюда получаем $m_e/m_x = 1/3727$. Следовательно, $m_x/m_H \approx 2$. Линия λ_2 принадлежит дейтерию.

14. Определить разности длин волн бальмеровской серии водорода и дейтерия в видимой области спектра.

Ответ. $\lambda_{H_\alpha} - \lambda_{D_\alpha} = 0{,}179$ нм $\quad \lambda_{H_\beta} - \lambda_{D_\beta} = 0{,}132$ нм. $\quad \lambda_{H_\gamma} - \lambda_{D_\gamma} = 0{,}118$ нм, $\lambda_{H_\delta} - \lambda_{D_\delta} = 0{,}116$ нм.

15. Определить разрешающую способность R (не путать с постоянной Ридберга) спектрального аппарата, необходимую для наблюдения изотопического смещения спектральных линий дейтерия относительно линий водорода. Какова должна быть ширина b основания призмы из тяжелого флинта с дисперсией $dn/d\lambda = 1000$ см$^{-1}$ (в диапазоне красного света) в призменном спектрографе, если его применять для обнаружения изотопического смещения головной (длинноволновой) линии серии Бальмера?

Ответ.

$$R > 2\frac{m_H}{m_e} \approx 3700; \quad b > \frac{R}{dn/d\lambda} \approx 3{,}7 \text{ см}.$$

16. Серия Лаймана наблюдается в смеси атомарных водорода и трития. Определить разрешающую способность R спектрального прибора, достаточную для разрешения изотопической структуры спектральных линий этой серии. Как меняется требуемая разрешающая способность при переходе к другим сериям (Бальмера, Пашена) той же смеси? Можно ли разрешить изотопическую структуру спектральных линий рассматриваемой смеси в видимой области спектра с помощью стеклянной призмы с основанием $b = 1$ см и дисперсией показателя преломления $dn/d\lambda = 1000$ см$^{-1}$? Каково должно быть эффективное число отражений $N_{эфф}$ и порядок m наблюдаемого спектра, чтобы разрешить и исследовать ту же структуру с помощью интерферометра Фабри — Перо?

Ответ. Разрешающая способность должна быть не меньше $^3/_2 m_p/m_e \approx \approx 2800$. Она одинакова для всех линий спектральных серий смеси. Разрешающая способность призмы $b\,dn/d\lambda = 1000$, т. е. недостаточна для разрешения.

$$m < {}^3/_2 m_p/m_e < N_{эфф} m.$$

17. Зная постоянные Ридберга для водорода и гелия ($R_{He} = = 109\,722{,}267$ см$^{-1}$), а также R_∞, вычислить отношение m_{He}/m_H массы атома гелия к массе атома водорода.

Ответ.

$$m_{He}/m_H \approx \frac{R_\infty - R_H}{R_\infty - R_{He}} = 3{,}971.$$

18. Удельный заряд электрона e/m можно вычислить спектроскопически. Произвести это вычисление, пользуясь спектроскопическими данными

$$R_H = 109\,677{,}576 \text{ см}^{-1}, \quad R_D = 109\,707{,}419 \text{ см}^{-1},$$

молярными массами атомарных водорода и дейтерия

$$\mathcal{M}_H = 1{,}008142 \text{ г/моль}, \quad \mathcal{M}_D = 2{,}014755 \text{ г/моль}$$

и постоянной Фарадея

$$F = N_A e = 2{,}89366 \cdot 10^{14} \text{ СГСЭ/моль} = 9632{,}19 \text{ СГСМ/моль}.$$

Решение. Постоянные Ридберга для водорода и дейтерия:

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + m_e/M_H}, \quad R_D = \frac{R_\infty}{1 + m_e/M_D},$$

где M_H и M_D — массы ядер водорода и дейтерия. Отсюда получаем

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{R_D - R_H}\left(\frac{R_H}{M_H} - \frac{R_D}{M_D}\right).$$

Умножая обе части этого соотношения на e и принимая во внимание, что $(M_H + m_e)N_A = \mathcal{M}_H$, $(M_D + m_e)N_A = \mathcal{M}_D$ (здесь m_e, M_H и M_D — в граммах),

$N_A e = F$, найдем

$$\frac{e}{m_e} = \frac{F}{R_D - R_H}\left(\frac{R_H}{\mathscr{M}_H - N_A m_e} - \frac{R_D}{\mathscr{M}_D - N_A m_e}\right).$$

Так как масса электрона мала по сравнению с массой атома, то нет необходимости вычислять величину $N_A m_e$ с высокой точностью. Достаточно принять

$$N_A m_e = 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-28} = 5{,}49 \cdot 10^{-4} \text{ г/моль};$$

получаем

$$\mathscr{M}_H - N_A m_e = 1{,}007593 \text{ г/моль}; \quad \mathscr{M}_D - N_A m_e = 2{,}014206 \text{ г/моль}.$$

Подставляя эти значения в предыдущую формулу, находим

$$e/m_e = 5{,}2732 \cdot 10^{17} \text{ СГСЭ/г} = 1{,}7590 \cdot 10^{7} \text{ СГСМ/г}.$$

Точность этих вычислений теряется при определении разности $R_D - R_H$. Поэтому сами величины R_H и R_D надо знать с исключительно высокой точностью. Существенно, что постоянная Ридберга R_∞ в вычисления не входит.

19. Позитроний (химический символ Ps) представляет собой связанную систему из электрона и позитрона, вращающихся вокруг центра масс этой системы. Позитроний образуется при столкновении медленных позитронов с атомами вещества и захвате позитроном атомного электрона. Это — нестабильная система, так как электрон и позитрон очень быстро аннигилируют в два (за время $\sim 10^{-10}$ с) или три (за время $\sim 10^{-7}$ с) гамма-кванта. Найти уровни энергии, энергию ионизации и длину волны резонансной линии для позитрония.

Ответ.

$$\mathscr{E}_{Ps} = -(hc/2n^2)\, R_\infty; \quad \mathscr{E}_{ион} = (hc/2)\, R_\infty = 6{,}80 \text{ эВ}, \ \lambda_{рез} = 243 \text{ нм}.$$

20. При торможении в веществе отрицательно заряженных элементарных частиц (мюонов μ^-, π^--мезонов, K^--мезонов и пр.) они могут захватываться кулоновским полем ядра, замещая электроны электронной оболочки. Наибольшее значение имеет захват отрицательных мюонов. Практически может замещаться лишь один электрон. Получающиеся в результате такой замены системы называются *мезоатомами*. Масса мюона $m_\mu = 207 m_e$. Вычислить по теории Бора радиус первой круговой орбиты (K-орбиты) мюона в мезоатоме. Рассчитать энергетические уровни мезоатома. Какое излучение будет наблюдаться при переходе на K-орбиту мюона с более высоких орбит? Почему исследование такого излучения применяется для выяснения структуры тяжелых атомных ядер вблизи их поверхностей? Массой мюона по сравнению с массой ядра пренебречь.

Решение. Электронная оболочка атома практически не оказывает влияния на движение мюона в мезоатоме, так как последний находится либо очень близко от ядра, либо внутри ядра. Поэтому из-за сферической симметрии электронного облака создаваемое им электрическое поле в месте нахождения мюона может считаться равным нулю. Если орбита мюона проходит вне ядра, то для радиуса K-орбиты мюона получается

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 e^2 m_\mu Z} = \frac{0{,}0026}{Z} \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

что примерно в 200 раз меньше соответствующего значения r_1 для водородоподобного атома с тем же значением зарядового числа Z. В том же предположении для уровней энергии получаем

$$\mathscr{E}_n = -hcR_\infty Z^2 m_\mu / m_e = -2820 Z^2 \text{ эВ}.$$

Отсюда видно, что излучение, возникающее при переходе мюона на K-орбиту с более высоких орбит, будет расположено в рентгеновской области

спектра, а при больших Z — в области γ-лучей. При больших Z K-орбита мюона проходит внутри ядра атома. В этом случае приведенные выше формулы становятся неприменимыми. Результаты сильно зависят от распределения электрического заряда в ядре, с чем и связана возможность использования мезоатомов для изучения структуры атомного ядра.

§ 14. Экспериментальное подтверждение постулатов Бора

1. Результаты, изложенные в предыдущем параграфе, являются убедительным экспериментальным подтверждением постулатов Бора. Постулаты Бора лежат в основе физических представлений, которыми руководствовались при создании и совершенствовании оптических квантовых генераторов (лазеров) (см. т. IV, гл. XI), открывших принципиально новые пути не только в физике, но и в технике и других отраслях науки. То обстоятельство, что эти приборы работают в соответствии с предсказаниями теории, свидетельствует о правильности последней, а следовательно, и о правильности самих постулатов Бора.

В этом параграфе приводятся другие экспериментальные факты, подтверждающие постулаты Бора. Сюда относятся прежде всего опыты Джеймса Франка (1882—1964) и Густава Герца (1887—1975), начатые незадолго до появления теории Бора. Первоначальная цель их состояла в измерении *потенциалов ионизации атомов*. Но эти опыты принесли экспериментальное подтверждение постулатов Бора, т. е. решили более важную задачу. В опытах Франка и Герца через исследуемый газ проходили ускоренные электроны. При столкновении с атомами газа последние могли переходить в *возбужденные состояния*, каждое из которых характеризуется определенным значением энергии. Если энергетические уровни атома дискретны, как утверждает первый постулат Бора, то кинетическая энергия электронов должна быть не меньше некоторой минимальной величины, чтобы они начали возбуждать атомы газа. Такой метод возбуждения атомов особенно пригоден для инертных газов и паров металлов, так как атомы этих веществ не обладают электронным сродством, т. е. не проявляют склонности к захвату электронов и образованию отрицательных ионов. Франк и Герц в своих первых опытах пользовались парами ртути. Разумеется, ртутный пар должен быть сравнительно плотным, чтобы электроны сталкивались с атомами достаточно часто. Опыты производились при различных плотностях ртутного пара. С этой целью лампа, в которую было введено несколько капель ртути, помещалась в печь, температуру которой можно было менять и поддерживать постоянной во время опыта.

2. Схема опыта Франка и Герца приведена на рис. 22. Ускоряющая разность потенциалов V приложена между накаливаемым катодом K и сеткой S. Выйдя из K, электроны, пройдя че-

рез пары ртути, направляются к сетке S. Если их кинетическая энергия еще достаточно велика, то после прохождения через сетку они могут преодолеть небольшой задерживающий потенциал V_1 порядка 0,5 В и попасть на собирающий электрод (коллектор) P. В противном случае они не смогут преодолеть задерживающий потенциал V_1 и на коллектор не попадут.

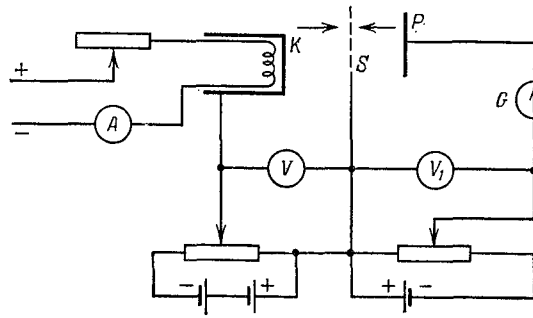


Рис. 22

Электронный ток I на коллектор измеряется гальванометром. Амперметр A служит для контроля постоянства тока накала. Стеклянный баллон, в который заключены накаливаемый катод, сетка и коллектор, на рис. 22 не изображен.

Если бы в сосуде поддерживался вакуум, то примерная зависимость термоэлектронного тока I от ускоряющего напряжения V представлялась бы кривой, приведенной на рис. 23. Из-за

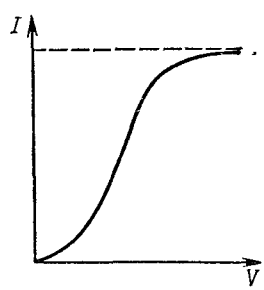


Рис. 23

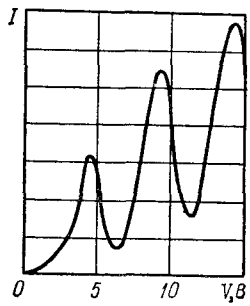


Рис. 24

пространственного заряда эта кривая в самом начальном участке следовала бы закону трех вторых. При больших напряжениях получался бы ток насыщения, не зависящий от V (см. т. III, § 101). Опыт показал, что при наличии в сосуде ртутных паров или других газов кривая $I = I(V)$ имеет качественно совсем другой вид. На ней появляются резко выраженные максимумы и минимумы тока. Для ртути (рис. 24) расстояния между двумя

соседними максимумами или минимумами равны 4,9 В. Такие максимумы и минимумы свидетельствуют о дискретном характере энергетических уровней атома, причем для атома ртути ближайший энергетический уровень лежит выше нормального (наинизшего) уровня примерно на 4,9 эВ.

3. Действительно, столкновения электрона с атомами ртути могут быть *упругими* и *неупругими*. При упругих столкновениях внутреннее состояние атома ртути не меняется, а потому кинетическая энергия электрона не тратится на его возбуждение. Она может переходить только в кинетическую энергию атома как целого. Но с этим процессом можно совсем не считаться, так как масса атома ртути почти в 400 тысяч раз превышает массу электрона. При столкновении с атомом электрон отражается от него, как от неподвижной стенки, меняя только направление своего движения. При этом можно не учитывать теплового движения самого атома, так как средняя энергия такого движения $^3/_2kT$ очень мала по сравнению с энергией, приобретаемой электроном при ускорении в электрическом поле. Пока кинетическая энергия электрона меньше $\mathscr{E}_1 \approx 4{,}9$ эВ, он не может переводить атом ртути в возбужденное состояние — все столкновения будут упругими. Понятно, что среди множества упругих столкновений электрона с атомами ртути имеются не только столкновения, в которых электрон теряет направление первоначального движения, но и столкновения, при которых это направление почти восстанавливается. Если электрон был в состоянии преодолеть задерживающий потенциал до столкновений, то он сможет сделать то же самое и после нескольких упругих столкновений при условии, что направление его движения стало прежним. Поэтому, пока столкновения упругие, электронный ток I растет с ростом напряжения V.

Положение меняется, когда энергия электрона достигает значения $\mathscr{E}_1 = 4{,}9$ эВ или больше. Тогда электрон сможет затратить свою кинетическую энергию или часть ее *на возбуждение атома ртути*. В этом случае столкновения называются *неупругими*. Если при этом оставшейся кинетической энергии электрона окажется недостаточно, чтобы преодолеть задерживающий потенциал V_1, то электрон на коллектор P не попадет, и с ростом напряжения V электронный ток I начнет убывать. При достижении энергии $\mathscr{E}_1$ ток I не падает скачкообразно до нуля, так как не все скорости электронов одинаковы, хотя бы потому, что при вылете из нити получается тепловой разброс скоростей. Кроме того, для преодоления задерживающего поля имеет значение не полная скорость электрона, а только ее *продольная составляющая*, т. е. составляющая вдоль поля; поперечная составляющая роли не играет. А эта составляющая меняется при упругих столкновениях — сохраняется только полная скорость. Все это ведет к сглаживанию кривой $I = I(V)$. Этим же объ-

ясняется, почему максимумы на кривой тока получаются не точно при энергии $\mathscr{E}_1$, достаточной для возбуждения атома, а при энергии несколько меньшей.

При дальнейшем возрастании ускоряющего напряжения электрон, оставшийся после упругого столкновения в ускоряющем поле, может вторично набрать энергию, достаточную для возбуждения первого энергетического уровня атома $\mathscr{E}_1$. Если он снова претерпит неупругое столкновение и потеряет энергию, то при достаточно высоком потенциале V он может в третий раз ускориться до энергии, необходимой для возбуждения того же первого энергетического уровня атома, и т. д. В результате таких многократных возбуждений уровня $\mathscr{E}_1$ на кривой $I = I(V)$ и появляются максимумы вблизи значений энергии $\mathscr{E}_1$, $2\mathscr{E}_1$, $3\mathscr{E}_1$ и т. д. Наличие *контактной разности потенциалов* между катодом и сеткой искажает показания вольтметра V, смещая всю кривую $I = I(V)$ вправо или влево. Однако контактная разность потенциалов исключается, если величину $\mathscr{E}_1$ определять по расстоянию между соседними максимумами тока $I = I(V)$, которое от нее не зависит.

4. Неупругое столкновение с возбуждением первого возбужденного уровня $\mathscr{E}_1$ может и не произойти. Электрон может продолжать увеличивать свою энергию в электрическом поле, пока она не достигнет значения, достаточного для возбуждения второго энергетического уровня $\mathscr{E}_2$, третьего уровня $\mathscr{E}_3$ и т. д. Ускоряющие напряжения, соответствующие этим уровням энергии, называются *потенциалами возбуждения* или *критическими потенциалами*. Таким образом, в принципе на кривой $I = I(V)$ вблизи критических потенциалов могут появиться новые максимумы. Однако в плотных газах этого фактически не происходит. Так было и в первых опытах Франка и Герца (при температуре, например, 210 °С давление ртутных паров составляет 24 мм рт. ст.). Дело в том, что для накопления нужной энергии электрон без неупругих столкновений должен пройти в ускоряющем электрическом поле расстояние, большое по сравнению с длиной свободного пробега между двумя последовательными неупругими столкновениями. Это условие в случае плотных газов не выполняется. Возбуждение высших энергетических уровней $\mathscr{E}_2$, $\mathscr{E}_3$, ... возможно при более низком давлении газа и более совершенной аппаратуре (см. пункт 6).

5. Однако, незначительно изменив схему рис. 22, можно приспособить ее для измерения *потенциалов ионизации атомов. Потенциал ионизации — это наименьшее ускоряющее напряжение, при котором атомы начинают ионизоваться и образовываются положительные ионы.* Понятно, что для возможности ионизации электроны должны быть ускорены до энергии, не меньшей *энергии ионизации атома*. В случае ртути для этого температура печи должна быть невысокой, чтобы давление ртутных паров

составляло примерно 0,5 мм рт. ст. Схема рис. 22 сохраняется. Только теперь положительный полюс вольтметра V_1 надо соединить с отрицательным, а не с положительным полюсом вольтметра V. Тогда всегда потенциал коллектора будет примерно на 0,5 В ниже потенциала катода, каково бы ни было значение ускоряющего сеточного напряжения. Благодаря этому электроны, испускаемые катодом, не смогут попадать на коллектор. Ток через гальванометр G не пойдет, пока нет положительных ионов, т. е. пока ускоряющий сеточный потенциал ниже потенциала ионизации. Как только ускоряющее сеточное напряжение достигнет потенциала ионизации, начнут образовываться положительные ионы — через гальванометр пойдет ток. Показание вольтметра V в этот момент и даст потенциал ионизации ртути. Конечно, в это показание должна быть введена поправка на контактную разность потенциалов между катодом и сеткой, которая находится из предыдущих измерений первого потенциала возбуждения ртути.

6. Чтобы повысить разрешающую способность прибора и наблюдать максимумы, соответствующие высшим энергетическим уровням ртути, можно воспользоваться прежней схемой, изображенной на рис. 22, но вместо одной взять *две сетки*, между которыми накладывается *слабое ускоряющее напряжение* порядка 0,1 В. Основное ускоряющее напряжение создается между катодом и первой сеткой, а тормозящее напряжение — между второй сеткой и коллектором. Этим достигается то преимущество, что создается большое пространство между сетками, *почти свободное от поля*. В таком пространстве электроны, ускоренные до потенциала возбуждения или выше, главным образом и претерпевают неупругие столкновения. Напротив, расстояние между катодом и ускоряющей сеткой должно быть невелико, чтобы между ними было относительно мало столкновений. С этим и связано повышение разрешающей способности прибора. Понятно, что давление газа в трубке должно быть невысоким (для ртутных паров порядка 5—6 мм рт. ст.). Таким путем у атома ртути обнаруживается второй потенциал возбуждения $V = 6{,}7$ В. Третий потенциал возбуждения $V = 10{,}4$ В является уже ионизационным.

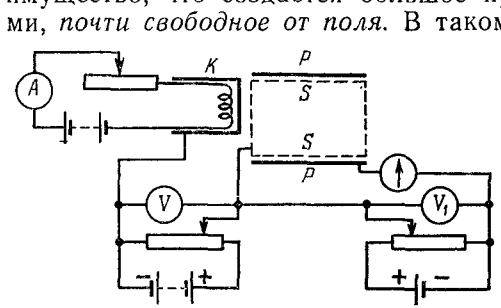


Рис. 25

Более совершенный и чувствительный метод измерения критических потенциалов был разработан Герцем. В этом методе электроны, вылетевшие из катода K (рис. 25) и ускоренные потенциалом V, попадают в свободное от

поля пространство, ограниченное цилиндрической сеткой, изображенной на рис. 25 пунктиром (меридиональный разрез). Там происходят их столкновения с атомами газа. При упругих столкновениях электроны, не теряя энергии, отклоняются и могут вылетать через боковую поверхность сетки в слабое задерживающее поле, создаваемое потенциалом $V_1 \approx 0{,}1$ В, наложенным между сеткой и окружающим ее собирающим электродом P (коллектором). Энергия электронов достаточна, чтобы преодолеть V_1 и попасть на P. Если же при увеличении ускоряющего напряжения V появятся неупругие столкновения, то после столкновения энергия электрона может оказаться недостаточной, чтобы преодолеть задерживающее поле и попасть на коллектор P. Ток на коллектор P измеряется гальванометром G Измерения производятся при двух близких значениях задерживающего потенциала: $V_1 = 0$ и, например, $V_1 = 0{,}1$ В.

Пока столкновения упругие, показания гальванометра в обоих случаях практически одинаковы. Если же ускоряющее напряжение V достигает значения одного из критических потенциалов, то появляются неупругие столкновения, и во втором случае (т. е. при $V_1 = 0{,}1$ В) ток в гальванометре G резко падает. Разность показаний гальванометра при $V_1 = 0$ и $V_1 = 0{,}1$ В может служить мерой для числа электронов, вылетевших из сетки с энергией меньше 0,1 эВ, т. е. для числа электронов, испытавших неупругие столкновения в окрестности рассматриваемого критического потенциала. Так как электроны сталкиваются с атомами там, где электрического поля нет, то после столкновения они не могут вновь набрать энергию, достаточную для возбуждения атома. По этой причине на кривой $I = I(V)$ уже не появятся равноотстоящие максимумы, соответствующие одному и тому же критическому потенциалу. Кратного повторения таких максимумов, как было раньше, не произойдет. Непосредственное исключение контактной разности потенциалов оказется невозможным. Однако контактную разность потенциалов можно найти и затем учесть ее влияние, если известно значение хотя бы одного критического потенциала. Можно также воспользоваться смесью двух газов, для одного из которых критические потенциалы известны.

7. Опыты Франка и Герца подтверждают также и второй постулат Бора, т. е. правило частот. Оказывается, что при ускоряющем напряжении меньше первого критического потенциала $\approx 4{,}9$ В пары ртути не светятся. В этом случае нет возбужденных атомов ртути, а следовательно, и их переходов в невозбужденное состояние. При повышении ускоряющего напряжения примерно до 4,9 В появляются первые возбужденные атомы При переходах их в нормальное состояние должно появиться свечение. И действительно, в этом случае наблюдается свечение, состоящее из одной резонансной ультрафиолетовой линии $\lambda = 253{,}7$ нм.

Конечно, для наблюдения этого свечения стеклянный баллон, в котором находятся пары ртути и остальная аппаратура, не годится, так как стекло непрозрачно для ультрафиолетовых лучей. Не годится и стеклянная оптика для исследования спектрального состава излучения. Подходящими материалами могут быть кварц или флюорит, прозрачные соответственно приблизительно до 180 и 120 нм.

По длине волны линии $\lambda = 253{,}7$ нм можно вычислить и первый критический потенциал ртути, и притом значительно точнее, чем по максимумам на кривой $I = I(V)$, получаемой в опытах Франка и Герца. Для этой цели можно воспользоваться

формулой

$$\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1 = eV = h\nu = hc/\lambda.$$

Подстановка в нее численных значений дает

$$\lambda = \frac{1240}{V\,(\text{В})}\ \text{нм}. \qquad (14.1)$$

Полагая в этой формуле $\lambda = 253{,}7$ нм, найдем $V = 4{,}887$ В, что хорошо согласуется со значением 4,9 В, полученным в опытах Франка и Герца.

При более совершенной методике эксперимента у атомов ртути обнаруживается второй критический потенциал $V = 6{,}7$ В. При этом при переходе в основное состояние появляется излучение с длиной волны $\lambda = 184{,}9$ нм. Этой спектральной линии по формуле (14.1) соответствует $V = 6{,}705$ В, что также находится в превосходном согласии с опытом. Третий критический потенциал ртути 10,4 В является уже ионизационным. Следовательно, при $V > 10{,}4$ В должны происходить переходы из несвязанных состояний на все нижележащие энергетические уровни. И действительно, опыт показал, что при этом возбуждается полный атомный спектр ртути.

8. Для возбуждения и наблюдения свечения газа ударами электронов установку лучше несколько изменить, так как теперь ускоряющее поле уже не требуется. Принципиальная схема, пригодная для наблюдения свечения, приведена на рис. 26. Ускоряющее напряжение V создается между подогреваемым катодом K и окружающей его цилиндрической сеткой S. В свою очередь сетка S окружена цилиндрическим анодом A. Зазор между катодом K и сеткой S должен быть небольшим, чтобы в нем происходило мало столкновений. Напротив, пространство между сеткой S и анодом A должно быть относительно большим, чтобы почти все столкновения происходили именно в этом пространстве. Это пространство должно быть свободно от поля, для чего анод и сетка соединяются между собой. Таким образом, как и в установке Герца (рис. 25), ускоряющий промежуток отделен от пространства, где электроны сталкиваются с атомами газа и возбуждают их.

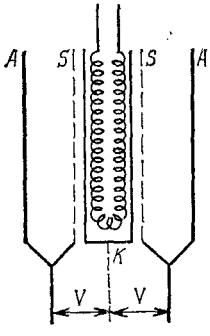


Рис. 26

Допустим, например, что лампа заполнена парами натрия. Опыт показывает, что пары натрия не светятся, если ускоряющее напряжение V меньше 2,1 В. При напряжении 2,1 В начинает возбуждаться только желтая D-линия натрия $\lambda = 589{,}6$ нм. Значит, она является резонансной линией, а $V = 2{,}1$ В — резонансным потенциалом. Его величину можно уточнить, подставив

значение λ в формулу (14.1). Это дает $V = 2{,}103$ В. При дальнейшем увеличении ускоряющего напряжения появляются остальные линии спектра испускания натрия.

§ 15. Резонансное свечение и люминесценция

1. В добавление к предыдущему параграфу рассмотрим опыты Вуда (1868—1955) по возбуждению свечения в газах, начатые в 1904—1905 гг. В эвакуированный стеклянный баллон Вуд помещал кусочек металлического натрия. После нагревания баллон наполнялся парами этого металла. Конденсорная линза концентрировала на парах натрия свет от горелки, в пламя которой вводилась поваренная соль. Такой источник света обильно испускал две желтые линии D_1 и D_2 натрия с длинами волн $\lambda_{D_1} = 589{,}6$ нм и $\lambda_{D_2} = 589{,}0$ нм. На пути падающего пучка пары натрия начинали светиться ярким желтым светом, распространявшимся во все стороны, а не только в направлении падающего света. Спектроскопическое исследование показало, что свечение состоит из тех же двух желтых линий натрия D_1 и D_2. Оказалось также, что линии D_1 и D_2 сильно поглощаются парами натрия. С повышением температуры, а следовательно, и плотности паров поглощение увеличивается. Глубина проникновения падающего света в пар уменьшается. Вследствие этого продольные размеры светящейся области сокращаются. При достаточной плотности паров свечение сосредоточивается в тонком поверхностном слое в месте вхождения падающего пучка света. При этом обе линии D_1 и D_2 расширяются и в конце концов сливаются.

Аналогичное явление Вуд наблюдал и в парах ртути. Возбуждающим светом служило ультрафиолетовое излучение ртути с длиной волны $\lambda = 253{,}7$ нм. Конечно, во избежание сильного поглощения сосуд, содержащий ртутные пары, в этом случае должен быть изготовлен из кварца, а источником света может служить, например, ртутная кварцевая лампа. Оказалось, что ртутные пары сильно поглощают свет именно с длиной волны $\lambda = 253{,}7$ нм, а затем переизлучают его во все стороны с той же длиной волны. Явление удалось наблюдать, освещая ртутные пары и второй линией ртути $\lambda = 185{,}0$ нм, хотя в этом случае наблюдение значительно труднее, так как указанная линия поглощается гораздо сильнее. Впоследствии удалось распространить наблюдения и на другие элементы. Не вызывает сомнения, что описанное явление существует во всех веществах, хотя его воспроизведение практически осложняется сильным поглощением и необходимостью иметь подходящий источник света.

2. В то время, когда Вуд наблюдал описанные явления, их, конечно, истолковывали классически. Атому свойственны определенные собственные частоты, с которыми он и излучает

спектральные линии. При освещении атома монохроматическим светом определенной частоты в нем возбуждаются вынужденные колебания, и атом начинает переизлучать свет с той же частотой. Этот эффект должен быть выражен особенно сильно, когда частота внешнего излучения совпадает с одной из собственных частот атома, т. е. при резонансе. Поэтому явление получило название *резонансного излучения* или *свечения*.

Конечно, приходящий в колебание атом может не только переизлучать полученную энергию, но, например, передавать ее без излучения окружающим атомам. Эта часть энергии в конце концов выделяется в виде тепла. Такой эффект проявится в ослаблении или тушении резонансного свечения. Он будет выражен тем сильнее, чем сильнее взаимодействие между атомами рассматриваемого газа. В частности, это произойдет при увеличении плотности газа или при добавлении к нему атомов постороннего вещества. Так, в парах ртути при давлении 0,001 мм рт. ст. резонансное свечение хорошо выражено. Но при добавлении водорода под давлением 0,2 мм рт. ст. интенсивность свечения убывает вдвое, а при дальнейшем добавлении водорода ослабевает еще значительнее. Аналогично действует добавление и других газов.

3. Приведенное классическое толкование резонансного излучения на первый взгляд представляется весьма убедительным и единственно возможным. При критическом рассмотрении это оказывается не совсем так. Действительно, резонансное излучение не есть обособленное явление, а представляет частный случай более общего явления — *излучения спектральных линий*. В основе обоих этих явлений должен лежать *один и тот же* механизм. Происхождение спектральных линий и спектральных серий классическая физика объяснить не могла. Это удалось сделать только квантовой теории. Естественно думать, что и резонансное излучение должно иметь также квантовое истолкование. Последнее действительно существует и заключается в следующем.

Квант падающего света $h\nu$ должен возбудить атом, т. е. перевести его с нормального энергетического уровня $\mathscr{E}_1$ на вышележащий уровень. Пусть $\mathscr{E}_2$ — ближайший уровень, лежащий выше $\mathscr{E}_1$. Если $h\nu < \mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1$, то энергии светового кванта $h\nu$ недостаточно, чтобы перевести атом на уровень $\mathscr{E}_2$. В этом случае возбуждение атома световым квантом невозможно. Для возбуждения уровня $\mathscr{E}_2$ необходимо, чтобы $\mathscr{E}_2 \leqslant \mathscr{E}_1 + h\nu$. Максимальное возбуждение будет происходить при условии $\mathscr{E}_2 = \mathscr{E}_1 + h\nu$, когда вся энергия кванта $h\nu$ расходуется на возбуждение уровня $\mathscr{E}_2$. Через короткое время атом с уровня $\mathscr{E}_2$ возвращается на ближайший нижележащий уровень, т. е. $\mathscr{E}_1$. При этом излучается световой квант $h\nu' = \mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1$. Таким образом, $\nu' = \nu$, т. е. частоты возбуждающего и переизлучаемого

света одинаковы. В этом и состоит резонансное излучение, если его рассматривать с квантовой точки зрения.

То обстоятельство, что в парах натрия наблюдается излучение не одиночной линии, а двух близких линий D_1 и D_2, объясняется тем, что второй возбужденный уровень $\mathscr{E}_2$ атома натрия в действительности состоит из двух близко расположенных уровней.

С квантовой точки зрения, как и с классической, понятно и явление *тушения свечения* при увеличении концентрации газа. Действительно, атом, находящийся на возбужденном уровне $\mathscr{E}_2$, может передать свою энергию без излучения окружающим атомам. Этот эффект усиливается с увеличением плотности газа или при добавлении к нему посторонних примесей.

Изложенное представляет только основную схему явления, но не охватывает всех его сторон. В частности, мы оставили в стороне все вопросы, связанные с уширением энергетических уровней и спектральных линий. Но это не входит в нашу задачу.

4. Постулаты Бора составляют основу для понимания явлений *люминесценции*, которые до этого оставались совершенно непонятными. Ответим сначала на вопрос, что такое люминесценция?

Все тела испускают электромагнитные волны, интенсивность и степень поляризации которых в различных участках спектра определяются температурой тела и его поглощательной способностью в соответствии с законом Кирхгофа (1824—1887). Такое излучение называется *температурным* или *равновесным*. Помимо температурного излучения, многие тела в результате различных внешних возбудителей дают избыточное излучение, не определяющееся температурой тела. Таково, например, свечение экрана в телевизоре, свечение газа в газоразрядной трубке при прохождении через него электрического тока, свечение сахара при раскалывании, свечение некоторых живых организмов (светлячков), свечение гниющего дерева и т. д. Все это — примеры *холодного свечения*. Такое *избыточное над температурным излучение называется люминесценцией, если его длительность после прекращения внешнего воздействия (послесвечение) значительно превышает период световых колебаний.*

Первая часть этого определения и самый термин «люминесценция» были введены Е Видеманом (1826—1899). Вторая часть — критерий длительности — был введен С. И. Вавиловым, чтобы отличить люминесценцию от более кратковременных явлений вторичного излучения — отражения и рассеяния света, тормозного излучения заряженных частиц, излучения Вавилова — Черенкова и пр. Конечно, этот критерий не определен вполне жестко и может служить только для *общей ориентировки*. В ряде случаев он не позволяет провести резкую грань между люминесценцией и нелюминесценцией. Раньше явления люминесценции делили на *флуоресценцию* и *фосфоресценцию*. Под флуоресценцией понимали излучение, прекращающееся мгновенно после прекращения действия вызывающего его внешнего возбудителя. Если же свечение продолжается некоторое время и после удаления возбудителя, то его называли фосфоресценцией. В свете более поздних исследований было выяснено, что никакой принципиальной разницы между флуоресценцией и фосфоресценцией нет. Различие между ними чисто количественное — по времени длительности послесвечения. Поэтому указанное деление потеряло смысл Термин «флуоресценция» применяется и сейчас, но только для того, чтобы качественно подчеркнуть кратковременность свечения. Например, длительность резонансного свечения разреженных газов, как показали специальные измерения, порядка $10^{-8} — 10^{-9}$ с.

К приведенному определению люминесценции следует добавить некоторые замечания. Поскольку температура — *макроскопическое понятие*, разделять полное излучение на температурное и люминесценцию имеет смысл не для отдельных молекул и атомов, а *только для их совокупностей* — тел, имеющих определенную температуру. Если состояние тела столь неравновесно, что говорить об его температуре не приходится, то в этом случае нельзя говорить и о температурном излучении, и о люминесценции. Так будет и при свечении отдельных атомов и молекул. По этой причине для свечения газов, исследованного Вудом, мы предпочли нейтральный термин «резонансное излучение» вместо часто употребляемого термина «резонансная флуоресценция». Действительно, такое свечение наблюдается и в разреженных газах. Термин же «резонансная флуоресценция» оправдан, когда речь идет о свечении сравнительно плотных газов.

Вещества, в которых возбуждается люминесценция, называются *люминофорами*. По методу возбуждения свечения различают:

1) *фотолюминесценцию* — люминесценцию, возникающую при освещении люминофора видимым или ультрафиолетовым светом;

2) *рентгенолюминесценцию* — свечение люминофора при облучении его рентгеновскими или γ-лучами;

3) *катодолюминесценцию* — свечение люминофора при бомбардировке его электронами (катодными лучами);

4) *радиолюминесценцию* — свечение под действием ядерных излучений: α-частиц, β-частиц, γ-лучей, протонов и т. д.;

5) *электролюминесценцию* — свечение люминофора, например газонаполненной вакуумной трубки, в электрическом поле;

6) *хемилюминесценцию* — свечение тел при химических реакциях;

7) *триболюминесценцию* — свечение, возникающее при растирании, раздавливании или раскалывании некоторых кристаллов (например, сахара);

8) *кандолюминесценцию* — свечение (но не температурное), возникающее при помещении некоторых веществ в пламя, например в пламя газовой горелки.

5. Оставляем в стороне вопрос о полноте и обоснованности этого списка. Вопросам люминесценции, и даже ее отдельным видам, посвящена обширная специальная литература, и мы не можем входить в их обсуждение. Существенно только отметить *квантовый характер люминесценции*. Как и всякое излучение, *люминесценция возникает в результате квантовых переходов* излучающей системы с каких-то возбужденных энергетических уровней на уровни более низкие. С этой точки зрения становится понятным один из характерных признаков люминесценции — *длительность свечения*, — ибо многие тела могут находиться в возбужденных состояниях длительное время. Характер люминесценции определяется структурой энергетического спектра тела, средним временем его пребывания в возбужденных состояниях, правилами отбора при поглощении и излучении света и т. д.

Для фотолюминесценции Стоксом (1819—1903) в 1852 г. было установлено правило, согласно которому *длина волны λ' света люминесценции больше длины волны λ возбуждающего света*. Это правило указывает на квантовый характер фотолюминесценции. Действительно, если квант возбуждающего света переводит систему с нормального уровня $\mathscr{E}_1$ на возбужденный уровень $\mathscr{E}_2$, то $\mathscr{E}_2 \leqslant \mathscr{E}_1 + h\nu$. При обратном возвращении системы на прежний уровень $\mathscr{E}_1$ частота излучаемого света будет $\nu' = (\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1)/h$, а потому $\nu' \leqslant \nu$. Система может вернуться с уровня $\mathscr{E}_2$ не на прежний уровень $\mathscr{E}_1$, но на уровень, лежащий несколько выше. Тогда тем более $\nu' < \nu$.

Однако правило Стокса допускает исключения. Допустим, что световой квант переводит систему с какого-то возбужденного уровня $\mathscr{E}'_1$ на вышележащий уровень $\mathscr{E}'_2$. Тогда, конечно, $\mathscr{E}'_2 \leqslant \mathscr{E}'_1 + h\nu$. Но так как $\mathscr{E}'_1 > \mathscr{E}_1$, то может случиться, что $\mathscr{E}'_2 > \mathscr{E}_1 + h\nu$. В этом случае при возвращении системы на невозмущенный уровень $\mathscr{E}_1$ будет испускаться квант с частотой $\nu' > \nu$.

§ 16. Принципиальные недостатки теории Бора

Теория Бора — важный этап в понимании внутриатомных явлений. Классическая физика, созданная при изучении макроскопических явлений, столкнулась с принципиальными трудностями, когда ее стали применять к атомам, молекулам и вообще к явлениям микромира. Теория Бора подготовила почву для уяснения того важнейшего факта, что *для понимания явлений микромира классических понятий и классических законов недостаточно*. В области микромира нужны *принципиально новые понятия и законы*. Здесь первенствующая роль должна принадлежать кванту действия, открытому Планком. Теория Бора послужила мощным стимулом для постановки многих экспериментальных исследований, принесших важные результаты. Даже в тех случаях (а таких случаев было большинство), когда теория была не в состоянии дать количественного объяснения многих явлений, два постулата Бора служили руководящей нитью при классификации и качественной интерпретации этих явлений. На их основе, например, был классифицирован громадный эмпирический материал атомной и молекулярной спектроскопии.

Но двух постулатов Бора, конечно, недостаточно для построения полной теории. Они должны быть дополнены прежде всего *правилами квантования*, с помощью которых могут быть вычислены уровни энергии атома. Бор предложил правило квантования круговых орбит электронов в одноэлектронных атомах. Оно выражается формулой (13.6). При получении этой формулы Бор, как он сам признается, исходил из требования подогнать теоретическую формулу для уровней энергии под эмпирически установленную формулу Бальмера для спектральных термов водорода. Несколько позже Зоммерфельд обобщил правило квантования Бора на случай движения электрона по эллиптическим орбитам. Но и после этого правило квантования относилось только к атому с одним электроном. Не удалось распространить правила квантования на многоэлектронные атомы, даже на простейший после водорода атом гелия, состоящий из ядра и двух электронов. От теории, конечно, нельзя требовать, чтобы она давала аналитическое решение задачи трех тел. Такое решение может оказаться невозможным. Но теория должна указать *принципиальный метод* численного решения с точностью, достаточной для сравнения с экспериментом [1]). Этого теория

[1]) Именно так обстоит дело в небесной механике. Аналитическое решение задачи трех тел получить не удалось. Но в небесной механике разработаны эффективные приближенные методы численного решения задачи, дающие необходимую точность. Правда, Зундман в 1912 г. нашел аналитическое решение в виде рядов. Но для получения численных результатов эти ряды не-

Бора дать не могла. Она тем более не могла дать принципиального решения и более сложного вопроса — образования молекул, даже простейшей молекулы водорода, состоящей из двух протонов и двух электронов.

Теория Бора, даже в простейшем случае одноэлектронных атомов, позволяла вычислять только частоты спектральных линий, но не их интенсивности и поляризацию. Правда, для нахождения интенсивностей и поляризации она пользовалась *принципом соответствия*. Но принцип соответствия мог быть оправдан только при больших квантовых числах, где вычисления могли быть произведены классически. Теория Бора распространяла результат и на малые квантовые числа, для чего не было никаких оснований. Таким образом, в конце концов интенсивность и поляризация определялись классически.

Но основной принципиальный недостаток теории Бора — в ее *непоследовательности*. Она принимала существование только стационарных состояний атома или, как говорил сам Бор, стационарных орбит электронов. Это совершенно непонятно с точки зрения классической механики. В то же время к движению электронов в стационарных состояниях она применяла законы классической механики, хотя и считала неприменимой классическую электродинамику (поскольку нет излучения). По шуточному замечанию Г. Брэгга (1862—1942), в теории Бора по понедельникам, средам и пятницам надо применять классические законы, а по вторникам, четвергам и субботам — квантовые. Два постулата Бора, если не пользоваться представлениями об орбитах электронов в атомах, как это делалось нами выше, *проверены экспериментально* и потому должны считаться *правильными*. Но сама теория Бора в целом является только промежуточным этапом на пути к более совершенной и последовательной теории. Это лучше других понимал сам Бор, которому принадлежит главная заслуга в осмысливании принципиальных положений квантовой механики, пришедшей на смену теории Бора.

Планк ввел представление о квантовом характере процессов излучения и поглощения света. Эйнштейн распространил квантование света и на его распространение в пространстве, введя представление о фотонах. А теория теплоемкостей Эйнштейна прямо указывала на то, что введенная Планком постоянная h проявляется не только в световых явлениях, но и в процессах, происходящих в веществе. Дальнейший шаг сделал Бор. Успех

пригодны, так как они сходятся очень медленно. Например, чтобы с помощью рядов Зундмана достигнуть той же точности, которую дают современные астрономические ежегодники, надо просуммировать примерно $10^{8\,000\,000}$ членов. Это далеко выходит за пределы возможностей современных и будущих самых больших электронных счетных машин.

теории Бора при вычислении постоянной Ридберга и размеров атома выявил значение постоянной Планка как *универсальной фундаментальной величины* для описания всех видов материи, а не только для описания корпускулярно-волнового дуализма света. И действительно, постоянная Планка, имеющая размерность действия (т. е. размерность произведения импульса на координату или энергии на время), пронизывает содержание всей новейшей (квантовой) физики.

ГЛАВА III

ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА

§ 17. Гипотеза де Бройля

1. Создание последовательной теории для описания явлений атомных и субатомных масштабов было начато и вчерне завершено в 1925—1926 гг. Такая теория получила название *квантовой механики*. Сначала возникло то направление в квантовой механике, которое получило название *матричной механики*. Ее основные идеи были заложены в основополагающей работе Гейзенберга (1901—1976) «О квантовомеханическом истолковании кинематических и механических соотношений». Систематическое построение матричной механики было дано Борном (1882—1970) и Иорданом (1902—1980), к которым в дальнейшем присоединился и сам Гейзенберг. К этому направлению примыкает и та форма квантовой механики, которая практически одновременно и независимо была разработана Дираком. Немного позже в работах Шредингера (1887—1961) появилось другое направление, названное *волновой механикой*. Вскоре было выяснено, что эти два направления, отличаясь по форме, тождественны по своему физическому содержанию.

В общем курсе нецелесообразно говорить о весьма абстрактной матричной механике. Ограничимся только изложением, далеко не полным, физических представлений волновой механики. Разумеется, мы не можем подробно излагать сложный математический аппарат, составляющий неотъемлемую и весьма важную часть квантовой механики. Это делается в курсах теоретической физики.

2. Построению волновой механики Шредингера предшествовали работы Луи де Бройля (р. 1892). В 1923—1924 гг. он выдвинул и развил идеи о волнах вещества. К тому времени в оптике уже сложилась парадоксальная, но подтверждаемая опытом ситуация: в одних явлениях (интерференции, дифракции, ...) свет ведет себя как *волны*; другие явления (фотоэффект, эффект Комптона, ...) показывают с неменьшей убедительностью, что он ведет себя и как *частицы*. Де Бройль поставил вопрос, не распространяется ли подобный корпускулярно-волновой дуализм и на обычное вещество? Если это действительно так, то каковы волновые свойства частиц вещества? Ответ, подтвержденный в дальнейшем опытами, оказался положительным.

Пусть частица движется в свободном пространстве с постоянной скоростью v. Де Бройль предположил, что с такой частицей связана какая-то плоская монохроматическая волна

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(kr-\omega t)}, \tag{17.1}$$

распространяющаяся в направлении скорости v [1]). О природе этой волны, т. е. о физическом смысле функции Ψ, де Бройль не мог сказать ничего определенного. Отвлечемся временно и мы от обсуждения этого вопроса. Волны типа (17.1) получили название *фазовых волн, волн вещества* или *волн де Бройля*.

Попытаемся установить рациональную связь между корпускулярными и волновыми характеристиками частицы, которая совсем не зависит от физической природы величины Ψ. Будем руководствоваться требованием, чтобы эта связь была релятивистски инвариантна. Корпускулярные свойства частицы характеризуются ее энергией $\mathscr{E}$ и импульсом p, волновые — частотой ω и волновым вектором k. Под $\mathscr{E}$ мы будем понимать *полную энергию* частицы в смысле теории относительности. Она определяется однозначно требованием, чтобы *энергия и импульс образовывали четырехмерный вектор* $(\mathscr{E}/c, p)$ (см. т. IV, § 111, пункт 3). Частоту ω определим из требования, чтобы фаза волны $\omega t - kr$ была релятивистски инвариантна (см. по этому поводу § 19, пункт 9). Тогда ω и k будут образовывать четырехмерный вектор $(\omega/c, k)$. Если потребовать, чтобы временные и пространственные компоненты четырехмерных векторов $(\mathscr{E}/c, p)$ и $(\omega/c, k)$ были пропорциональны друг другу, то получатся релятивистски инвариантные соотношения

$$\mathscr{E} = \hbar\omega, \tag{17.2}$$

$$p = \hbar k. \tag{17.3}$$

Они будут совпадать с соответствующими соотношениями для фотонов, если для всех частиц $\hbar$ положить равной постоянной Планка, что мы и сделаем. Такой выбор $\hbar$ логически не необходим, а оправдывается последующими результатами. Соотношения (17.2) и (17.3) и были постулированы де Бройлем.

Во всякой инерциальной системе отсчета волновой вектор k определен абсолютно однозначно, поскольку соотношением (17.3) он однозначно выражается через импульс частицы $p = mv$. Напротив, соотношение (17.2) такой абсолютной однозначностью не отличается. Здесь однозначность навязана искусственно — требованием, чтобы $\mathscr{E}$ и ω были временными

[1]) В оптике монохроматическая волна записывалась в виде $e^{i(\omega t - kr)}$. Сейчас мы употребляем комплексно сопряженное выражение $e^{i(kr-\omega t)}$. Оба способа написания совершенно равноправны. Но в квантовой механике укоренилось написание волны именно в форме (17.1). Однако независимо от способа написания под фазой волны следует понимать выражение $\omega t - kr$.

компонентами четырехмерных векторов. В принципе же энергия определена всегда с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Мы увидим далее (см. § 19), что и частоту ω можно переопределить так, чтобы она также содержала аддитивную постоянную.

3. Рассмотрим некоторые свойства волн де Бройля, вытекающие из соотношений (17.2) и (17.3). Прежде всего из (17.3) получаем выражение для длины волны де Бройля:

$$\lambda = 2\pi/k = 2\pi\hbar/p = h/p. \tag{17.4}$$

Эта величина в каждой инерциальной системе отсчета определена однозначно.

Для фазовой скорости волн де Бройля формулы (17.2) и (17.3) дают

$$v_\phi = \omega/k = \mathscr{E}/p. \tag{17.5}$$

В релятивистской теории $\mathscr{E} = mc^2$, $p = mv$, где v — скорость частицы, а m — релятивистская масса. В этом случае

$$v_\phi = c^2/v. \tag{17.6}$$

Поскольку всегда $v \leqslant c$, отсюда следует, что $v_\phi \geqslant c$. Для фотонов в вакууме $v = c$, а потому в этом случае $v_\phi = c$. Полученный результат не должен нас смущать, поскольку на величину фазовой скорости не накладывается никаких ограничений. К тому же в дальнейшем будет показано, что, согласно современной физической интерпретации, фазовая скорость волн де Бройля имеет чисто символическое значение, так как эта интерпретация относит ее к числу принципиально ненаблюдаемых величин.

Принципиально наблюдаемой величиной является групповая скорость волн де Бройля

$$v_{\text{гр}} = d\omega/dk = d\mathscr{E}/dp. \tag{17.7}$$

Эта величина не содержит никакой неопределенности, поскольку не только dp, но и приращение энергии $d\mathscr{E}$ определены однозначно. При любой скорости движения частицы $d\mathscr{E} = v\,dp$, так что всегда

$$v_{\text{гр}} = v, \tag{17.8}$$

т. е. групповая скорость волн де Бройля равна скорости частицы. Заменив теперь в формуле (17.6) v на $v_{\text{гр}}$, получаем

$$v_\phi v_{\text{гр}} = c^2. \tag{17.9}$$

Формально можно образовать величину, аналогичную длине волны де Бройля (17.4). Для этого заметим, что длина четырехмерного вектора энергии-импульса частицы в пространстве Минковского равна $\sqrt{(\mathscr{E}/c)^2 - p^2}$. Это есть инвариант, равный

m_0c, где m_0 — масса покоя частицы. Поделив на него постоянную Планка h, получим инвариантную величину

$$\lambda_К = h/m_0c, \tag{17.10}$$

имеющую размерность длины. Она представляет собой комптоновскую длину частицы. Таким образом, формально $\lambda_К$ можно рассматривать как длину волны де Бройля, которой соответствует величина импульса, равная инвариантной длине четырехмерного вектора энергии-импульса частицы в пространстве Минковского.

4. Де Бройль использовал представление о фазовых волнах для наглядного толкования таинственного правила квантования Бора (13.6) в случае одноэлектронного атома. Он рассмотрел фазовую волну, бегущую вокруг ядра по круговой орбите электрона. Если на орбите длина волны λ укладывается целое число раз (рис. 27), то волна при обходе вокруг ядра будет всякий раз возвращаться в исходную точку с той же фазой и амплитудой. В каждой точке орбиты установится неизменный колебательный режим во времени и не возникнет излучения. В этом случае орбита получится стационарной. Если же указанное условие не выполняется, то при обходе вокруг ядра фаза и амплитуда волны не возвратятся к своим исходным значениям — стационарного состояния не получится. Исходя из этих соображений, де Бройль записал условие стационарности орбиты, или правило квантования, в виде

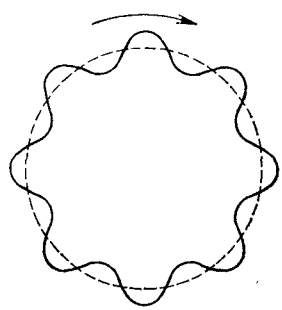


Рис. 27

$$2\pi R/\lambda = n, \tag{17.11}$$

где R — радиус круговой орбиты, а n — целое число (главное квантовое число). Полагая здесь $\lambda = h/p = 2\pi\hbar/p$ и замечая, что $L = Rp$ есть момент количества движения электрона, получим

$$L = n\hbar, \tag{17.12}$$

что совпадает с условием (13.6). В этом де Бройль видел успех своей концепции фазовых волн. В дальнейшем условие (17.11) удалось обобщить и на случай эллиптических орбит, когда длина волны λ меняется вдоль траектории электрона. Казалось, что это еще больше усиливало успех теории.

На самом деле этот успех призрачный. В рассуждении де Бройля предполагается, что волна распространяется не в пространстве, а вдоль линии — вдоль стационарной орбиты электрона. Такая идеализация соответствует приближению

геометрической (лучевой) оптики. Этим приближением можно пользоваться в предельном случае, когда длина волны λ пренебрежимо мала по сравнению с радиусом орбиты электрона, т. е. при больших квантовых числах. А тогда проблема квантования несущественна. Чтобы действительно получить существенно новое, надо заменить геометрическую оптику волновой. Это и было сделано Шредингером.

5. К полученным результатам можно прийти и другим путем. Для этого введем *показатель преломления* μ волн де Бройля — важную величину, имеющую и самостоятельное значение. Пространство, в котором распространяется волна де Бройля, условимся называть *средой*. Если в среде нет силового поля, то среда будет однородной. Показатель преломления среды может быть определен лишь с точностью до произвольного постоянного множителя, так как для преломления фазовых волн на границе раздела двух сред имеет значение только отношение показателей преломления этих сред. Во всякой волновой теории μ обратно пропорционален фазовой скорости волны. В случае волн де Бройля $\mu \sim 1/v_{\text{фаз}} = v/c^2$. Опуская постоянный множитель, можно принять

$$\mu = v. \tag{17.13}$$

Определяемый этой формулой показатель преломления условно будем называть *абсолютным*. Формула (17.13) сохраняет смысл и в том случае, когда скорость частицы v меняется от точки к точке, т. е. при наличии силовых полей. Скорость v, а с ней и μ в каждой точке однозначно определяются уравнением энергии $\mathscr{E} + U = \text{const}$, в котором предполагается, что потенциальная функция U зависит только от координат, но не зависит явно от времени.

В предельном случае коротких длин волн распространение последних происходит вдоль независимых линий или *лучей* (см. т. IV, § 6). Этот случай называется *геометрической или лучевой оптикой*. Распространение волнового возмущения вдоль лучей формально аналогично движению частицы классической механики по траекториям. Радиус кривизны R луча или траектории частицы определяется формулой

$$\frac{1}{R} = \frac{\partial}{\partial N}(\ln \mu) = \frac{\partial}{\partial N}(\ln v), \tag{17.14}$$

где дифференцирование производится в направлении главной нормали $\boldsymbol{N}$ к лучу или траектории (см. т. IV, § 4). Эта формула, конечно, может быть использована (вместо уравнений Ньютона) для определения формы луча или траектории частицы.

Вернемся теперь к выводу правила квантования, данному де Бройлем. Условие применимости геометрической оптики к

движению электрона вокруг ядра атома выражается формулой

$$|\lambda\, d\mu/dr| \ll \mu, \text{ т. е. } |\lambda\, dv/dr| \ll v.$$

Подставив сюда $\lambda = 2\pi\hbar/p$, $\mu = v$ и ограничиваясь нерелятивистским приближением, запишем это так:

$$|2\pi\hbar\, dv/dr| \ll pv = 2K, \tag{17.14а}$$

где K — кинетическая энергия электрона. Скорость v найдется из уравнения энергии

$$\frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = \mathscr{E} = \text{const}.$$

Отсюда находим

$$mvr\frac{dv}{dr} = -\frac{Ze^2}{r} = U,$$

где U — потенциальная энергия. Если электрон движется по окружности, то $mvr = n\hbar$, а потому

$$n\hbar\frac{dv}{dr} = U = \mathscr{E} - K = -2K,$$

так как при движении по окружности $\mathscr{E} + K = 0$. Сопоставляя полученное соотношение с неравенством (17.14а), находим

$$n \gg 2\pi,$$

т. е. квантовое число n должно быть большим в согласии с тем, что было установлено выше.

6. Все изложенное представляет собой чисто умозрительное, гипотетическое построение, а потому не имеет доказательной силы. Истинное доказательство или опровержение полученных результатов может дать только опыт. В каких же явлениях природы могут проявиться волновые свойства вещества, если они действительно существуют? Независимо от физической природы волн сюда относятся явления интерференции и дифракции. Непосредственно наблюдаемой величиной в них является длина волны λ. Во всех случаях длины волн де Бройля определяются формулой (17.4). Применим ее к нерелятивистскому движению частиц.

Для электронов, ускоренных разностью потенциалов V, импульс определяется формулой $p = \sqrt{2m_e eV}$, так что в абсолютной системе единиц

$$\lambda_e = h/\sqrt{2m_e eV}. \tag{17.15}$$

Положим здесь $hc = 1{,}2399 \cdot 10^{-4}$ эВ·см, $m_e c^2 = 511\,003$ эВ. Тогда получится практическая формула

$$\lambda_e = \sqrt{150{,}42/V_{(\text{В})}} \cdot 10^{-8} \text{ см} = \frac{1{,}2264}{\sqrt{V_{(\text{В})}}} \text{ нм}. \tag{17.16}$$

Для протонов

$$\lambda_p = 0{,}02862/\sqrt{V_{(в)}}\ \text{нм}. \tag{17.17}$$

Вычислим еще длину волны де Бройля для молекул неподвижного газа при абсолютной температуре T. Задача эта — не совсем определенная, поскольку молекулы движутся с тепловыми скоростями, распределенными по закону Максвелла. Не вдаваясь в обоснование (см. задачу к следующему параграфу), будем понимать под v среднюю квадратичную скорость молекулы. Тогда ее импульс будет $p = \sqrt{3mkT}$. Отсюда легко получить для атомов гелия ($m_{He} = 6{,}7 \cdot 10^{-24}$ г)

$$\lambda_{He} = 1{,}26/\sqrt{T}\ \text{нм}. \tag{17.18}$$

Для молекул водорода

$$\lambda_{H_2} = 1{,}78/\sqrt{T}\ \text{нм}, \tag{17.19}$$

а для тепловых нейтронов

$$\lambda_n = 2{,}52/\sqrt{T}\ \text{нм}. \tag{17.20}$$

Эти формулы показывают, что для электронов, ускоренных до потенциала 100—10 000 В, для атомов гелия и молекул водорода при комнатной температуре, а также для тепловых нейтронов и других «медленных» легких частиц длины волн де Бройля того же порядка, что и длины волн мягких рентгеновских лучей. Поэтому дифракцию таких частиц надо пытаться искать методами, аналогичными тем, которые применяются в случае рентгеновских лучей. Однако гипотеза де Бройля представлялась настолько фантастичной, что сравнительно долго никто из экспериментаторов не пытался подвергнуть ее экспериментальной проверке.

ЗАДАЧИ

1. Обобщить нерелятивистские формулы (17.15), (17.16) и (17.17) на случай релятивистских электронов и протонов. При каком значении ускоряющего потенциала V можно пользоваться нерелятивистскими формулами, чтобы ошибка не превосходила одного процента?

Ответ.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}}\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)^{-1/2}, \tag{17.15а}$$

где m_0 — масса покоя частицы. Для электронов

$$\lambda_e = \frac{1{,}2264}{\sqrt{V_{(в)}}}\left(1 + 0{,}978 \cdot 10^{-6} V_{(в)}\right)^{-1/2}\ \text{нм}, \tag{17.16а}$$

для протонов

$$\lambda_p = \frac{0{,}02862}{\sqrt{V_{(в)}}}\left(1 + 0{,}533 \cdot 10^{-9} V_{(в)}\right)^{-1/2}\ \text{нм}. \tag{17.17а}$$

Нерелятивистскими формулами при указанной точности расчета можно пользоваться для электронов при $V \leqslant 20$ кэВ, для протонов при $V \leqslant 40$ МэВ.

2. Найти приближенное выражение для длины волны де Бройля ультрарелятивистской частицы, т. е. такой частицы, кинетическая энергия $\mathscr{E}_{\text{кин}}$ которой много больше энергии покоя m_0c^2. При каких значениях $\mathscr{E}_{\text{кин}}$ полученная формула будет давать ошибку, не превосходящую 1 %? Найти λ для ультрарелятивистской частицы с кинетической энергией $\mathscr{E}_{\text{кин}} = 10$ ГэВ.

Ответ. $\lambda = hc/\mathscr{E}_{\text{кин}}$. При $\mathscr{E}_{\text{кин}} > 100\, m_0c^2$ ошибка не превосходит 1 %. При $\mathscr{E}_{\text{кин}} = 10$ ГэВ $\lambda = 1{,}25 \cdot 10^{-14}$ см.

3. При какой скорости частицы ее де-бройлевская и комптоновская длины волн равны между собой?

Ответ. $v = c/\sqrt{2}$.

§ 18. Экспериментальные подтверждения гипотезы де Бройля

1. Интерференция электронов при отражении от кристаллов была обнаружена, но не понята еще до появления гипотезы де Бройля. Производя опыты по рассеянию электронов тонкими

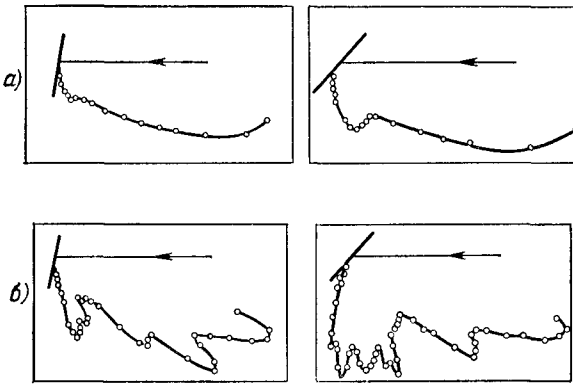


Рис. 28

металлическими фольгами в 1921—1923 гг., Дэвиссон (1881—1958) и Кэнсман наблюдали определенно выраженную зависимость интенсивности рассеянного пучка от угла рассеяния. Положение и величина получающихся максимумов на кривой рассеяния существенно зависели от скорости электронов. В одном из опытов, в котором электроны рассеивались никелевой пластинкой, стеклянный прибор лопнул и пластинка окислилась. После длительного прокаливания пластинки в вакууме и атмосфере водорода произошла перекристаллизация с образованием некоторого количества крупных кристаллов. При повторении опыта по рассеянию электронов с этой пластинкой кривая рассеяния резко изменилась: количество максимумов сильно возросло, а сами максимумы сделались значительно более отчетливыми. На рис. 28 приведены полярные диаграммы рассеяния электронов до прокаливания пластинки (*а*) и после

прокаливания (*б*). На этих диаграммах вдоль радиусов-векторов отложены отрезки, пропорциональные интенсивности рассеяния электронов в соответствующих направлениях.

Происхождение максимумов и минимумов на кривых рассеяния долгое время оставалось непонятным, пока их не истолковали как результат интерференционного отражения волн де Бройля от соответствующих атомных плоскостей крупных кристаллов, образовавшихся в результате перекристаллизации. Это истолкование было подтверждено в 1927 г. опытами Дэвиссона и Джермера (1896—1971). На этих опытах была открыта дифракция электронов. С них началось систематическое исследование этого явления.

2. В опытах Дэвиссона и Джермера прежде всего использовался *метод Л. Брэгга* (1890—1971), но применительно не к рентгеновским лучам, а к волнам де Бройля. Параллельный пучок электронов одинаковой скорости, создаваемый «электронной пушкой» *А* (рис. 29), направлялся на монокристалл

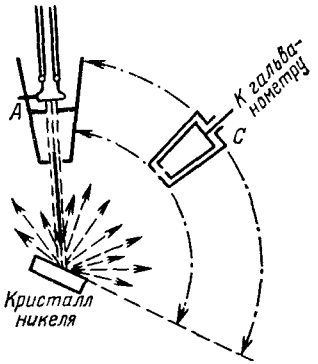


Рис. 29

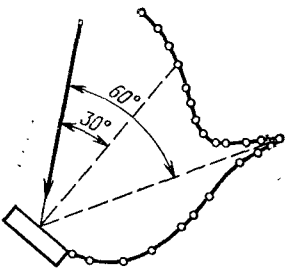


Рис. 30

никеля. Рассеянные электроны улавливались коллектором *С*, соединенным с гальванометром. Коллектор можно было устанавливать под любым углом к направлению падающего пучка, вращая его все время в одной плоскости (плоскости рисунка). По показанию гальванометра можно было судить об интенсивности пучков электронов, рассеянных в различных направлениях. Типичная полярная диаграмма интенсивности рассеяния электронов представлена на рис. 30. На ней имеется резко выраженный максимум, соответствующий зеркальному отражению электронов, когда угол падения равен углу отражения. Тот же опыт, повторенный с поликристаллической пластинкой никеля, состоящей из множества мельчайших беспорядочно ориентированных кристалликов, не обнаружил никакого преимущественного направления при отражении электронов.

В опытах Дэвиссона и Джермера гипотеза де Бройля была подвергнута и количественной проверке. Как известно, отражение рентгеновских лучей от кристаллов носит *интерференционный характер* (см. т. IV, § 61). От различных параллельных атомных плоскостей кристалла исходят волны, как бы испытавшие зеркальное отражение на каждой из этих плоскостей. Если выполнено условие Брэгга — Вульфа

$$2d \sin \varphi = m\lambda, \tag{18.1}$$

где φ — угол скольжения, d — межплоскостное расстояние, $m = 1, 2, 3, \ldots$, то эти волны при интерференции усиливают друг друга. В результате и возникает отраженная волна. Необходимым условием такой трактовки отражения является выполнение неравенства $m\lambda/(2d) < 1$, т. е. малость длины волны. Такое условие выполняется и в случае волн де Бройля при ускоряющем напряжении в десятки и сотни вольт. Поэтому, даже не зная детально самого механизма отражения волн де Бройля, можно ожидать, что оно также интерференционное, и по этой причине условие (18.1) должно выполняться и для волн де Бройля [1]).

В случае монохроматических рентгеновских лучей длину волны λ во время опыта сохраняют постоянной. На опыте меняют угол скольжения φ и замечают, при каком значении φ наступает интерференционное отражение. В случае волн де Бройля значительно удобнее во время опыта угол φ сохранять неизменным, добиваясь интерференционного отражения путем изменения ускоряющего напряжения, т. е. длины дебройлевской волны λ. Так и поступили экспериментаторы.

По теории максимумы отражения должны появиться только при тех значениях λ, которые получаются по формуле (18.1) при целых значениях m. Подставляя в эту формулу значение λ из (17.16), получим для нерелятивистских электронов

$$\sqrt{V} = \frac{1{,}226}{2d \sin \varphi}. \tag{18.2}$$

Здесь V выражено в вольтах, а d — в нанометрах. На рис. 31 приведена кривая, полученная в опытах Дэвиссона и Джермера с монокристаллом никеля при $\varphi = 80°$, $d = 0{,}203$ нм. По оси абсцисс отложено значение $\sqrt{V}$, а по оси ординат — относительная интенсивность отражения. На том же рисунке стрелками показано положение максимумов, найденное по формуле (18.2).

[1]) В сущности, отражение и рассеяние длинных волн (длина волны которых велика по сравнению с межмолекулярными и межатомными расстояниями) также можно рассматривать как интерференционное. Роль атомных плоскостей в этих случаях играют какие-то параллельные и равноотстоящие слои. Но эти слои являются макроскопическими (см. т. IV, § 66, 99), а не моноатомными.

Ожидалось, что максимумы должны быть равноотстоящими, а расстояние между ними должно составлять 3,06 $В^{1/2}$. Все это подтвердилось на опыте, но только при больших значениях m ($m = 6, 7, 8$). При малых m получились систематические отступления от формулы (18.2).

3. Причина указанного расхождения была выяснена Бете (р. 1906), который показал, что электронным волнам де Бройля

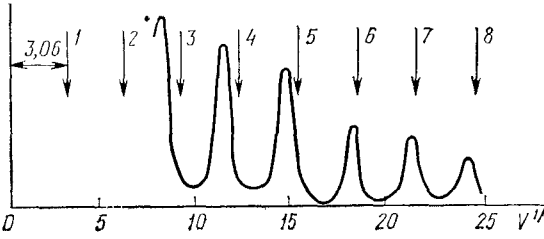


Рис. 31

в кристалле надо приписать показатель преломления, больший показателя преломления их в вакууме. В самом деле, положительно заряженные ионы кристаллической решетки металла и отрицательные электроны между ними пространственно не совпадают. Поэтому в металле существует электрическое поле, потенциал которого периодически меняется от точки к точке. При грубом рассмотрении его можно заменить постоянным потенциалом V_0, который получается из истинного потенциала путем усреднения его по пространству. Такой усредненный потенциал V_0 называется *внутренним потенциалом* металла. Если потенциал внешнего пространства принять равным нулю, то величина V_0 должна быть положительна, чтобы электроны могли удерживаться внутри металла. Действительно, в этом случае потенциальная энергия электрона внутри металла будет отрицательной — электрон как бы будет находиться в потенциальной яме постоянной глубины V_0, на стенках которой потенциал скачкообразно меняется от нуля снаружи до постоянного значения V_0. Наличием внутреннего потенциала металла и можно объяснить увеличение показателя преломления при переходе из вакуума в металл.

Действительно, пусть наружный электрон падает на металл. Если он прошел ускоряющий потенциал V, то его скорость будет $v_1 \sim \sqrt{V}$. В металле скорость этого электрона возрастет до $v_2 \sim \sqrt{V + V_0}$. Поэтому при входе в металл траектория электрона и связанная с ним волна де Бройля должны испытать преломление. Согласно (17.13) относительный показатель преломления металла для этого процесса будет

$$\mu_{21} = v_2/v_1 = \sqrt{1 + V_0/V}. \qquad (18.3)$$

Индекс 21 ради краткости опустим, т. е. будем пользоваться здесь обозначением $\mu \equiv \mu_{21}$ (не путать с «абсолютным» показателем преломления).

С учетом преломления электронных волн де Бройля условие Брэгга — Вульфа (18.1) следует писать в виде

$$2d\mu \cos \psi = m\lambda \tag{18.4}$$

(см. т. IV, §§ 33, 61; потеря полуволны при отражении здесь не возникает). Под ψ здесь понимается угол преломления, тогда как φ означает угол скольжения (а не падения). Поэтому закон преломления следует писать в виде

$$\cos \varphi / \sin \psi = \mu.$$

Из него находим $\cos \psi = (1/\mu)\sqrt{\mu^2 - \cos^2 \varphi}$. Таким образом, условие Брэгга — Вульфа принимает вид

$$2d\sqrt{\mu^2 - \cos^2 \varphi} = m\lambda. \tag{18.5}$$

Правильность приведенного объяснения подтверждается расчетами. На опыте при фиксированном угле φ измеряются значения ускоряющего потенциала V, при которых получаются брэгговские максимумы различных порядков ($m = 3, 4, 5$). По формуле (17.16) вычисляются соответствующие им длины волн де Бройля. Затем по формуле (18.5) находят показатели преломления μ. Наконец, по формуле (18.3) определяют внутренний потенциал V_0 металла. Оказалось, что в пределах ошибок измерений V_0 зависит только от природы металла, но не зависит от порядка отражения m (т. е. от V) и от угла φ. Так и должно быть, если только объяснение, данное выше, правильное. Для никеля, например, $V_0 \approx 15$ В. Такого же порядка внутренние потенциалы и для других металлов. Впрочем, для объяснения ряда явлений заменять истинный потенциал в металле усредненным недостаточно. Надо принять во внимание, что истинный потенциал периодически меняется в пространстве. На этой основе построена так называемая *динамическая теория интерференции волн де Бройля*, созданная также Бете в 1928 г.

4. Метод, с помощью которого были получены приведенные результаты, мы назвали *методом Брэгга*. Исследование дифракции рентгеновских лучей производится также двумя другими главными методами: *методом Лауэ* (1879—1960) и *методом Дебая — Шерера — Хелла* (см. т. IV, § 61). Такие же методы можно применять и для исследования дифракции волн де Бройля. Дэвиссон и Джермер в 1927 г. применяли метод Лауэ. В методе Лауэ узкий пучок рентгеновских лучей пропускается через монокристалл. Дифрагированные лучи попадают на фотопластинку и фиксируются на ней в виде системы симметрично расположенных пятен. Спектр рентгеновских лучей, как было

выяснено в т. IV, § 61, должен быть *обязательно сплошным*. При изучении дифракции электронов по методу Лауэ надо было бы экспериментировать с пучками электронов с непрерывным разбросом скоростей, что практически невозможно. Скорости электронов, выходящих из электронной пушки, одинаковы или, точнее, непрерывно распределены в узких пределах. Условия Лауэ (разумеется, исправленные с учетом показателя преломления электронных волн де Бройля) для пучка электронов определенной скорости, вообще говоря, не выполняются и интерференция не возникает. Поэтому для получения дифракционных максимумов приходится шаг за шагом *непрерывно менять скорость электронов* (путем изменения ускоряющего потенциала, наложенного на пушку) и одновременно положение коллектора.

5. В опыте Дэвиссона и Джермера использовался монокристалл никеля (кристалл кубической системы), сошлифованный вдоль плоскости с миллеровскими индексами (111) (см. т. II, § 135). Перпендикулярно к сошлифованной плоскости в вакууме падал пучок электронов, испускаемый электронной пушкой (рис. 32). Для улавливания рассеянных электронов применялся двойной цилиндр Фарадея с надежной кварцевой изоляцией между наружным и внутренним цилиндрами. Внутренний цилиндр был соединен с чувствительным гальванометром. Чтобы устранить неупруго рассеянные электроны, потерявшие при рассеянии значительную часть своей энергии, на внешний цилиндр накладывался задерживающий (отрицательный) потенциал, величина которого была в десять раз меньше ускоряющего потенциала. В результате приемника могли достигать только электроны, отразившиеся упруго, а именно такие, у которых скорость при отражении уменьшилась не более чем на 10 %. Исследовалось количество рассеянных электронов в зависимости от 1) угла рассеяния, 2) скорости электронов в пучке, 3) азимута, т. е. угла поворота кристалла вокруг оси, перпендикулярной к рассеивающей плоскости.

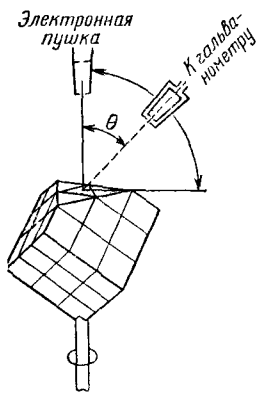


Рис. 32

На рис. 33 приведена полярная диаграмма, определяющая зависимость числа рассеянных электронов от угла рассеяния θ при том положении кристалла, которое соответствует рис. 32. В этом положении сошлифованная поверхность кристалла покрыта правильными рядами атомов, перпендикулярными к плоскости падения (плоскости рисунка), расстояние между которыми равно $d = 0{,}215$ нм. Коллектор мог поворачиваться, оставаясь все время в плоскости падения. Менялся также ускоряю-

щий потенциал. При угле $\theta = 50°$ и различных ускоряющих напряжениях наблюдался максимум, по своего полного развития он достигал при ускоряющем напряжении 54 В ($\lambda = 0{,}167$ нм).

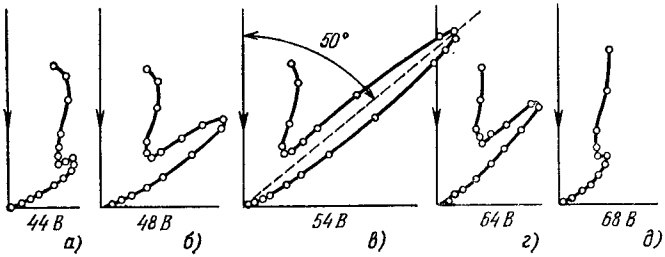


Рис. 33

Его можно истолковать как дифракционный максимум первого порядка от плоской дифракционной решетки с периодом $d = 0{,}215$ нм. В самом деле, вычисление угла θ по формуле $d \sin\theta = \lambda$ приводит к результату $\theta = 51°$, что хорошо согласуется с экспериментом.

На опыте производились также измерения числа рассеянных электронов при неизменном положении коллектора и постоянстве угла θ, но при различных азимутах кристалла. Иначе говоря, кристалл мог поворачиваться вокруг оси, перпендикулярной к сошлифованной плоскости. Результаты таких измерений изображены графически на рис. 34 для углов $\theta = 44°$ и $\theta = 50°$ и соответствующих им ускоряющих напряжений. Большая часть максимумов на этих рисунках отвечает пространственной интерференции, т. е. взаимной интерференции волн, рассеянных атомами пространственной решетки кристалла. При повороте кристалла на 360° кривые трижды повторяются. Это связано с тем, что перпендикуляр к отражающей плоскости (111) является поворотной осью кристалла третьего порядка. Для полного количественного

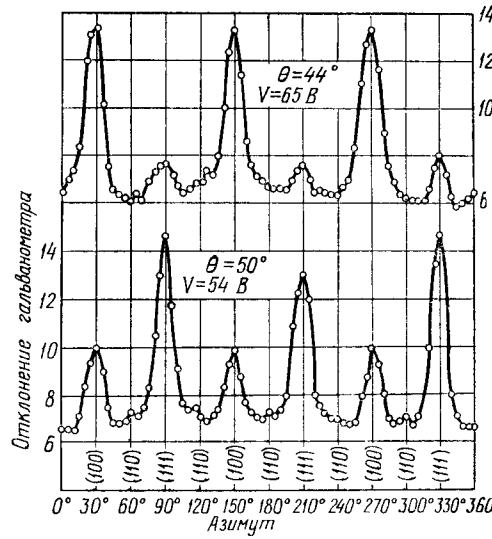


Рис. 34

согласия с теорией необходимо было учесть показатель преломления кристалла. Небольшое число максимумов соответствует интерференционному усилению волн, рассеянных атомами, адсорбированными в поверхностном слое кристалла. Этим объясняется, почему на нижней половине рис. 34 из трех больших максимумов средний несколько ниже двух крайних.

6. Исследование дифракции электронов методом Дебая — Шерера — Хелла производилось, начиная с 1928 г., Д. П. Томсоном (1892—1975), П. С. Тартаковским (1895—1939) и некоторыми другими физиками. Томсон пропускал тонкий монохроматический пучок быстрых электронов (ускоряющий потенциал

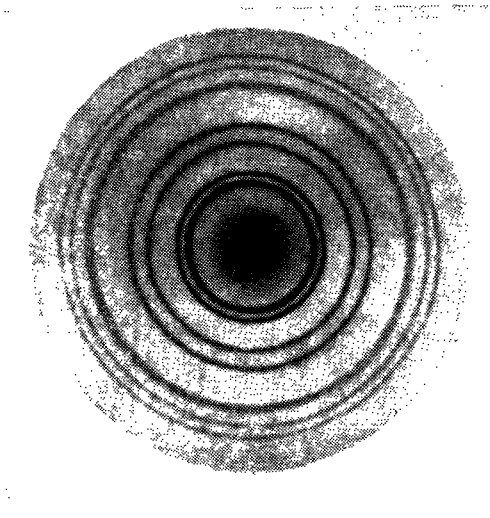


Рис. 35

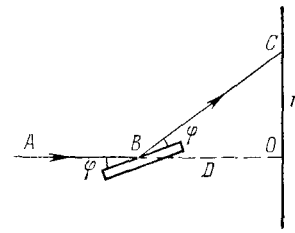


Рис. 36

от 17,5 до 56,5 кВ, соответствующие длины волн, вычисленные по релятивистской формуле (17.16а), от 0,092 до 0,052 нм) сквозь поликристаллическую фольгу толщиной $\sim 10^{-5}$ см. (Использование быстрых электронов связано с тем, что более медленные электроны сильно поглощаются фольгой.) На фотопластинке, поставленной за фольгой, получилось центральное пятно, окруженное дифракционными кольцами. На рис. 35 воспроизведена дифракционная картина, полученная описанным методом с золотой фольгой. Очень простым опытом Томсон показал, что дифракционная картина образовывалась самими рассеянными электронами, а не вторичными рентгеновскими лучами, возбуждаемыми ими: при включении магнитного поля вся дифракционная картина смещалась и искажалась. Этого, ко-

нечно, не должно было бы быть, если бы картина возникала в результате дифракции рентгеновских лучей.

Происхождение дифракционных колец в случае электронной дифракции — такое же, как и в случае дифракции рентгеновских лучей (см. т. IV, § 61). Поликристаллическая фольга, пронизываемая электронным лучом, состоит из множества мельчайших ($\sim 10^{-6}$ см) беспорядочно ориентированных кристалликов. Как уже указывалось выше, электронный луч в методе Дебая — Шерера — Хелла должен быть монохроматическим. Но при фиксированной длине волны λ среди множества кристалликов найдутся такие, при отражении от которых выполняется условие Брэгга — Вульфа $2d \sin \varphi = m\lambda$ (рис. 36), где φ — угол скольжения, а d — межплоскостное расстояние. (Ради простоты мы отвлеклись от усложнения, связанного с преломлением электронных лучей. Это обстоятельство легко учесть.) Статистически совокупность таких кристалликов обладает симметрией вращения вокруг направления падающего луча ABO. Поэтому точки C на фотопластинке, куда попадают соответствующие лучи и вызывают их почернение, должны располагаться вдоль колец с центром в O. Найдем связь между радиусом кольца r и длиной волны λ. При малых углах скольжения

$$\sin \varphi \approx \varphi = m\lambda/2d = r/2D,$$

где D — расстояние от фольги до фотопластинки. Таким образом, должно выполняться соотношение

$$r/\lambda = \text{const}. \tag{18.6}$$

Оно будет справедливо и при учете преломления. Если воспользоваться формулой (17.16) (для медленных электронов) или (17.16а) (для быстрых электронов), то (18.6) преобразуется в соотношения между r и V. Такие соотношения подтвердились на опыте.

Другое количественное доказательство дифракции электронов в кристаллах получится, если сравнить электронограмму кристалла с рентгенограммой того же кристалла. С их помощью можно вычислить постоянную кристаллической решетки. Оказалось, что эти различные методы приводят к одинаковым значениям.

Аналогичные исследования дифракции электронов по методу Дебая — Шерера — Хелла производились П. С. Тартаковским. Он пользовался менее быстрыми электронами (ускоряющий потенциал до 1700 В, $\lambda > 0{,}297$ нм) и алюминиевой фольгой. Исследования велись при постоянном угле рассеяния. При изменении скорости электронов наблюдался ряд максимумов, для которых выполнялось условие Брэгга — Вульфа.

7. Дифракция электронов наблюдалась также на отдельных атомах и молекулах. Не останавливаясь подробно на этом

вопросе, ограничимся замечанием, что еще в 1920 г. Рамзауэр (1879—1955) открыл явление, названное его именем. Оно состоит в аномальном увеличении проницаемости некоторых газов для весьма медленных электронов. Иными словами, полное эффективное сечение атома (см. § 9, а также т. II, § 87) по отношению к проходящему через газ пучку электронов становится аномально малым при уменьшении их скорости. Явление особенно отчетливо выражено для благородных газов: аргона, криптона и ксенона. С классической точки зрения (см. § 9) эффективное сечение атома должно было бы монотонно падать с увеличением скорости электронов. Напротив, опыт показывает, что для аргона, криптона и ксенона оно имеет глубокий минимум при ускоряющем напряжении $\approx 0{,}6$ В. По обе стороны от указанного минимума эффективное сечение резко возрастает, достигая максимума при 6 (ксенон), 11 (криптон) и 13 В (аргон). Это объясняется интерференционными ослаблениями и усилениями волн де Бройля при прохождении их через электрическое поле внутри атома. Грубо говоря, влияние такого поля сводится к действию неоднородной среды, показатель преломления которой внутри атома непрерывно меняется от точки к точке.

8. До сих пор говорилось о дифракции электронов. Атомы и молекулы также претерпевают дифракцию. Как показал Штерн (1888—1969), для тяжелых атомов, когда длина волны де Бройля $\lambda = h/mv$ очень мала, дифракционная картина либо совсем не получается, либо получается весьма расплывчатой. Но для легких атомов и молекул (H_2, He) наблюдаются весьма четкие дифракционные картины, с большой точностью подчиняющиеся формуле $\lambda = h/mv$. Как видно из формул (17.18) и (17.19), для молекул водорода и атомов гелия средняя длина волны при комнатной температуре порядка 0,1 нм, т. е. того же порядка, что и постоянная кристаллической решетки. Однако эти частицы обладают тепловым разбросом скоростей. Для получения четкой дифракционной картины их предварительно необходимо монохроматизировать. Подходящий селектор скоростей молекул схематически изображен на рис. 37. Это два диска, насаженные на общую ось, с одинаковыми, но повернутыми одна относительно другой щелями. Диски могут приводиться во вращение вокруг этой оси. На диски направляется пучок атомов или молекул параллельно оси вращения. Селектор в принципе работает так же, как зубчатое колесо в известном методе Физо (1819—1896) измерения скорости света. В отношении дифракционных картин, получаемых с атомарными и молекулярными пучками, заметим, что эти пучки не могут проникать в глубь кристаллов. Кристаллы действуют на них как плоские двухмерные отражательные решетки. На рис. 38 приведена картина дифракции атомов гелия от кристалла фтори-

стого лития, т. е. угловое распределение дифрагированных атомов.

9. Остановимся еще кратко на *дифракции нейтронов*. Нейтрон — нейтральная элементарная частица, масса которой почти точно равна массе протона. Благодаря отсутствию электрического заряда он взаимодействует только с ядрами атомов — посредством ядерных сил. На электроны атомных оболочек, а следовательно и на фотопластинку, нейтрон не действует. Чтобы тем не менее применить фотопластинку, фотослой покрывают индиевой фольгой, в которой в местах попадания нейтронов происходят ядерные реакции с выделением электронов и γ-квантов, действующих на фотоэмульсию. Для получения дифракционной картины (нейтронограммы) по методу Лауэ «белый» пучок тепловых нейтронов от ядерного реактора направляют на крупный монокристалл, в котором и дифрагируют нейтроны.

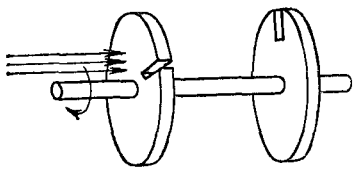


Рис. 37

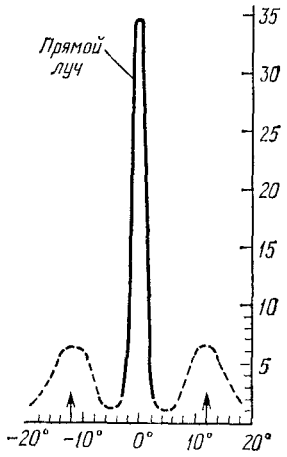


Рис. 38

На рис. 39 приведена нейтронограмма, полученная при прохождении пучка нейтронов через монокристалл NaCl. Помимо центрального пятна, получилась система симметрично расположенных пятен, соответствующая поворотной оси четвертого порядка кристалла NaCl. Привлекает внимание изолированность пятен. Это, как было выяснено в т. IV, § 61, связано с тем, что фотопластинка поставлена не в фраунгоферовой области дифракции, а близко от кристалла — *в области применимости геометрической оптики*, — но все же достаточно далеко, чтобы



Рис. 39

отдельные пучки, на которые разделяется в кристалле падающая волна, уже успели разойтись.

Резюмируя, можно сказать, что волновые свойства частиц не только доказаны экспериментально, но и получили обширные научно-технические применения (электронография, нейтронография и пр.).

ЗАДАЧА

На селектор скоростей (рис. 37) из печи направлен пучок атомов или молекул, скорости которых в печи распределены по закону Максвелла. Селектор выделяет пучок частиц, абсолютные скорости которых заключены в интервале v, $v + dv$ постоянной ширины dv. При каком значении v (выделяемом скоростью вращения дисков) через селектор пройдет максимальное число частиц?

Ответ. $v^2 = {}^3/_2 kT/m$, т. е. v должно быть средней квадратичной скоростью.

§ 19. Статистическая интерпретация волн де Бройля и волновой функции

1. Каков же физический смысл волн де Бройля и какова их связь с частицами вещества?

Одна из идей, которой некоторое время придерживался Шредингер, а затем быстро отказался от нее, состоит в следующем. Никакого дуализма волн и частиц в действительности не существует. Существуют только волны. Частицы же представляют собой *суперпозиции волн*. Дело в том, что в силу математической теоремы Фурье (1768—1830) из волн различных частот и направлений всегда можно составить *волновой пакет*, т. е. такое волновое образование, что при наложении в определенный момент времени волны будут усиливать друг друга в какой-то малой области пространства, а вне этой области произойдет их полное гашение. *Такой волновой пакет и есть частица*. Интенсивность волн де Бройля рассматривается как величина, пропорциональная плотности среды, из которой образуется частица. Казалось, что подтверждением такой точки зрения служит то обстоятельство, что центр волнового пакета, подобно центру группы волн, должен в вакууме распространяться с групповой скоростью. А согласно формуле (17.8) групповая скорость волн де Бройля равна скорости частицы.

Однако волновой пакет не может вести себя как частица сколь угодно длительное время. Причина этого в том, что даже в вакууме волны де Бройля обладают *дисперсией*. Действительно, связь между импульсом частицы p и ее энергией $\mathscr{E}$ выражается формулой

$$(\mathscr{E}/c)^2 - p^2 = (m_0 c)^2. \qquad (19.1)$$

Подставив в нее значения $\mathscr{E}$ и p из формул (17.2) и (17.3), получим закон дисперсии волн де Бройля

$$(\hbar\omega/c)^2 - (\hbar k)^2 = m_0 c^2. \qquad (19.2)$$

Из него видно, что фазовая скорость волн де Бройля $v_ф = \omega/k$ зависит от частоты ω, — в этом и состоит дисперсия. Допустим теперь, что в какой-то момент времени, скажем $t = 0$, волны де Бройля усиливают друг друга в некоторой малой области пространства, а в остальном пространстве волновое поле обращается в нуль. Как будет эволюционировать такой волновой пакет во времени? Монохроматические волны разных частот, из которых образован пакет, будут расходиться с различными фазовыми скоростями. Это приведет к деформации, расплыванию и в конце концов к *распаду* первоначального волнового пакета. Таким образом, частица, если бы она представляла волновое образование, была бы *неустойчива* и быстро распадалась бы. Это ни в какой мере не соответствует действительности. Таким образом, *частица не может быть волновым пакетом, образованным из волн де Бройля.*

2. Нельзя принять и противоположную точку зрения: первичными являются *частицы*, а волны представляют их *образования*, т. е. возникают в среде, состоящей из частиц, подобно звуку, распространяющемуся в воздухе. Действительно, такая среда должна быть достаточно плотной, ибо о волнах в среде частиц имеет смысл говорить лишь тогда, когда среднее расстояние между частицами очень мало по сравнению с длиной волны. А в типичных случаях, как мы видели, для волн де Бройля это условие не выполняется.

Но если бы даже мы преодолели это затруднение, то все же указанная точка зрения должна быть отвергнута. В самом деле, она означает, что волновые свойства присущи системам многих частиц, а не отдельным частицам. Между тем волновые, интерференционные свойства частиц не исчезают и при малых интенсивностях падающих пучков. Это было доказано прямыми опытами Бибермана, Сушкина и Фабриканта (р. 1907) с электронами и Яноши (1912—1978) с фотонами.

В опытах Бибермана, Сушкина и Фабриканта применялись столь слабые пучки электронов, что средний промежуток времени между двумя последовательными прохождениями электрона через дифракционную систему был примерно в 30 000 раз больше времени, затрачиваемого одним электроном на прохождение всего прибора. При таких условиях взаимодействие между электронами, конечно, не играло никакой роли. Между тем при достаточно длительной экспозиции возникала дифракционная картина, ничем не отличающаяся от картины, получаемой при короткой экспозиции с пучками электронов, интенсивность которых была примерно в 10^7 раз больше. Важно только, что в обоих случаях общее число электронов, попавших на фотопластинку, было одинаково. Это показывает, что и *отдельные частицы обладают волновыми свойствами.* Косвенным доказательством этого является также то, что волновые свойства

проявляют электроны атомных оболочек, например единственный электрон атома водорода, когда о среде, образованной электронами, говорить не приходится.

3. Приведенные две попытки физического толкования волн де Бройля являются чисто гипотетическими. В свете экспериментальных фактов обе они оказались несостоятельными. Мы не намерены в дальнейшем идти по пути гипотез, а предпочитаем более надежный метод — *метод принципов*. Допустим, что пучок частиц (для определенности будем говорить об электронах) падает на какое-либо дифракционное устройство, например кристалл. Как выяснено выше, дифракция свойственна и волнам де Бройля, сопутствующим только одной частице. Поэтому можно предположить, что падающий пучок состоит всего из одного электрона. При прохождении соответствующей электронной волны де Бройля через кристалл она разбивается на несколько дифракционных пучков. Нельзя допустить, что в каждом из таких пучков находится какая-то доля электрона. Электрон действует всегда как целое и никогда не обнаруживается часть электрона, — в этом проявляется атомизм, свойственный микромиру. Допустим, что на пути одного из дифрагированных пучков поставлен счетчик для улавливания электронов. Если счетчик срабатывает, то он всегда обнаруживает *целый электрон*, а отнюдь не его часть. Из этого нельзя заключить, что до обнаружения электрон находился только в одном рассматриваемом пучке, а потому все остальные дифрагированные пучки никакой роли не играли — их просто не существовало. Такая точка зрения означала бы, что электрон проходит через экспериментальное устройство как материальная точка классической механики. *Это несовместимо с явлениями интерференции и дифракции электронов*. Если повторить тот же опыт с другим электроном, то электрон обнаружится также в одном из дифрагированных пучков, но, вообще говоря, не в том же самом. Подобные трудности вынудили Борна предложить *статистическую интерпретацию* волн де Бройля, позволяющую сочетать атомизм частиц с их волновыми свойствами.

4. Согласно статистической интерпретации волны де Бройля следует рассматривать как *волны вероятности*. Более определенно: *интенсивность волны де Бройля в каком-либо месте пространства пропорциональна вероятности обнаружить частицу в этом месте*. Но статистические или вероятностные свойства частиц могут быть установлены на опыте не с одной частицей, а лишь со *многими частицами* или только с одной частицей, если опыт при определенных условиях *повторен многократно*. Говорить о статистике и вероятности имеет смысл лишь по отношению к определенной совокупности элементов, к которым эти понятия относятся. Это может быть либо совокупность многих одновременно наблюдаемых элементов, либо один элемент, мно-

гократно наблюдаемый в последовательные моменты времени. Такие совокупности элементов в квантовой механике называются *квантовыми ансамблями. Квантовый ансамбль*, и в этом состоит одно из основных положений квантовой механики, *реализуется путем задания каких-то макроскопических параметров.* Это, конечно, не означает, что волновые свойства присущи ансамблям частиц, а не самим частицам. Ансамбли необходимы только для *обнаружения* таких свойств.

Статистическая интерпретация явлений появилась впервые в статистической физике. Однако в основе классической статистической физики лежат динамические законы, допускающие в принципе возможность точного предсказания поведения во времени каждой индивидуальной микрочастицы системы. Для этого нужно только знать начальные условия для всех микрочастиц и силы взаимодействия между ними. Так, поведение газа в состоянии покоя макроскопически определяется его температурой, давлением и объемом. Но это поведение можно было бы в принципе описать положениями и скоростями каждой молекулы в каждый момент времени. По отношению к макроскопическому описанию положения и скорости молекул газа играют роль *скрытых параметров*, т. е. величин, не проявляющихся макроскопически. Можно было бы думать, что и в основе статистического описания, даваемого квантовой механикой, лежат также какие-то неизвестные динамические законы, управляющие поведением неизвестных скрытых параметров, более тонко и детально определяющих состояния систем, чем это делается на современном уровне. Такая точка зрения действительно существует. Но она пока что не привела ни к каким положительным результатам. А потому вопрос о скрытых параметрах мы оставим в стороне и ограничимся статистическим описанием, которое дает современная квантовая механика. Существенно заметить, что такое описание достаточно для предсказания и интерпретации экспериментальных результатов, по крайней мере на современном уровне.

5. Как со статистической точки зрения объясняется дифракция частиц, например электронов? Перед попаданием на дифракционное устройство электроны проходят определенную ускоряющую разность потенциалов, которой соответствует одно и то же значение длины волны де Бройля. Ускоряющий потенциал и является тем макроскопическим параметром, который выделяет квантовый ансамбль частиц. Пусть регистрация электронов производится фотопластинкой. В какое место фотопластинки попадет индивидуальный электрон, с достоверностью предсказать невозможно; это можно сделать только с той или иной степенью вероятности. Вероятность попадания электрона в то или иное место фотопластинки пропорциональна интенсивности волны де Бройля в этом месте. Отдельный электрон

оставляет на фотопластинке (после ее проявления) пятнышко. Если электронов мало, то фотопластинка будет напоминать мишень, простреленную небольшим количеством пуль. В расположении пятнышек на фотопластинке не обнаружится никакой закономерности. Закономерность выявится статистически, когда на пластинку попадет очень много электронов. В этом случае они преимущественно попадут в те места фотопластинки, где должны получиться дифракционные максимумы волн де Бройля. Совокупность соответствующих пятнышек и есть дифракционная картина, получающаяся на опыте. Пока электростатическое отталкивание между электронами несущественно, дифракционная картина получится одной и той же независимо от того, образуется ли она электронами, последовательно проходящими по одному через прибор, или сразу интенсивным пучком одинаково ускоренных электронов, в котором содержится то же число частиц.

6. Символический характер волн де Бройля проявляется, между прочим, в том, что функция (17.1), представляющая плоскую волну де Бройля $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$, *существенно комплексна.* С комплексными выражениями такого типа мы имели дело и в классической физике, но тогда физический смысл мы связывали только с вещественными частями этих выражений. Последние можно было и не дополнять соответствующими мнимыми частями. Это делалось только в целях сокращения математических преобразований и удобства интерпретации окончательных результатов. Не так обстоит дело в квантовой механике. Здесь функция $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$ *принципиально комплексна.* Все физические величины, имеющие реальный физический смысл, выражаются через *всю* комплексную функцию $\Psi(\boldsymbol{r}, t)$, а не только через ее вещественную часть. Конечно, можно было бы совсем избежать применения комплексных функций. Но тогда для изображения волны де Бройля потребовалась бы не одна, а *две* вещественные функции. Одна из них представляла бы вещественную часть, а другая — коэффициент при мнимой части комплексной функции Ψ. Но это только усложнило бы дело.

Теперь вероятность обнаружить частицу в каком-либо месте пространства можно представить квадратом модуля функции Ψ в том же месте, т. е.

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi.$$

В случае плоской волны де Бройля (17.1) этот квадрат модуля равен

$$\Psi^*(\boldsymbol{r}, t)\,\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \Psi_0^*\Psi_0 = \text{const},$$

т. е. равновероятно обнаружить частицу в любом месте пространства. Всякий другой результат для равномерно движущейся частицы в течение бесконечного времени несовместим

с однородностью пространства. Но он не получился бы, если бы вместо комплексного выражения (17.1) для волны де Бройля взять вещественное, например sin или cos. Это может служить одним из оправданий использования комплексных выражений вместо вещественных. Но будет ли наблюдаться интерференция волн, если каждая из них существенно комплексна? Легко видеть, что да. Действительно, пусть две волны де Бройля представляются выражениями

$$\Psi_1 = e^{i(kr-\omega t)}, \quad \Psi_2 = e^{i(kr-\omega t-\delta(r))},$$

т. е. между обеими волнами существует разность фаз $\delta(r)$. При их наложении получается волна $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$. Вероятность обнаружить частицу в каком-либо месте пространства будет пропорциональна

$$\Psi^*\Psi = (\Psi_1^* + \Psi_2^*)(\Psi_1 + \Psi_2) = (\Psi_1^*\Psi_1 + \Psi_2^*\Psi_2) + \\ + (\Psi_2^*\Psi_1 + \Psi_1^*\Psi_2) = 2 + (e^{i\delta} + e^{-i\delta}) = 2(1 + \cos\delta).$$

Она содержит интерференционный член $2\cos\delta(r)$, меняющийся в пространстве от -2 до $+2$, в зависимости от разности фаз $\delta(r)$. Таким образом, интерференция будет наблюдаться.

7. До сих пор говорилось только о плоских волнах де Бройля, представляемых выражением (17.1). Такие волны сопровождают свободное равномерное движение частиц. Необходимо теперь обобщить полученные результаты на случай *произвольных движений частицы в произвольных силовых полях*. В этих случаях полное описание состояния частицы в квантовой механике дается не плоской волной де Бройля, а какой-то более сложной комплексной функцией $\Psi(r, t)$, зависящей от координат и времени. Она называется *волновой функцией*. В частном случае свободного движения частицы волновая функция переходит в плоскую волну де Бройля (17.1). Сама по себе волновая функция вводится как некоторый *вспомогательный символ* и не относится к числу непосредственно наблюдаемых величин. Но ее знание позволяет *статистически предсказывать* значения величин, которые получаются экспериментально и потому имеют реальный физический смысл. Эта связь волновой функции с тем, что наблюдается в действительности, будет раскрываться постепенно по мере дальнейшего изложения. Сейчас же мы ограничимся только одной стороной этого вопроса.

Через волновую функцию определяется *относительная вероятность* обнаружения частицы в различных местах пространства. На этой стадии, когда говорится только об отношениях вероятностей, волновая функция принципиально определена с точностью до произвольного постоянного множителя. Если во всех точках пространства волновую функцию умножить на одно и то же постоянное (вообще говоря, комплексное) число, отлич-

ное от нуля, то получится новая волновая функция, описывающая в точности *то же состояние*. Не имеет смысла говорить, что Ψ равна нулю во всех точках пространства, ибо такая «волновая функция» никогда не позволяет заключить об относительной вероятности обнаружения частицы в различных местах пространства. Но неопределенность в определении Ψ можно значительно сузить, если *от относительной вероятности перейти к абсолютной*. Распорядимся неопределенным множителем в функции Ψ так, чтобы величина $|\Psi|^2 dV$ давала *абсолютную вероятность* обнаружения частицы в элементе объема пространства dV. Тогда $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$ будет иметь смысл *плотности вероятности*, которую следует ожидать при попытке обнаружения частицы в пространстве. При этом Ψ будет определена все еще с точностью *до произвольного постоянного комплексного множителя, модуль которого, однако, равен единице*. При таком определении должно быть выполнено *условие нормировки*

$$\int |\Psi|^2 dV = 1, \tag{19.3}$$

где интеграл берется по всему бесконечному пространству. Оно означает, что во всем пространстве частица будет обнаружена с достоверностью.

Нормировка (19.3) может оказаться невозможной, если интеграл (19.3) *расходится*. Так будет, например, в случае плоской волны де Бройля, когда вероятность обнаружения частицы одинакова во всех точках пространства. Но такие случаи следует рассматривать как идеализации реальной ситуации, в которой частица не уходит на бесконечность, а вынуждена находиться в ограниченной области пространства. Тогда нормировка (19.3) не вызывает затруднений. Но предельным переходом от нее можно получить рациональную нормировку и в случае частицы, не локализованной в конечной области пространства (см. § 30).

8. Итак, непосредственный физический смысл связывается не с самой функцией Ψ, а с ее *модулем* $\Psi^*\Psi$ (или вообще с какими-то выражениями, билинейными по Ψ^* и Ψ). Почему же в квантовой теории оперируют с волновыми функциями Ψ, а не непосредственно с экспериментально наблюдаемыми величинами $\Psi^*\Psi$? Это необходимо для истолкования волновых свойств вещества — интерференции и дифракции. Здесь дело обстоит совершенно так же, как во всякой волновой теории. Она (во всяком случае в линейном приближении) принимает справедливость *принципа суперпозиции самих волновых полей*, а не их интенсивностей и, таким образом, достигает включения в теорию явлений интерференции и дифракции волн. Так и в квантовой механике принимается в качестве одного из основных постулатов *принцип суперпозиции волновых функций*, заключаю-

щийся в следующем. *Если* $\Psi_1(\boldsymbol{r}, t)$ и $\Psi_2(\boldsymbol{r}, t)$ — *волновые функции, описывающие какие-то два состояния частицы, то всякая их линейная комбинация с постоянными коэффициентами* $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ *представляет также волновую функцию той же частицы, описывающую какое-то состояние ее.* Найдя Ψ указанным путем, можно в дальнейшем определить и плотность вероятности $\Psi^*\Psi$ в состоянии Ψ.

Оправданием такого принципа суперпозиции является согласие с опытом вытекающих из него следствий. Является ли принцип суперпозиции точным законом природы, или он верен только в линейном приближении, этот вопрос не может считаться выясненным. Мы будем строить дальнейшую теорию в предположении, что принцип суперпозиции выполняется точно.

Подчеркнем особо, хотя это и содержится в изложенном выше, что физический смысл волновой функции Ψ связан не только с ее модулем, но и с ее *фазой*, определяемой мнимой частью этой функции. Если бы речь шла о волновой функции только одного состояния, то можно было бы ограничиться одним только модулем. Но если речь идет о наложении состояний, то происходит их интерференция, а она определяется относительной разностью фаз волновых функций, описывающих эти состояния.

9. В связи с изложенным становится понятным, почему при рассмотрении обычных волн, например электромагнитных, инвариантность фазы волны $\omega t - \boldsymbol{kr}$ нами *доказывалась* (см. т. IV, § 107), тогда как в случае волн де Бройля *это не делалось*, а частота ω специально подбиралась так, чтобы указанная инвариантность была обеспечена (см. § 17, пункт 2). Дело в том, что доказательство, приведенное в т. IV (§ 107), предполагало *возможность счета волн*, проходивших мимо наблюдателя. *Для волн де Бройля такая возможность исключена*, ибо наблюдатель может следить не за самой волной Ψ, а только за плотностью вероятности $\Psi^*\Psi$. Поэтому указанное доказательство к волнам де Бройля неприменимо.

10. Частота волны де Бройля ω и вообще частота волновой функции относятся к *принципиально ненаблюдаемым величинам*. Этим можно воспользоваться, чтобы перейти к квантовой механике *в нерелятивистской форме*. И в классической механике обширная область явлений охватывается в нерелятивистском приближении. То же может быть сделано и в квантовой механике. К тому же здесь переход к релятивистскому рассмотрению осложняется следующим обстоятельством. В сильных полях, когда энергия поля (например, γ-кванта) превосходит $2m_ec^2$, начинается *рождение пар электрон — позитрон*. То же наблюдается в аналогичных случаях и для других частиц. По этой причине *последовательная релятивистская квантовая механика не может быть теорией одного тела* (одной частицы). *Тео*

рия одного тела возможна только в нерелятивистском приближении. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся только нерелятивистской квантовой механикой.

В нерелятивистской квантовой механике мы будем по-прежнему пользоваться соотношениями

$$\mathscr{E} = \hbar\omega, \tag{19.4}$$

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{19.5}$$

Однако собственную энергию частицы m_0c^2 учитывать не будем. Это значит, что, начиная с этого места, мы вводим новую частоту, отличающуюся от прежней частоты на постоянную. Для новой частоты сохраним прежнее обозначение ω. В частности, в случае свободного движения $\mathscr{E} = p^2/2m$, и закон дисперсии записывается в виде

$$\omega = (\hbar/2m)\, k^2 \tag{19.6}$$

вместо прежнего соотношения (19.2). Это приводит к новому выражению для фазовой скорости волн де Бройля:

$$v_\Phi = \omega/k = \hbar k/2m = p/2m = v/2. \tag{19.7}$$

Однако это не может отразиться на физических выводах теории, так как *фазовая скорость, как и сама частота* ω *волны де Бройля, относится к числу принципиально ненаблюдаемых величин.* Существенно, что физически наблюдаемые величины — плотность вероятности $\Psi^*\Psi$ и групповая скорость (17.8) — при новом выборе частоты остаются неизменными (см. § 17, пункт 3). Остаются неизменными, как это будет видно из дальнейшего, и все величины, доступные измерению на опыте.

11. Остановимся в заключение на общей характеристике всякой количественной физической теории. Такая характеристика особенно существенна при изучении квантовой механики. Как отмечал Л. И. Мандельштам (1879—1944), всякая теория состоит, вообще говоря, из двух дополняющих друг друга частей. Первая часть — это *математический аппарат теории*, т. е. уравнения между различными математическими символами, входящими в теорию. Вторая часть определяет *связь этих символов с природой*, с реальной действительностью. Без второй части теория иллюзорна — это чистая математика, а не естественная наука. Без первой части вообще нет количественной теории. *Только совокупность обеих частей составляет количественную физическую теорию.*

Классические теории всегда начинались со второй части. Смысл символов, которыми оперировала теория, считался известным заранее или устанавливался и уточнялся в процессе ее построения. Таковы были время, длина, масса, сила, электрический заряд, напряженности электрического и магнитного полей и т. д. Правда, точные научные определения соответ-

ствующих понятий иногда бессознательно подменялись наивными представлениями, заимствованными из повседневной жизни. Это приводило к трудностям. Так было, например, с понятиями пространства и времени, критический пересмотр которых привел к теории относительности. Но порядок построения теории всегда оставался прежним — сначала вырабатывались понятия и лишь потом устанавливались соответствующие уравнения. Квантовая механика пошла по другому пути. Сначала были установлены уравнения для каких-то символов (к числу их относится, например, волновая функция), физический смысл которых был совсем не ясен. Лишь потом занялись отысканием связи этих символов с реальной действительностью. Такой путь построения теории хотя и представляется противоестественным, но логически он допустим, если только связь с реальностью полностью установлена. По такому пути приходится идти и нам. Пока что мы связали волновую функцию Ψ с соответствующей плотностью вероятности $\Psi^*\Psi$. Но этим не исчерпывается физическая интерпретация всех понятий и величин, которые пришлось ввести в связи с функцией Ψ.

§ 20. Соотношение неопределенностей

1. В классической механике состояние материальной точки в каждый момент времени характеризуется ее *положением* и *импульсом*. Реальные микрочастицы — электроны, протоны, атомы, молекулы и пр. — более сложные объекты. *Нельзя характеризовать мгновенное состояние микрочастицы точными заданиями ее положения и импульса.* Причина этого в том, что всякая микрочастица проявляет и корпускулярные, и волновые свойства. Нельзя сказать, что в определенной точке пространства длина волны равна λ, если о волновом поле во всех остальных точках пространства ничего не известно. Длина волны есть *характеристика синусоиды*, а синусоида — *бесконечная периодическая кривая*. Если из нее вырезать малый кусочек и удалить все остальные части, то оставшийся кусочек потеряет самое характерное свойство синусоиды — ее периодичность. Для кусочка, малого по сравнению с λ, понятие длины волны неприменимо. Ясно, что выражения «длина волны в данной точке пространства x равна λ» или «частота волнового процесса в данный момент времени t равна ω» не имеют никакого смысла — величина λ не является функцией x, а величина ω — функцией t.

С другой стороны, если какое-либо волновое образование занимает ограниченную область пространства, то его всегда можно представить синусоидами. Только одной синусоиды для этого недостаточно. Требуется волновой пакет — суперпозиция множества синусоид различных частот, которые усиливались бы в определенном интервале пространства и взаимно гасили бы

друг друга вне этого интервала. Если длина волнового пакета равна Δx (ради простоты мы ограничиваемся одним измерением), то волновые числа k, необходимые для его образования, не могут занимать как угодно узкий интервал Δk. Минимальная ширина интервала Δk должна примерно удовлетворять соотношению

$$\Delta x \cdot \Delta k \gtrsim 2\pi \tag{20.1}$$

(см. т. IV, § 30). Это — *чисто волновое соотношение*. Из него следует, что в коротком радиосигнале (малое Δx) всегда представлены с заметной интенсивностью монохроматические волны с различными значениями λ. Такие сигналы будут приниматься приемниками, настроенными на различные волны. Если же требуется принимать сигналы, близкие к монохроматическим (малое $\Delta\lambda$), то они по необходимости должны быть длинными (большое Δx).

Напомним, как из элементарных соображений можно прийти к соотношению (20.1). Рассмотрим множество синусоид одинаковых амплитуд, волновые числа которых k последовательно возрастают от синусоиды к синусоиде на одну и ту же величину. В точке x фазы волн меняются от kx до $(k+\Delta k)x$, т. е. на величину $x\Delta k$. Если $x\Delta k = 2\pi$, то в этой точке все синусоиды взаимно гасят друг друга. Найдем ближайшую точку $x+\Delta x$, в которой будет происходить такое гашение. В этой точке разность фаз между крайними синусоидами будет

$$(k+\Delta k)(x+\Delta x) - k(x+\Delta x) = x\,\Delta k + \Delta x \cdot \Delta k = 2\pi + \Delta x \cdot \Delta k.$$

Ближайшее гашение произойдет, когда $\Delta x \cdot \Delta k = 2\pi$. Таким образом, все волновое возмущение разобьется на отрезки одинаковой длины Δx, причем на концах каждого отрезка волновое поле обратится в нуль. Такой результат получился потому, что все синусоиды были взяты с одной и той же амплитудой. Но если воспользоваться синусоидами всевозможных амплитуд, то можно усилить возмущение в пределах только одного отрезка Δx, а вне этого отрезка всюду его погасить. Это следует из математической теоремы Фурье, причем необходимым условием является выполнение соотношения типа (20.1). Именно такой случай мы и будем иметь в виду.

2. Рассмотрим теперь волновой пакет из волн де Бройля, размеры которого и соответствующие пределы волновых чисел удовлетворяют условию (20.1). Согласно статистической интерпретации вероятность обнаружения частицы будет отлична от нуля только в пределах пакета. А чему будет равен импульс частицы? Каждой волне де Бройля с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ соответствует значение импульса $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$. Определенного импульса для всего пакета не существует. Существует набор импульсов, заполняющих интервал от $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ до $\boldsymbol{p} + \Delta\boldsymbol{p} =$

$= \hbar(\boldsymbol{k} + \Delta\boldsymbol{k})$. Неизвестно, какой импульс будет обнаружен в волновом пакете при измерении. В лучшем случае можно указать только его вероятность. При измерении импульс будет обнаружен с той или иной вероятностью между $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{p} + \Delta\boldsymbol{p} = \hbar(\boldsymbol{k} + \Delta\boldsymbol{k})$. Поэтому, выражая $\boldsymbol{k}$ через $\boldsymbol{p}$, соотношение (20.1) можно переписать в виде

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim 2\pi\hbar = h. \tag{20.2}$$

Это соотношение называется *соотношением* или *принципом неопределенностей Гейзенберга для координаты и импульса частицы.* Оно определяет допустимый *принципиальный предел неточностей* Δx и Δp, с которыми состояние частицы можно характеризовать классически, т. е. координатой x и импульсом p. Чем точнее x, тем с меньшей точностью возможно характеризовать p, и наоборот. Но соотношение Гейзенберга никоим образом нельзя толковать в том смысле, что частица в каждый момент времени имеет определенные значения x и p, но мы их принципиально не можем узнать с большей точностью, чем это позволяет соотношение неопределенностей (20.2). Такая агностическая точка зрения существовала, но она совсем не соответствует природе изучаемых микрообъектов. Истинный смысл соотношения (20.2) отражает тот факт, что в природе *объективно не существует* состояний частиц с точно определенными значениями обеих переменных x и p.

Принцип неопределенностей был сформулирован Гейзенбергом в 1927 г. и явился важным шагом в интерпретации закономерностей микромира и построении квантовой механики.

В частном случае неопределенности Δp может и не быть ($\Delta p = 0$). Так будет, например, в случае плоской монохроматической волны де Бройля. Но тогда, согласно соотношению неопределенностей, $\Delta x = \infty$, т. е. о месте, где будет локализована частица, ничего сказать нельзя. Она может быть с равной вероятностью обнаружена в любой точке пространства. Напротив, когда $\Delta x = 0$, то $\Delta p = \infty$. В этом случае волновая функция стягивается в точку. При локализации частица будет обнаружена в одной определенной точке (например, начале координат), но об импульсе, который будет найден при локализации, можно высказать только вероятностное утверждение. Можно показать, что в этом случае все значения импульса будут равновероятны.

3. В трехмерном случае классически частица характеризуется тремя прямоугольными координатами x, y, z и сопряженными им импульсами p_x, p_y, p_z. В этом случае соотношения неопределенностей Гейзенберга выражаются тремя неравенствами

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim h, \quad \Delta y \cdot \Delta_y p \gtrsim h, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \gtrsim h. \tag{20.3}$$

Никаких ограничений на произведения типа $\Delta x \cdot \Delta p_y$, $\Delta y \cdot \Delta p_z$, которые получаются от умножения неопределенностей координат на неопределенности импульсов, сопряженных с другими координатами, соотношения неопределенностей не накладывают. Величины x и p_y, x и p_z одновременно могут иметь и совершенно точные значения.

4. Соотношению (20.2) можно придать точную количественную форму, которую мы приведем без доказательства. В соотношении (20.2) величины Δx и Δp точно не определены. Но любая волновая функция Ψ позволяет определить *среднее значение координаты* $\bar{x}$, а ее спектральный состав — *среднее значение* $\bar{p}$. Из этих величин находятся отклонения от среднего $\Delta x = x - \bar{x}$, $\Delta p = p - \bar{p}$ и средние квадраты этих отклонений $\overline{\Delta x^2}$ и $\overline{\Delta p^2}$. Точное соотношение неопределенностей гласит:

$$\overline{\Delta x^2} \cdot \overline{\Delta p^2} \geqslant \hbar^2/4. \qquad (20.4)$$

Как правило, мы не будем пользоваться этим соотношением, так как во всех принципиальных вопросах существенно знать лишь *порядок величины* $\Delta x \cdot \Delta p$, а не ее точное значение.

5. Мы распространим соотношения неопределенностей (20.3) и на случай *макроскопических тел*, хотя в этом случае и не существует никаких опытов, подтверждающих или опровергающих эти соотношения. Единственным оправданием соотношений неопределенностей в этих случаях служит наша уверенность в их универсальности и всеобщности. Поэтому мы поставим вопрос, как сказалось бы соотношение неопределенностей на движении макроскопического тела, если бы это соотношение в рассматриваемом случае было действительно верно? Возьмем маленький шарик с массой $m = 1$ г. Определим положение центра этого шарика с высокой точностью $\Delta x = 10^{-8}$ см, т. е. с точностью до размера атома. Тогда неопределенность импульса шарика будет $\Delta p \sim h/\Delta x \approx 6{,}63 \cdot 10^{-19}$ г·см/с, а неопределенность скорости $\Delta v = \Delta p/m \approx 6{,}63 \cdot 10^{-19}$ см/с. Такая точность недоступна никакому измерению, а потому и отступления от классического движения, вызываемые соотношением неопределенностей, далеко лежат за пределами возможностей эксперимента.

Совсем иначе обстоит дело с движением электрона в атоме. Имеет ли смысл говорить о классическом движении электрона по боровской орбите? Возьмем для определенности атом водорода и первую боровскую орбиту. Чтобы такое движение имело смысл, необходимо, чтобы неопределенность значения радиуса Δr была мала по сравнению с самим радиусом орбиты $r = \hbar^2/(me^2)$. Но в этом случае неопределенность значения радиального импульса будет

$$\Delta p_r \approx h/\Delta r \gg h/r = 2\pi\hbar/r = 2\pi p,$$

что превосходит сам импульс электрона $p = \hbar/r$. Аналогичное справедливо и для других боровских орбит, если только квантовое число не очень велико. При таких условиях представление о движении по классическим орбитам теряет смысл. Поэтому квантовая механика при описании движений электронов в атомах отказалась от понятия траектории — этому понятию здесь реально ничего не соответствует. Так же обстоит дело и с другими элементарными частицами при движении в очень малых областях пространства.

6. Соотношение (20.2) проявляется при всякой попытке измерения точного положения или точного импульса частицы. Оказывается, что уточнение положения частицы сказывается на увеличении неточности в значении импульса, и наоборот. Иллюстрируем это на трех примерах.

Первый пример. Пусть движение электрона описывается плоской монохроматической волной де Бройля. Электрон в таком состоянии обладает вполне определенным импульсом, но его координата совершенно не определена. Для определения x-координаты электрона на пути волны перпендикулярно к ее распространению ставится непрозрачный экран со щелью ширины d (рис. 40). Пусть координатная плоскость XY расположена в

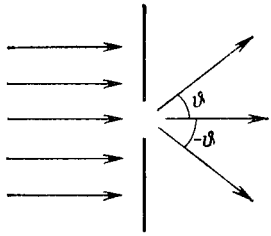


Рис. 40

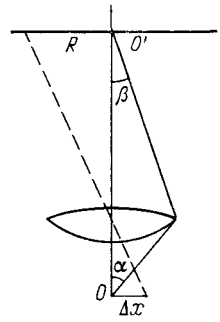


Рис. 41

плоскости экрана, причем ось X направлена перпендикулярно к щели. Если электрон прошел через щель, то в плоскости самой щели координата x будет зафиксирована с точностью $\Delta x \sim d$. Однако в результате дифракции на щели волновая функция электрона Ψ изменится. Она будет иметь максимумы и минимумы. Электрон же может быть обнаружен в любом месте, где $\Psi \neq 0$. Практически все волновое поле будет сосредоточено в пределах центрального максимума нулевого порядка. Его угловая ширина равна 2ϑ, причем $d \sin \vartheta = \lambda$. Этот центральный максимум мы приближенно можем принять за все поле, отбрасывая все его остальные части. В этом приближении после

прохождения через щель неопределенность Δp_x импульса электрона получится порядка $\Delta p_x = p \sin \vartheta$. Умножая это выражение на $\Delta x = d$ и принимая во внимание $d \sin \vartheta = \lambda$ и $p = h/\lambda$, получим $\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant h$, как и должно быть согласно соотношению Гейзенберга. Чем уже щель, тем точнее будет измерена координата электрона, но зато потеряется точность в значении его импульса.

Сужая щель до размеров $d < \lambda$, можно сделать неопределенность координаты сколь угодно малой. Однако при $d < \lambda$ волновое поле за щелью перестает быть плоской однородной волной де Бройля. Получается неоднородная волна, быстро затухающая на расстоянии порядка λ и меньше. В этом случае наша оценка Δp неприменима. Однако соотношение неопределенностей, как показывает более точное исследование, остается в силе.

Второй пример (мысленный опыт Гейзенберга с микроскопом). Пусть частица находится под микроскопом (рис. 41). Для определения ее положения она освещается монохроматическим фотоном короткой длины волны λ. По месту попадания фотона на фотопластинку и судят о положении частицы. При освещении пучком света изображением частицы служит дифракционная картина со светлыми и темными кольцами и светлым кружком в центре. Но с одним фотоном дифракционную картину получить нельзя. При рассеянии на электроне фотон с той или иной вероятностью может попасть в любую точку потенциально возможной дифракционной картины, где интенсивность света отлична от нуля. Практически все фотоны могут попасть только в пределы центрального кружка. Интенсивностью остальных колец можно пренебречь. Радиус центрального кружка $R \approx \approx \lambda/\beta$. В этом приближении положение точки попадания фотона в плоскости изображения может быть определено с точностью порядка R. Неточность положения Δx электрона в предметной плоскости найдется из условия синусов Аббе $R\beta = \Delta x \sin \alpha$, т. е. $\lambda = \Delta x \sin \alpha$. Чем меньше λ, тем точнее определяется положение частицы. Но при рассеянии фотона на электроне последний испытывает отдачу, в результате чего импульс электрона получает неконтролируемое приращение $\Delta p_x \sim \sim (h/\lambda) \sin \alpha$. Чем меньше λ, тем больше это неконтролируемое приращение. Таким образом, при одновременном измерении x и p_x мы приходим к соотношению неопределенности $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim \sim h$.

Третий пример. Рассмотрим измерение скорости движущегося макроскопического тела по допплеровскому смещению частоты при отражении монохроматического света от этого тела.

Пусть телом служит идеально отражающее плоское зеркало, движущееся в направлении нормали к своей поверхности, а свет (фотон) падает нормально на его поверхность. Допустим,

что падающий фотон распространяется в направлении движения зеркала. Тогда отраженный фотон отразится в обратном направлении. На основании законов сохранения энергии и импульса

$$\hbar\omega_0 + {}^1/_2 m v_0^2 = \hbar\omega + {}^1/_2 m v^2, \tag{20.5}$$

$$\hbar\omega_0/c + m v_0 = -\hbar\omega/c + m v, \tag{20.6}$$

где m — масса тела, v_0 и v — его скорости до и после отражения фотона, ω_0 и ω — частоты падающего и отраженного фотонов. Переписав эти уравнения в виде

$$m(v^2 - v_0^2) = 2\hbar(\omega_0 - \omega), \tag{20.7}$$

$$m(v - v_0) = (\hbar/c)(\omega + \omega_0), \tag{20.8}$$

почленным делением находим

$$v + v_0 = 2c(\omega_0 - \omega)/(\omega_0 + \omega).$$

Массу зеркала m можно считать бесконечно большой по сравнению с массой фотона. Тогда

$$v = v_0 = c(\omega_0 - \omega)/(\omega_0 + \omega). \tag{20.9}$$

Измерив частоты ω_0 и ω, можно по этой формуле вычислить скорость зеркала v. Частоту ω_0 можно считать измеренной точно. Тогда ошибка Δv в определении скорости будет определяться неточностью измерения частоты ω. Чтобы измерить ω с точностью $\Delta\omega$, для измерения требуется минимальное время Δt, удовлетворяющее условию $\Delta\omega \cdot \Delta t \sim 2\pi$. На основании (20.9)

$$\Delta v = -2c\omega_0\Delta\omega/(\omega_0 + \omega)^2 \approx -c\Delta\omega/2\omega_0.$$

Так как моменты отражения фотона известны с ошибкой Δt, то неточность в скорости v поведет к ошибке в определении координаты зеркала

$$\Delta x \sim |\Delta v \cdot \Delta t| \sim (c/2\omega_0)|\Delta\omega \cdot \Delta t| \sim \pi c/\omega_0.$$

Но согласно (20.8) при взаимодействии с фотоном зеркало получает неконтролируемое изменение импульса $\Delta p \sim 2\omega_0\hbar/c$. Следовательно, опять получается соотношение неопределенностей $\Delta x \cdot \Delta p \sim 2\pi\hbar = h$.

7. Приведенные примеры показывают, что измерения в квантовой области принципиально отличаются от классических измерений. Конечно, и те и другие измерения сопровождаются ошибками. Однако классическая физика считала, что путем улучшения методики и техники измерений ошибки в принципе могут быть сделаны сколь угодно малыми. Напротив, *согласно квантовой физике существует принципиальный предел точности измерений. Он лежит в природе вещей и не может быть превзойден никаким совершенствованием приборов и методов измерений.* Соотношения неопределенностей Гейзенберга и уста-

навливают один из таких пределов. Взаимодействие между макроскопическим измерительным прибором и микрочастицей во время измерения принципиально нельзя сделать сколь угодно малым. Если измеряется, например, координата частицы, то измерение неизбежно приводит к принципиально неустранимому неконтролируемому искажению первоначального состояния частицы, а следовательно, и к неопределенности в значении импульса при последующем измерении. То же самое происходит, если порядок измерения координаты и импульса частицы поменять местами.

8. Отметим некоторые выводы, вытекающие из соотношения неопределенностей (20.2).

Прежде всего видно, что *состояние, в котором частица находится в полном покое, невозможно.* Далее, в макроскопической физике импульс частицы определяется формулой $p = mv$. Для нахождения скорости v измеряют координаты частицы x_1 и x_2 в два близких момента времени t_1 и t_2. Затем находят частное $(x_2 - x_1)/(t_2 - t_1)$ и выполняют предельный переход $t_2 \to t_1$. Такой метод не годится для измерения мгновенной скорости микрочастицы. Действительно, предельный переход требует точного измерения x_1 и x_2. А точное измерение координаты существенно меняет импульс частицы. Ясно поэтому, что предельным переходом нельзя найти мгновенную скорость ни в одном положении частицы. Можно, правда, промежуток времени $t_2 - t_1$ взять длинным, а измерения x_1 и x_2 произвести с малой точностью. Тогда ошибки измерения мало скажутся на скоростях частицы и на значении дроби $(x_2 - x_1)/(t_2 - t_1)$. Но таким путем будет найдена *не истинная скорость частицы, а ее среднее значение на интервале времени* $t_2 - t_1$. Импульс микрочастицы можно определять по разности потенциалов, пройденной ею в ускоряющем электрическом поле, или по длине волны де Бройля λ, измеренной каким-либо дифракционным устройством.

В квантовой механике теряет смысл деление полной энергии $\mathscr{E}$ на кинетическую и потенциальную. Действительно, одна из этих величин зависит от импульсов, а другая от координат. Эти же переменные не могут иметь одновременно определенные значения. Энергия $\mathscr{E}$ должна определяться и измеряться лишь как *полная энергия без деления на кинетическую и потенциальную.* Об этом подробнее будет сказано ниже.

9. В классической теории не было параметра, определяющего размеры атома. Соотношение неопределенностей позволяет установить такой параметр. Рассмотрим для примера водородоподобный атом с зарядом ядра Ze. Рассуждая классически, напишем уравнение сохранения энергии

$$\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} = \text{const}.$$

Если предположить, что электрон вначале находился на бесконечности практически в состоянии покоя, то следует положить const $= 0$. Этим определится p^2, а затем

$$p^2r^2 = 2mZe^2r.$$

Соотношение неопределенностей возьмем в точной форме (20.4). Так как во всяком случае $\Delta r < r$, $\Delta p < p$, то из него следует $p^2r^2 > \hbar^2/4$, а потому $2mZe^2r > \hbar^2/4$, откуда

$$r > \frac{1}{Z}\frac{\hbar^2}{8me^2} = \frac{1}{Z}\cdot 0{,}66\cdot 10^{-9}\ \text{см}. \qquad (20.10)$$

Порядок размера атома эта формула определяет правильно. Численному коэффициенту не следует придавать особое значение, так как формула (20.10) носит только оценочный характер. В частности, оценка показывает, что в кулоновском поле ядра падение электрона на ядро невозможно. Более того, нахождение электрона внутри атомного ядра несовместимо с соотношением неопределенностей Гейзенберга.

Если применить такую же оценку к определению размеров атомного ядра, то в формуле (20.10) вместо m надо было бы подставить массу протона. В результате для радиуса ядра получилась бы величина примерно в 2000 раз меньшая, чем (20.10). Но и это слишком много (размер ядра порядка 10^{-13} см). Это показывает, что *для образования ядра кулоновских сил недостаточно*. В ядре должны действовать более мощные — *ядерные* — силы, превосходящие кулоновские примерно на два порядка.

10. Наряду с соотношением (20.1) в волновой теории выводится также соотношение

$$\Delta t\cdot\Delta\omega \gtrsim 2\pi \qquad (20.11)$$

(см. т. IV, § 29). Смысл этого соотношения состоит в том, что ограниченный во времени волновой процесс не может быть монохроматическим. Если процесс длится в течение времени Δt, то разброс частот $\Delta\omega$ входящих в него волн в лучшем случае удовлетворяет соотношению (20.11). Поэтому, если для наблюдения даже монохроматического процесса предоставлено малое время Δt, то частота процесса принципиально будет найдена в лучшем случае с ошибкой, подчиняющейся соотношению (20.11).

Если частоте ω сопоставить энергию по формуле $\mathscr{E} = \hbar\omega$, то формула (20.11) перейдет в

$$\Delta t\cdot\Delta\mathscr{E} \gtrsim 2\pi\hbar = h. \qquad (20.12)$$

Формула (20.12) называется *соотношением неопределенностей Гейзенберга для времени и энергии.*

Соотношение (20.12) означает, что чем короче время существования какого-то состояния или время, отведенное для его наблюдения, тем с меньшей определенностью можно говорить об энергии этого состояния. Наоборот, чем больше это время, тем с большей точностью определена энергия состояния. Если состояние стационарно, то оно может существовать бесконечно долго. Именно по этой причине энергия стационарного состояния имеет вполне определенное значение. Противоположным примером может служить нестабильная элементарная частица, распадающаяся за очень короткое время (скажем, порядка 10^{-20} с). Об определенной энергии такой частицы говорить не приходится. Поэтому при рассмотрении процесса ее распада не требуется налагать условие сохранения энергии.

ЗАДАЧИ

1. На какую кинетическую энергию $\mathscr{E}_{\text{кин}}$ должен быть рассчитан электронный (и протонный) ускоритель для исследования структур с линейными размерами $l \sim 1$ ферми (10^{-13} см)?

Ответ.

$$\mathscr{E}_{\text{кин}} > mc^2 \sqrt{1 + (\lambda/l)^2} - mc^2,$$

где $\lambda = h/(mc)$ — комптоновская длина волны электрона (протона). Для электрона

$$\mathscr{E}_{\text{кин}} > m_e c^2 \lambda_e / l \approx 720 \text{ МэВ}.$$

Для протона

$$\mathscr{E}_{\text{кин}} > m_p c^2 \sqrt{1 + (\lambda_p/l)^2} - m_p c^2 \approx 600 \text{ МэВ}.$$

2. Среднее время жизни атома в возбужденном состоянии составляет около $\Delta t \sim 10^{-8}$ с. При переходе атома в нормальное состояние испускается фотон, средняя длина волны которого равна $\lambda = 500$ нм. Оценить ширину $\Delta\lambda$ и относительную ширину $\Delta\lambda/\lambda$ излучаемой спектральной линии, если не происходит ее уширения за счет других процессов. (Такая ширина называется естественной шириной спектральной линии.)

Ответ.

$$\Delta\lambda \sim \frac{\lambda^2}{c\,\Delta t} \sim 10^{-4} \text{ нм}, \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim \frac{\lambda}{c\Delta t} \sim 10^{-7}.$$

3. Принимая во внимание, что классическая (корпускулярная) механика является приближенным предельным случаем механики волновой, найти условие, при выполнении которого рассеяние α-частиц и электронов на атомных ядрах можно рассчитывать классически, как это делал Резерфорд при выводе своей формулы (9.3).

Решение. Обозначим через a радиус атома. Можно считать, что рассеивающаяся частица подвергается действию кулоновских сил ядра только в пределах сферы радиуса a с центром в центре атома. Такая идеализация неприменима только при очень далеких прицельных расстояниях, когда получаются слишком малые углы рассеяния, при которых экспериментальные исследования не производятся. Рассмотрим плоскопараллельный пучок частиц с поперечным сечением Δx, падающий на атом, и выясним, при каких условиях его распространение в атоме можно рассматривать классически, т. е. без учета *дифракции частиц (как это делается в приближении геометрической оптики)*. Дифракционным расширением пучка, как известно из оптики (см. т. IV, § 6), можно пренебречь, если $l \ll \Delta x^2/\lambda$, где l — длина пучка. В рассматриваемой задаче под l следует понимать путь луча в кулоновом поле атома По по-

рядку величины $l \approx a, \Delta x \sim a$. Таким образом, условие применимости приближения геометрической оптики принимает вид $a \ll a^2/\lambda$, или $\lambda \ll a$. Подставив сюда выражение для длины волны де Бройля $\lambda = h/p = h/(2m\mathscr{E})^{1/2}$, находим искомое условие:

$$\mathscr{E} \gg h^2/(2ma^2). \tag{20.13}$$

При нашем рассмотрении не учтено действие ядерных сил. Но радиус ядра $a_{\text{яд}}$, где и действуют ядерные силы, примерно в 10^5 раз меньше радиуса атома $a_{\text{ат}}$. Поэтому на ядро падает примерно в $(a_{\text{ат}}/a_{\text{яд}})^2 \approx 10^{10}$ меньше частиц, чем на атом. Точно так же не играют существенной роли и кулоновские силы в непосредственной близости от ядра. Этим наше приближение оправдано.

При численных расчетах формулу (20.13) удобно переписать в виде

$$\mathscr{E} \gg \frac{(hc)^2}{2mc^2a^2}, \tag{20.14}$$

пользуясь численным значением $hc = 1{,}24 \cdot 10^{-4}$ эВ·см. Энергию mc^2 следует брать в эВ, а длину a в см. Для α-частицы $mc^2 = 3{,}75 \cdot 10^9$ эВ. Полагая $a = 10^{-8}$ см, получаем в этом случае

$$\mathscr{E} \gg 0{,}2 \text{ эВ}.$$

Энергия α-частицы порядка 1 МэВ, так что в случае α-частиц применение классической механики оправдано.

Для электрона $mc^2 = 0{,}511 \cdot 10^6$ эВ, а потому должно быть $\mathscr{E} \gg 120$ эВ. Таким образом, для электронов с кинетической энергией ~ 100 эВ классической механикой пользоваться уже нельзя.

Рассмотренную задачу можно было бы также решить на основе принципа неопределенностей Гейзенберга.

ГЛАВА IV

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. КВАНТОВАНИЕ

* *

§ 21. Уравнение Шредингера

1. Плоская волна де Бройля

$$\Psi = Ce^{i(kr-\omega t)} \tag{21.1}$$

является весьма специальным волновым образованием, соответствующим свободному равномерному движению частицы в определенном направлении и с определенным импульсом. Но частица, даже в свободном пространстве и в особенности в силовых полях, может совершать и другие движения, описываемые более сложными волновыми функциями. Основная задача волновой механики как раз и состоит в нахождении волновых функций и связанных с ними физических следствий в самых разнообразных условиях. Для ее решения служит *волновое уравнение*, найденное Шредингером в 1926 г. Это — *основное уравнение квантовой механики*, но оно справедливо только в *нерелятивистской квантовой механике*, т. е. в случае движений, медленных по сравнению со скоростью света в вакууме.

Уравнение Шредингера должно быть общим уравнением, т. е. должно быть пригодно для решения *всех*, а не только частных задач. Поэтому в него не должны входить значения параметров (например, начальные условия, конкретный вид силовых полей и пр.), выделяющие частные виды движения. В него могут входить мировые постоянные, например постоянная Планка. Могут входить массы и импульсы частиц, но их численные значения не должны быть конкретизированы. Силовые поля, в которых движется частица, также должны быть представлены в общем виде. Здесь дело обстоит так же, как с уравнениями Ньютона или Максвелла, которые приспособлены для решения всех, а не только частных механических или электродинамических задач. Кроме того, надо потребовать, чтобы уравнение Шредингера было *линейно и однородно* по Ψ. Этим будет обеспечена справедливость принципа суперпозиции волновых функций, необходимость которого диктуется интерференцией и дифракцией волн вещества (см. § 19, пункт 8).

2. При отыскании уравнения Шредингера заметим, что одним из решений его в свободном пространстве должна быть плоская волна де Бройля (21.1). Найдем дифференциальное уравнение, удовлетворяющее перечисленным выше условиям

решением которого является эта волна. Дифференцирование (21.1) по x дает

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = ik_x \Psi, \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -k_x^2 \Psi.$$

Такие же соотношения получим при дифференцировании по y и z. Сложением полученных вторых производных найдем

$$\nabla^2 \Psi = -k^2 \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi. \tag{21.2}$$

Это — дифференциальное уравнение, но не то, которое мы ищем. Действительно, при выводе величина p предполагалась постоянной, а потому уравнение (21.2) описывает конкретное движение с заданным постоянным импульсом. Продифференцируем теперь (21.1) по времени при постоянной ω:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega \Psi = -i \frac{\mathscr{E}}{\hbar} \Psi. \tag{21.3}$$

Это уравнение также не годится. Оно описывает движение частицы в свободном пространстве с постоянной кинетической энергией $\mathscr{E}$. Разделим, однако, почленно уравнение (21.2) на уравнение (21.3) и учтем, что в нерелятивистской механике $\mathscr{E} = p^2/2m$. Таким путем придем к однородному линейному уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi, \tag{21.4}$$

которое уже не содержит никаких индивидуальных параметров, выделяющих конкретное движение. Примем в качестве постулата, что уравнение (21.4) справедливо для любых движений частицы в свободном пространстве. Это уравнение и есть *уравнение Шредингера в отсутствие силовых полей.*

Обобщим теперь уравнение (21.4) на случай движений в силовых полях. Ограничимся случаем *потенциальных силовых полей*, которые, как и в классической механике, характеризуются *потенциальной функцией* или *потенциальной энергией* $U(\boldsymbol{r})$. Единственными непотенциальными силами, встречающимися в атомной механике, являются *силы магнитные*, но мы временно отвлечемся от их рассмотрения. Заметим теперь, что $\hbar/\partial t$ имеет размерность энергии. Значит, одинаковую размерность имеют и величины $i\hbar \dfrac{\partial \Psi}{\partial t}$ и $U(\boldsymbol{r})\Psi$. Поэтому прибавление в правой части уравнения (21.4) слагаемого $U(\boldsymbol{r})\Psi$ не меняет размерности этого уравнения. Можно думать, что полученное таким путем уравнение

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(\boldsymbol{r}) \Psi \tag{21.5}$$

будет правильно учитывать влияние потенциального силового поля на движение частицы. Это и есть *уравнение Шредингера.*

Путь, которым мы пришли к уравнению Шредингера, конечно, не может служить доказательством этого уравнения. Но уравнение Шредингера — существенно новый принцип. Его нельзя логически вывести из старых принципов, в которых он не содержится. Единственным доказательством уравнения Шредингера является только опыт — опытная проверка всех выводимых из него следствий. Такую проверку уравнение Шредингера выдержало.

3. В уравнении (21.5) в неявной форме уже заложена двойственная — корпускулярно-волновая — природа вещества. Согласно интерпретации волновой функции Ψ частица не локализована. Она, как принято говорить, с определенной вероятностью «размазана» в пространстве. Казалось бы, что при написании уравнения (21.5) это обстоятельство с самого начала должно быть принято во внимание, т. е. под U следовало бы понимать потенциальную энергию частицы с учетом всех возможных положений ее и их вероятностей. На самом деле в уравнении (21.5) это не предполагается. Потенциальная функция $U(r)$ рассматривается в нем так же, как в классической физике, т. е. как *функция локализованной, в частности точечной, частицы в силовом поле*. Например, в атоме водорода для электрона в поле ядра полагают $U(r) = -e^2/r$, т. е. поступают так же, как если бы обе эти частицы были локализованы.

4. Уравнение Шредингера — *первого порядка* по времени. Отсюда следует, что заданием волновой функции Ψ во всем пространстве в какой-либо момент времени (например, принимаемый за начальный) однозначно определяется функция Ψ также во всем пространстве во все последующие моменты времени. Не следует смотреть на это утверждение как на выражение принципа причинности в квантовой механике. Ибо выражаемая им «причинность» относится к волновой функции Ψ. А волновая функция связана с реально наблюдаемыми объектами вероятностными соотношениями. Поэтому квантовая механика, по крайней мере в современной ее форме, является *принципиально статистической теорией*.

5. Уравнение Шредингера, как это требовалось с самого начала для выполнения принципа суперпозиции, *линейно и однородно относительно функции* Ψ. В точной математической форме принцип суперпозиции сводится к двум утверждениям. Во-первых, *если* Ψ_1 *и* Ψ_2 *— какие-либо два решения уравнения Шредингера, то и всякая линейная комбинация их* $\alpha_1\Psi_1 + \alpha_2\Psi_2$ *с постоянными (вообще говоря, комплексными) коэффициентами* α_1 *и* α_2 *есть также решение того же уравнения*. Во-вторых, *если волновые функции* Ψ_1 *и* Ψ_2 *описывают какие-либо два состояния системы, то и линейная комбинация* $\alpha_1\Psi_1 + \alpha_2\Psi_2$ *также описывает какое-то состояние той же системы*. Конечно, состояние частицы определяется не самими коэффициентами α_1

и α_2, а только их отношением α_1/α_2. Состояние не изменится, если оба коэффициента умножить на одну и ту же вещественную или комплексную постоянную. Это позволяет, например, функцию $\Psi = \alpha_1\Psi_1 + \alpha_2\Psi_2$ нормировать (если интеграл $\int \Psi^*\Psi\, dV$, взятый по всему пространству, сходится).

6. Особое значение в квантовой механике имеют *стационарные состояния*. Это — такие состояния, в которых все наблюдаемые физические параметры не меняются с течением времени. Сама волновая функция Ψ не относится к этим параметрам. Она *принципиально ненаблюдаема*. Не должны меняться во времени только *физически наблюдаемые величины*, которые могут быть образованы из Ψ по правилам квантовой механики. Оказывается, что в стационарных состояниях

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \psi(\boldsymbol{r})\, e^{-i\omega t}, \tag{21.6}$$

где частота ω постоянна, а функция $\psi(\boldsymbol{r})$ не зависит от времени. Не располагая сейчас правилами составления из Ψ принципиально наблюдаемых величин, проверим, что одна из таких величин, а именно плотность вероятности $\rho = \Psi^*\Psi$, в состоянии (21.6) во времени остается постоянной. Действительно,

$$\rho = \psi^*(\boldsymbol{r})\, e^{i\omega t} \cdot \psi(\boldsymbol{r})\, e^{-i\omega t} = \psi^*(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r}),$$

а эта величина от времени действительно не зависит.

Для определения функций $\psi(\boldsymbol{r})$ в стационарных состояниях подставляем выражение (21.6) в уравнение (21.5) и находим

$$\hbar\omega\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})\right]\psi.$$

По аналогии со световыми квантами примем гипотезу, что величина $\hbar\omega$ представляет собой полную энергию частицы $\mathscr{E}$ в стационарном состоянии. Таким образом, для энергии в стационарном состоянии получается уравнение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})\right]\psi = \mathscr{E}\psi. \tag{21.7}$$

Это уравнение не содержит времени и называется *уравнением Шредингера для стационарных состояний*. В отличие от него (21.5) называется *временным* или *общим уравнением Шредингера*. В отношении потенциальной функции $U(\boldsymbol{r})$, входящей в уравнение (21.7), полностью справедливы замечания, которые были сделаны в связи с уравнением (21.5). Функция $U(\boldsymbol{r})$ определяется классически, как если бы никакими волновыми свойствами частица не обладала.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний, конечно, удовлетворяет принципу суперпозиции. Однако суперпозиция стационарных состояний с различными энергиями уже не будет стационарным состоянием.

Шредингер показал (см. § 22), что уравнение (21.7) полностью решает проблему квантования энергии системы. Для этого под $\mathscr{E}$ следует понимать энергию системы в стационарном состоянии, а относительно физического смысла самой волновой функции $\psi(\boldsymbol{r})$ никаких предположений вводить не требуется. Необходимо только наложить на решения $\psi(\boldsymbol{r})$ уравнения (21.7) некоторые *естественные условия*, которым они должны удовлетворять на бесконечности и в особых точках потенциальной функции $U(\boldsymbol{r})$. В следующем параграфе будет показано, что *такие решения существуют, вообще говоря, не при всяких значениях $\mathscr{E}$, а только при некоторых.* Это и есть избранные значения энергии в стационарных состояниях. В частности, для атома водорода получаются в точности те же значения $\mathscr{E}$, которые давала старая теория Бора. Это был первый крупный успех волновой механики, с которого началось ее дальнейшее бурное развитие.

7. Уравнение (21.7) в сочетании с принципом суперпозиции естественно приводит и *к правилу частот Бора.* С этой целью заметим, что всякий физический процесс характеризуется изменениями во времени каких-то реальных физических величин. Но в стационарных состояниях все реальные физические величины остаются постоянными. Поэтому волновая функция, описывающая состояние, в котором происходят реальные физические явления, должна быть обязательно *нестационарной.* Рассмотрим простейшее нестационарное состояние

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2, \tag{21.8}$$

представляющее собой суперпозицию двух стационарных состояний

$$\Psi_1 = \psi_1(\boldsymbol{r})\, e^{-i\omega_1 t}, \quad \Psi_2 = \psi_2(\boldsymbol{r})\, e^{-i\omega_2 t}. \tag{21.9}$$

Вычислим в этом состоянии простейшую реально наблюдаемую величину — плотность вероятности ρ. Получим

$$\rho = \Psi^*\Psi = (\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2) + \psi_2^*\psi_1 e^{i(\omega_2-\omega_1)t} + \psi_2\psi_1^* e^{-i(\omega_2-\omega_1)t}.$$

Учтем разность фаз, которая может существовать между ψ_1 и ψ_2. Для этого положим $\psi_1 = |\psi_1| e^{-i\delta_1}$, $\psi_2 = |\psi_2| e^{-i\delta_2}$, где δ_1 и δ_2 — величины вещественные. Тогда получим

$$\rho = (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) + 2|\psi_1| \cdot |\psi_2| \cos[(\omega_2 - \omega_1)t + (\delta_2 - \delta_1)]. \tag{21.10}$$

Такова (ненормированная) плотность вероятности состояния $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$. Она содержит постоянный член $(|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)$ и интерференционный член $2|\psi_1| \cdot |\psi_2| \cos(\omega_{12}t + \delta_2 - \delta_1)$, гар-

монически колеблющийся с боровской частотой

$$\omega_{12} = \omega_2 - \omega_1 = (\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1)/\hbar. \qquad (21.11)$$

Полная плотность вероятности ρ может меняться от максимального значения $(|\psi_1|+|\psi_2|)^2$ до минимального $(|\psi_1|-|\psi_2|)^2$. Она содержит член, осциллирующий с боровской частотой ω_{12}. Поэтому приведенное рассуждение в сочетании с классической электродинамикой наводит на мысль (но отнюдь не доказывает), что с той же частотой должно происходить и излучение света. Действительно, если e — заряд частицы, то величина ρe имеет смысл плотности вероятности электрического заряда в пространстве. Если бы она была просто плотностью заряда, а не ее вероятностью, то получился бы классический случай, в котором заряд периодически колеблется во времени. По классическим представлениям такой заряд должен излучать. Правдоподобно ожидать излучения и в квантовом случае, где плотность заряда заменяется ее вероятностью.

Правда, интерференционный член в (21.10) имеет характер незатухающей стоячей волны. Для поддержания непрерывного излучения, если оно уходит от системы, требуется подводить энергию. Но и в классической физике, например при рассмотрении излучения при незатухающих колебаниях диполя Герца, положение такое же. Мы рассчитываем поле и интенсивность излучения, отвлекаясь от того, каким механизмом поддерживается постоянство амплитуды и связанной с ней энергии колебаний.

Как и в первоначальной теории Бора, боровская частота ω_{12} появляется в результате квантовых переходов системы с одного энергетического уровня на другой.

§ 22. Уравнение Шредингера и квантование

1. Квантование энергии возникает потому, что на волновые функции, являющиеся решениями уравнения Шредингера (21.7), накладываются определенные естественные ограничения. При этих ограничениях уравнение (21.7) имеет решения, вообще говоря, не при всех, а только при избранных значениях параметра $\mathscr{E}$. Здесь дело обстоит аналогично тому, что имеет место в задаче о свободных колебаниях струны с закрепленными концами. Из-за закрепления концов эти колебания представляют собой стоячие волны с такими избранными частотами, что на длине струны укладывается целое число полуволн.

Естественные ограничения, накладываемые на решения уравнения Шредингера (21.7) (в несколько усиленной, но практически всегда выполняющейся форме), состоят в том, что *волновая функция $\psi(\boldsymbol{r})$ и ее первые пространственные производные должны быть конечны, однозначны и непрерывны даже в точ-*

ках (а также линиях и поверхностях) разрыва потенциальной функции $U(\boldsymbol{r})$. (Однозначность означает, что при обходе по любому замкнутому контуру функция $\psi(\boldsymbol{r})$ должна возвращаться к своему исходному значению.) Избранные значения параметра $\mathscr{E}$, для которых уравнение (21.7) имеет решения, удовлетворяющие перечисленным ограничениям, называются *собственными значениями величины* $\mathscr{E}$ для дифференциального уравнения (21.7), а соответствующие им решения — *собственными функциями* того же уравнения. *Собственные значения* $\mathscr{E}$ *и принимаются за возможные значения энергии в стационарных состояниях.* Собственные значения энергии $\mathscr{E}$ могут быть *дискретными*, а могут *непрерывно заполнять* конечный или бесконечный интервал. В первом случае говорят, что энергетический спектр *дискретный*, а во втором — *непрерывный*.

Поясним изложенное на частном случае одномерного движения частицы в потенциальном поле сил. Допустим, что частица движется вдоль оси X, а потенциальная функция $U(x)$

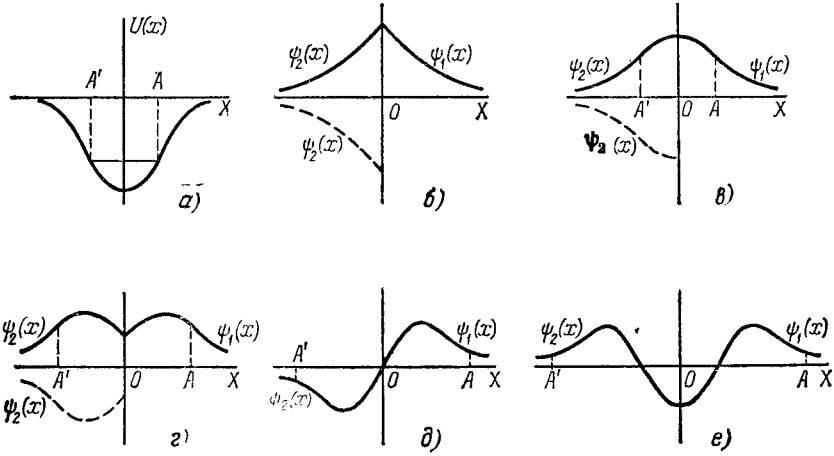


Рис. 42

имеет вид симметричной «потенциальной ямы» (рис. 42, *а*) конечной глубины. Пусть $U(x)$ максимальна при $x = \pm\infty$ и принимает там одно и то же значение. Примем это значение за нуль отсчета энергии. Таким образом, предполагается, что $U(x)$ всюду отрицательна и при $x = \pm\infty$ обращается в нуль. В одномерном случае уравнение Шредингера (21.7) принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\mathscr{E} - U)\psi = 0. \qquad (22.1)$$

Коэффициенты этого уравнения вещественны. Поэтому оно имеет вещественные решения, которыми и можно ограничиться.

Правда, всякое решение уравнения (22.1) останется таковым, если его умножить на постоянный множитель, который может быть и комплексным. Но комплексность не влияет на $\psi^*\psi$, а потому не сказывается ни на каких физических выводах теории.

2. Рассмотрим сначала случай, когда $\mathscr{E} < 0$. По классическим представлениям частица не может заходить в те области пространства, в которых $U > \mathscr{E}$, так как разность $\mathscr{E} - U$ равна $mv^2/2$, т. е. кинетической энергии, а она не может быть отрицательной. Частица может двигаться только между двумя точками, в которых $U = \mathscr{E}$. Достигнув одной из этих точек, частица должна повернуть обратно. Эти точки называются *точками поворота*. Согласно классической механике пространство вне точек поворота для частицы недостижимо. Но уравнение (22.1), если оно имеет решение, не равное тождественно нулю между точками поворота, должно и за точками поворота переходить в решение, не обращающееся тождественно в нуль. Действительно, решение уравнения (22.1), поскольку это уравнение второго порядка, однозначно определяется заданием ψ и $d\psi/dx$ в какой-либо одной точке пространства. Возьмем эту точку в области за точками поворота. Если допустить, что там $\psi = d\psi/dx \equiv 0$, то на основании сказанного функция ψ должна тождественно обращаться в нуль во всем пространстве, в частности и между точками поворота. Из изложенного следует, что не существует решения, которое было бы отлично от нуля между точками поворота и тождественно обращалось бы в нуль за этими точками.

Таким образом, плотность вероятности $\psi^*\psi$ отлична от нуля и за точками поворота. Значит, согласно квантовой механике, *существует конечная вероятность обнаружения частицы и в классически недостижимой области пространства, где* $U > \mathscr{E}$. Приведенное выше классическое рассуждение в квантовой механике неприменимо, поскольку в этом случае из-за принципа неопределенности теряет смысл разделение полной энергии на кинетическую и потенциальную. Состояние частицы с энергией $\mathscr{E}$ характеризуется единой волновой функцией во всем бесконечном интервале $-\infty < x < +\infty$, а не только ее частью на интервале между классическими точками поворота.

3. При $x \to \pm\infty$ уравнение (22.1) асимптотически переходит в

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0, \tag{22.2}$$

где при $\mathscr{E} < 0$ α — положительная постоянная, равная $\alpha = \sqrt{-2m\mathscr{E}/\hbar^2}$. Последнему уравнению удовлетворяют функции $C_1e^{-\alpha x}$ и $C_2e^{+\alpha x}$ при произвольных значениях постоянных C_1

и C_2. Вторая функция обращается в бесконечность при $x = +\infty$, тогда как первая, $C_1 e^{-\alpha x}$, остается регулярной при всех положительных значениях x. Аналогично, при всех отрицательных значениях x остается регулярной только функция $C_2 e^{+\alpha x}$.

Рассмотрим теперь два решения уравнения (22.1): одно $\psi_1(x)$, которое при положительных x на бесконечности асимптотически переходит в $C_1 e^{-\alpha x}$, другое $\psi_2(x)$, которое при отрицательных x на бесконечности асимптотически переходит в $C_2 e^{+\alpha x}$. Искомая функция $\psi(x)$, представляющая решение уравнения (22.1) во всей бесконечной области $-\infty < x < +\infty$, должна получаться сшиванием обоих решений $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ при $x = 0$. При таком сшивании должны оставаться непрерывными сама функция $\psi(x)$ и ее первая производная $d\psi/dx$. Иными словами, должны выполняться два равенства:

$$\psi_1(x) = \psi_2(x), \quad \frac{d\psi_1(x)}{dx} = \frac{d\psi_2(x)}{dx} \text{ при } x = 0. \tag{22.3}$$

Если фиксировать постоянную C_1, то постоянной C_2 можно распорядиться так, чтобы соблюдалось первое равенство. Однако второе равенство, вообще говоря, соблюдаться не будет. Если же удовлетворить второму равенству, то, вообще говоря, не будет соблюдаться первое. Обоим равенствам можно одновременно удовлетворить лишь при определенных значениях параметра $\mathscr{E}$. Эти избранные значения и будут *собственными значениями энергии* частицы или уравнения (22.1).

Для исследования возможных собственных значений $\mathscr{E}$ заметим, что знаки функций $d^2\psi/dx^2$ и $(\mathscr{E} - U)\psi$ противоположны. Это непосредственно видно из уравнения (22.1). Поэтому при $(\mathscr{E} - U)\psi > 0$ кривая $\psi = \psi(x)$ обращена выпуклостью вверх, а при $(\mathscr{E} - U)\psi < 0$ — вниз. В точках поворота $\mathscr{E} - U = 0$, а также при $\psi = 0$ эта кривая испытывает перегиб.

4. Рассмотрим сначала случай, когда обе точки поворота совпадают между собой, т. е. когда $\mathscr{E} = U_{\text{мин}}$, где $U_{\text{мин}}$ — наименьшее значение потенциальной функции U, принимаемое ею при $x = 0$. Тогда $\mathscr{E} - U \equiv U_{\text{мин}} - U \leqslant 0$. Если функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ выбрать положительными соответственно при $x = +\infty$ и $x = -\infty$, то в этих точках $(\mathscr{E} - U)\psi_1 < 0$, $(\mathscr{E} - U)\psi_2 < 0$, т. е. обе вторые производные $d^2\psi_1/dx^2$ и $d^2\psi_2/dx^2$ на бесконечности будут положительны. Значит, при убывании $|x|$ обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ начнут подниматься вверх. По мере убывания $|x|$ этот подъем только усилится, так как при этом величины $(\mathscr{E} - U)\psi_1$ и $(\mathscr{E} - U)\psi_2$, оставаясь отрицательными, будут непрерывно возрастать по модулю. Значит, при убывании $|x|$ обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ должны постоянно подниматься, будучи обращенными выпуклостями вниз (рис. 42, *б*). На кривой $\psi = \psi_1(x)$ первая производная $d\psi_1/dx$ отрицательна, а на кривой $\psi = \psi_2(x)$ — положительна. Поэтому невозможно

одновременно удовлетворить обоим условиям (22.3). Действительно, если при $x = 0$ удовлетворяется первое условие, то второе условие удовлетворяться не может из-за различия знаков производных $d\psi_1/dx$ и $d\psi_2/dx$: при сшивании $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ на кривой $\psi = \psi_1 + \psi_2$ появится угловая точка (рис. 42, *б*). Можно устранить разрыв первой производной, выбрав функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ противоположных знаков (на рис. 42, *б* отрицательная функция ψ_2 изображена пунктиром). Но тогда в точке $x = 0$ окажется разрывной сама функция $\psi = \psi_1 + \psi_2$. Из изложенного следует, что значение $\mathscr{E} = U_{\text{мин}}$ не может быть собственным значением энергии.

5. Будем теперь непрерывно увеличивать параметр $\mathscr{E}$, т. е. поднимать вверх горизонтальную прямую $U(x) = \mathscr{E}$ на рис. 42, *а*. Тогда точки поворота A и A' начнут непрерывно раздвигаться, находясь на равных расстояниях от начала координат, в силу симметрии потенциальной ямы $U = U(x)$. Поскольку A и A' являются точками перегиба, обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ между ними начнут загибаться вниз. Функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ выберем так, чтобы соблюдалось первое условие (22.3). При небольших значениях $\mathscr{E}$ обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ при $x = 0$ по-прежнему будут пересекаться под некоторым углом. Конечно, ввиду симметрии потенциальной ямы $U = U(x)$ эти кривые зеркально симметричны относительно вертикальной оси координат. По мере увеличения параметра $\mathscr{E}$, т. е. по мере раздвигания точек поворота A и A', угол между ними уменьшается. Всегда наступит момент, когда в точке $x = 0$ касательная к одной, а следовательно, и к другой кривой сделается горизонтальной. Тогда обе кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$ плавно перейдут одна в другую (рис. 42, *в*). Соответствующее значение параметра $\mathscr{E} = \mathscr{E}_1$ и будет *первым или наименьшим собственным значением энергии.* В случае симметричной потенциальной ямы наименьшее собственное значение $\mathscr{E}_1$ всегда существует.

6. При дальнейшем увеличении параметра $\mathscr{E}$, а следовательно, и расстояния между точками поворота кривые $\psi = \psi_1(x)$ и $\psi = \psi_2(x)$, по-прежнему загибаясь вниз, начнут опускаться. Опять на вертикальной оси появится угловая точка (рис. 42, *г*), т. е. второе условие (22.3) перестанет выполняться. Однако в качестве решения уравнения Шредингера при $x < 0$ теперь можно взять новую функцию $\psi_2(x)$, отличающуюся от прежней функции $\psi_2(x)$ знаком. Она изображена на рис. 42, *г* пунктирной кривой. Ясно, что эта пунктирная кривая зеркально симметрична с прежней кривой $\psi = \psi_2(x)$ относительно горизонтальной координатной оси, а следовательно, симметрична с кривой $\psi = \psi_1(x)$ относительно начала координат. Когда угловая точка, упомянутая выше, опустится в начало координат, верхняя кривая $\psi = \psi_1(x)$ непрерывно сомкнется с нижней (пунктирной) кривой, т. е. первое условие (22.3) будет выполнено. Со-

ответствующая результирующая кривая изображена на рис. 42, *д* уже всюду сплошной линией. При этом будет выполнено и второе условие (22.3), так как в начале координат $\psi_1 = \psi_2$, а потому оно является точкой перегиба результирующей кривой. Рассмотренному случаю соответствует *второе собственное значение энергии* $\mathscr{E} = \mathscr{E}_2$.

Третьему собственному значению $\mathscr{E} = \mathscr{E}_3$ соответствует волновая функция, представленная на рис. 42, *е*.

Продолжая этот процесс дальше, убеждаемся, что *собственные функции стационарных состояний имеют узлы, в которых они обращаются в нуль. Число узлов на единицу меньше номера соответствующего собственного значения энергии.*

7. Итак, при $\mathscr{E} < 0$ собственные значения энергии образуют *дискретный спектр*. Поскольку в этом случае волновая функция стационарного состояния на бесконечности асимптотически экспоненциально убывает, можно сказать, что при $\mathscr{E} < 0$ частица находится в практически ограниченной области пространства, т. е. совершает *финитное движение*. Напомним, что в классической механике условие финитности движения также имеет вид $\mathscr{E} < 0$ (см. т. I, § 25). Различие состоит только в том, что согласно классической механике частица не может проникать в пространство за точками поворота, тогда как по квантовой механике ее можно обнаружить и в этом пространстве, хотя и с вероятностью, быстро убывающей при удалении от точек поворота.

Число возможных стационарных состояний или энергетических уровней зависит от вида потенциальной функции $U(x)$. Оно может быть *конечным* или *бесконечным*. В частности, когда глубина симметричной потенциальной ямы достаточно мала, возможно всего *одно* стационарное состояние. Если же число дискретных энергетических уровней бесконечно велико, то, очевидно, с возрастанием номера уровня его энергия должна асимптотически приближаться к $\mathscr{E} = 0$, а расстояние между соседними уровнями — стремиться к нулю.

8. Отметим еще раз, что *не существует стационарного состояния с энергией* $\mathscr{E} = U_{\text{мин}}$. В противном случае частица все время находилась бы в точке $x = 0$, т. е. покоилась бы на дне потенциальной ямы, что противоречит принципу неопределенностей Гейзенберга (см. § 20, пункт 8). Наименьшая энергия, которую может иметь частица в потенциальной яме, равна $\mathscr{E}_1$. Эта энергия называется *нулевой энергией*. Нулевая энергия в заданной потенциальной яме $U(x)$ не может быть отнята от частицы, поскольку она является наименьшей допустимой энергией. Чтобы ее изменить, надо изменить саму потенциальную яму.

Нулевая энергия проявляется во многих явлениях. Примером может служить гелий. При абсолютном нуле температуры

его атомы не находятся в покое, а благодаря наличию нулевой энергии совершают так называемые *нулевые колебания*. Вблизи абсолютного нуля они еще достаточно интенсивны, тогда как силы молекулярного притяжения слабы. Этих сил недостаточно, чтобы жидкий гелий перевести в твердое состояние, даже при абсолютном нуле температуры. Требуется повысить давление на гелий до 24 атм или выше, чтобы он (при $T=0$) перешел в твердое состояние.

9. Осталось рассмотреть решение уравнения (22.1) при положительных значениях параметра $\mathscr{E}$. В этом случае на бесконечности уравнение (22.1) асимптотически переходит в

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\beta^2\psi=0, \tag{22.4}$$

где $\beta=\sqrt{2m\mathscr{E}/\hbar^2}$, т. е. β — положительная постоянная. Оно имеет два линейно независимых решения $\sin\beta x$ и $\cos\beta x$, остающиеся конечными при $x=\pm\infty$. Поэтому любое решение $\psi(x)$ уравнения (22.4) также конечно при $x\to\pm\infty$, хотя при этом оно и не стремится к определенному пределу, а осциллирует. Если $U(x)$ непрерывна, то будет непрерывно и всякое решение уравнения (22.4) вместе со своей производной в любой точке интервала $-\infty<x<+\infty$. Взяв любое решение, осциллирующее на отрицательной бесконечности, и продолжив его в сторону положительных x, мы получим всюду непрерывное решение с непрерывной производной, осциллирующее на положительной бесконечности. Условие сшивания (22.1) выполняется автоматически.

Таким образом, каким бы ни был положительный параметр $\mathscr{E}$, любое решение уравнения (22.1) может быть волновой функцией. Это значит, что при $\mathscr{E}>0$ энергетический спектр частицы *непрерывный*. Поскольку при $x=\pm\infty$ функция ψ остается конечной, частица с отличной от нуля вероятностью может уходить в бесконечность. Иными словами, при $\mathscr{E}>0$ движение частицы будет *инфинитно*. Таково же условие инфинитности движения и в классической механике (см. т. I, § 25).

10. В заключение заметим, что естественные требования, накладываемые на решения уравнения Шредингера, о которых говорилось в начале этого параграфа, могут быть ослаблены. Достаточно ограничиться трехмерным случаем. Во-первых, в этом случае потенциальная функция $U(\boldsymbol{r})$ может в некоторой точке обращаться в бесконечность. Пусть такой точкой является начало координат $r=0$. Тогда, как доказывается в квантовой механике, допустимы решения, которые в окрестности начала координат ведут себя как $\psi\sim 1/r^{\alpha}$ с положительным значением постоянной α. Однако должно быть $\alpha<1$. Во-вторых, из физических соображений ясно, что требование однозначности должно

налагаться не на саму функцию ψ, а *на плотность вероятности* $\psi^*\psi$. Но во всех вопросах, рассматриваемых в квантовой механике, оно сводится к однозначности ψ. На этих вопросах мы не можем останавливаться.

§ 23. Гармонический осциллятор

1. *Гармоническим осциллятором* в классической физике называют частицу, на которую действует сила, пропорциональная отклонению частицы из положения равновесия и направленная к нему. Осциллятор называется *одномерным*, если частица может двигаться только вдоль одной прямой. Последнюю мы примем за ось X, а положение равновесия — за начало координат. Потенциальная функция частицы имеет вид

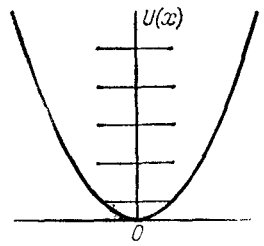


Рис. 43

$$U = {}^1/_2\, kx^2, \qquad (23.1)$$

где k — постоянная (*коэффициент упругости*), а x — отклонение частицы от положения равновесия. Графиком функции $U(x)$ является парабола (рис. 43). Согласно классической механике осциллятор совершает гармонические колебания с циклической частотой $\omega = \sqrt{k/m}$, где m — масса частицы.

В квантовой механике понятие силы не используется. Поэтому квантовый гармонический осциллятор следует определить как частицу с потенциальной функцией $U(x)$. Найдем энергии стационарных состояний осциллятора, следуя идеям предыдущего параграфа. Но здесь возникает следующая трудность. Функцию $U(x)$ нельзя нормировать так, чтобы она обращалась в нуль в бесконечности, так как при $x = \pm\infty$ она сама бесконечно велика. Но эта трудность искусственная. В реальных системах при возрастании $|x|$ начинают проявляться отступления от параболической формулы (23.1), так что $U(\pm\infty)$ становится конечной. Рассмотрим случай, когда $U(x)$ симметрична, так что $U(+\infty) = U(-\infty)$. Тогда методы предыдущего параграфа становятся применимыми. Но здесь удобнее за нуль $U(x)$ принять ее значение при $x = 0$. Мы проведем решение, предполагая, что формула (23.1) справедлива при любых x. Однако для реального осциллятора полученные результаты будут справедливы для не слишком больших значений $|x|$.

2. Уравнение Шредингера для одномерного гармонического осциллятора имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = \mathscr{E}\psi. \qquad (23.2)$$

Если ввести безразмерные величины

$$\lambda = 2\mathscr{E}/\hbar\omega, \quad \xi = x\sqrt{k/\hbar\omega}, \tag{23.3}$$

то оно преобразуется в

$$-\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi^2\psi = \lambda\psi. \tag{23.4}$$

При определенном значении параметра λ это уравнение имеет решение $\psi = e^{\alpha\xi^2}$, где α — постоянная, которая сейчас будет определена вместе с λ. Действительно,

$$\frac{d\psi}{d\xi} = 2\alpha\xi e^{\alpha\xi^2} = 2\alpha\xi\psi,$$

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = 2\alpha\psi + 2\alpha\xi\,\frac{d\psi}{d\xi} = (4\alpha^2\xi^2 + 2\alpha)\,\psi.$$

Подставляя эти значения в (23.4), получим

$$(1 - 4\alpha^2)\,\xi^2 - 2\alpha = \lambda,$$

причем это соотношение должно выполняться тождественно по ξ. Это будет тогда и только тогда, когда $1 - 4\alpha^2 = 0$, $\lambda = -2\alpha$, т. е. $\alpha = \pm 1/2$. Знак плюс следует отбросить, так как в этом случае функция $\psi = e^{\alpha\xi^2}$ обращалась бы в бесконечность при $\xi = \pm\infty$. Таким образом, получается решение

$$\psi = e^{-\xi^2/2}, \tag{23.5}$$

если $\lambda = 1$. Это решение не имеет узлов, а потому оно описывает *основное состояние гармонического осциллятора*. Ему соответствует нулевая энергия

$$\mathscr{E}_0 = (\lambda/2)\,\hbar\omega = \hbar\omega/2. \tag{23.6}$$

3. В стационарном состоянии с энергией $\mathscr{E}_n$ функция ψ должна иметь n узлов. Такое число узлов имеет функция

$$\psi = P_n(\xi)\,e^{-\xi^2/2}, \tag{23.7}$$

где $P_n(\xi)$ — полином n-й степени с некратными вещественными корнями. При избранных значениях параметра λ такая функция действительно является решением уравнения (23.4) и обращается в нуль на бесконечности. При таких значениях λ она и будет волновой функцией осциллятора. Дважды дифференцируя ее и подставляя $d^2\psi/dx^2$ в уравнение (23.4), получим

$$-P_n''(\xi) + \underline{2\xi P_n'(\xi)} + \underline{P_n(\xi)} = \underline{\lambda P_n(\xi)}. \tag{23.8}$$

Это соотношение должно выполняться тождественно по ξ. В нем все подчеркнутые члены являются полиномами степени n. Степень полинома $P_n''(\xi)$ на два меньше, т. е. равна $n-2$ ($n \geqslant 2$). Чтобы определить λ, достаточно сравнить коэффициенты при

старших членах подчеркнутых полиномов. Если коэффициент при ξ^n в полиноме $P_n(\xi)$ равен a_n, то в полиноме $2\xi P_n'(\xi)$ соответствующий коэффициент равен $2na_n$. Поэтому необходимо, чтобы выполнялось соотношение $2n + 1 = \lambda$. Тогда

$$-P_n''(\xi) + 2\xi P_n'(\xi) = 2nP_n(\xi). \tag{23.9}$$

Полиномы, являющиеся решениями этого уравнения, называются *полиномами Чебышева — Эрмита*. Можно доказать (на чем мы не останавливаемся), что все корни полиномов Чебышева — Эрмита некратные и вещественные. Это легко доказать для небольших n, фактически находя сами полиномы и вычисляя их корни (см. задачу к этому параграфу).

Подставляя $\lambda = 2n + 1$ в (23.3), находим энергетические уровни осциллятора:

$$\mathscr{E}_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{23.10}$$

Эти уровни *эквидистантны*, т. е. находятся на равных расстояниях друг от друга. На рис. 43 они изображены горизонтальными прямыми.

Классический осциллятор излучает свет только с *одной* частотой ω. Казалось бы, что в соответствии с правилом частот Бора в квантовом случае возможно излучение со всевозможными кратными частотами $N\omega$ (N — целое число). На самом деле при излучении фотона этого не происходит. Из этого затруднения в старой квантовой теории Бор вышел, руководствуясь принципом соответствия. Чтобы исключить кратные частоты, на переходы между уровнями энергии осциллятора было наложено ограничение, называемое *правилом отбора*. Согласно этому правилу квантовое число n осциллятора при излучении и поглощении фотона может меняться только на ± 1, т. е.

$$\Delta n = \pm 1. \tag{23.11}$$

Это правило отбора выводится и в последовательной квантовой механике, не обращаясь ни к какому принципу соответствия. Квантовая механика позволяет вычислить вероятность перехода осциллятора с одного уровня на другой с излучением или поглощением фотона. Оказалось, что эта вероятность обращается в нуль, когда правило отбора (23.11) не соблюдается.

ЗАДАЧА

Найти полиномы Чебышева — Эрмита и волновые функции одномерного гармонического осциллятора для $n = 1, 2, 3, 4, 5$.

Р е ш е н и е. Ради примера рассмотрим случай $n = 4$. Задача сводится к решению уравнения (23.9) в виде полинома

$$P_4(\xi) = a_4\xi^4 + a_3\xi^3 + a_2\xi^2 + a_1\xi + a_0.$$

Подставляя это выражение в уравнение (23.9) и сравнивая коэффициенты, найдем, что оно удовлетворяется при любом значении a_4, как это и должно быть согласно общей теории. Далее, находим $a_2 = -3a_4$, $a_0 = -{}^1/_4 a_2 = {}^3/_4 a_4$, $a_3 = a_1 = 0$. Итак,

$$P_4(\xi) = a_4(\xi^4 - 3\xi^2 + 3/4).$$

Корни этого полинома

$$\xi = \pm\sqrt{{}^1/_2(3 \pm \sqrt{6})}$$

вещественны и некратны.

Аналогично,

$$P_1(\xi) = a_1\xi,$$
$$P_2(\xi) = a_2(\xi^2 - 1/2),$$
$$P_3(\xi) = a_3(\xi^3 - {}^3/_2\xi),$$
$$P_5(\xi) = a_5(\xi^5 - 5\xi^3 + {}^{15}/_4\xi).$$

Волновые функции получаются умножением этих полиномов на $e^{-\xi^2/2}$. Их обычно нормируют к единице, т. е. подчиняют условию

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |P(\xi)\, e^{-\xi^2/2}|^2\, d\xi = 1.$$

§ 24. Одномерные прямоугольные потенциальные ямы

1. Квантование на основе уравнения Шредингера (22.1) полезно уяснить на примере одномерной симметричной «потенциальной ямы» прямоугольной формы. Так называется потенциальная функция $U(x)$, принимающая на интервале $-a < x < +a$ постоянное значение $-U_0$ и обращающаяся в нуль вне этого интервала (рис. 44). Для этого случая легко получить

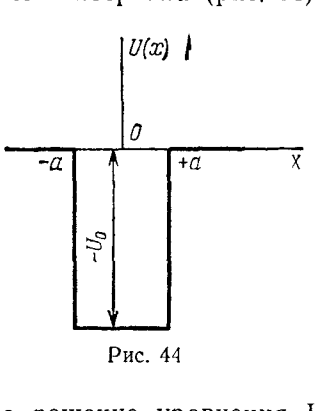


Рис. 44

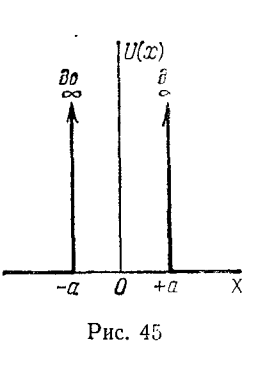


Рис. 45

точное решение уравнения Шредингера и на его основе рассмотреть задачу о квантовании энергии. Но этим значение прямоугольных потенциальных ям не исчерпывается. В ряде случаев (например, в ядерной физике) истинный ход потенциальной функции $U(x)$ неизвестен. Аппроксимируя $U(x)$ потенциальной ямой прямоугольной формы, получают в таких случаях

не только качественные, но даже количественные результаты оценочного характера.

2. Наиболее простым в математическом отношении является случай *бесконечно глубокой* потенциальной ямы, когда величина U_0 обращается в бесконечность. В этом случае целесообразно за нуль потенциальной функции принять ее значение на «дне» потенциальной ямы, т. е. на интервале $-a < x < +a$. Тогда на «стенках» ямы (т. е. при $x = \pm a$) функция $U(x)$ будет претерпевать разрыв от 0 до $+\infty$. Такая потенциальная яма изображена на рис. 45.

Математическое упрощение задачи при переходе от ямы конечной глубины к бесконечно глубокой яме связано с тем, что в последнем случае вне интервала $-a < x < +a$, где U всюду бесконечно велика, функция ψ должна обращаться в нуль. Действительно, согласно классической физике, частица с конечной энергией $\mathscr{E}$ не может попасть в область, где $U(x) = +\infty$. В квантовой механике это утверждение заменяется требованием обращения в нуль плотности вероятности $\psi^*\psi$, а следовательно, и самой функции ψ. Таким образом, достаточно рассмотреть решение уравнения Шредингера только в интервале $-a < x < +a$, что и ведет к упрощению задачи.

Внутри интервала $-a < x < +a$ $U(x) = 0$ и уравнение (22.1) принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \tag{24.1}$$

где введено обозначение

$$k^2 = 2m\mathscr{E}/\hbar. \tag{24.2}$$

Не теряя общности, достаточно ограничиться положительными значениями k, что и предполагается ниже. Общее решение уравнения (24.2) имеет вид

$$\psi = A\cos kx + B\sin kx,$$

причем на стенках ямы $x = \pm a$ должно быть $\psi = 0$. Это дает

$$A\cos ka + B\sin ka = 0 \quad \text{при} \quad x = +a,$$
$$A\cos ka - B\sin ka = 0 \quad \text{при} \quad x = -a.$$

Если $A \neq 0$, то $A\cos ka = 0$ и, следовательно, $\cos ka = 0$, $\sin ka \neq 0$, $B = 0$. Наоборот, если $B \neq 0$, то $B\sin ka = 0$ и, следовательно, $\sin ka = 0$, $\cos ka \neq 0$, $A = 0$. Таким образом, все решения уравнения (24.2) распадаются на два класса:

1) с четными функциями

$$\psi = A\cos kx, \quad ka = \pi/2,\ 3\pi/2,\ 5\pi/2,\ \ldots,$$

2) с нечетными функциями

$$\psi = B\sin kx, \quad ka = 2(\pi/2),\ 4(\pi/2),\ 6(\pi/2),\ \ldots$$

Возможность $ka = 0$ во втором случае исключается, так как тогда было бы $\psi = 0$, что не имеет физического смысла. Постоянные A и B обычно определяются из условия нормировки $\int_{-a}^{+a} |\psi|^2 dx = 1$ (для разбираемого нами вопроса это не имеет значения). Тогда получается

$$\psi = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{n\pi x}{2a} & \text{при нечетных } n, \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a} & \text{при четных } n. \end{cases} \tag{24.3}$$

В обоих случаях $k = n\pi/2a$, так что при любом целом n

$$\mathscr{E} = \frac{\hbar}{2m} k^2 = \frac{\hbar\pi^2}{8ma^2} n^2. \tag{24.4}$$

Отсюда видно, что энергия квантуется. Энергетические уровни *дискретны*, при $U_0 = +\infty$ число их бесконечно велико. Так как значение $n = 0$ исключается, то энергия наинизшего уровня равна $\hbar\pi^2/(8ma^2)$. Это — нулевая энергия, необходимость которой следует из общих положений.

Против приведенного решения можно выдвинуть следующее возражение. На всякой поверхности разрыва потенциальной функции $U(x)$ должны выполняться граничные условия

$$\psi_1(x-0) = \psi_2(x+0), \quad \frac{d\psi_1(x-0)}{dx} = \frac{d\psi_2(x+0)}{dx}, \tag{24.5}$$

где $\psi_1(x)$ — функция $\psi(x)$ по одну сторону поверхности разрыва, а $\psi_2(x)$ — по другую (см. § 22, пункт 1). В нашем случае внутри интервала $-a < x < +a$ $\psi = \psi_1$ дается выражениями (24.3), а вне этого интервала $\psi \equiv \psi_2 = 0$. Первое условие (24.5) выполняется, тогда как второе не выполняется. Таким образом, на стенках потенциальной ямы первая производная найденной нами функции $\psi(x)$ претерпевает разрыв непрерывности. Однако это противоречие с общими требованиями, которым должна удовлетворять функция $\psi(x)$, является только кажущимся и возникает в результате *математического перехода к пределу*. Во всяком реальном случае глубина ямы U_0 конечна, хотя и может быть очень большой. В этом случае вблизи стенки по обе стороны от нее $\psi(x)$ и $d\psi/dx$, вообще говоря, отличны от нуля, и условия (24.5) строго выполняются. Но при переходе к пределу бесконечно глубокой ямы они могут и не выполняться для предельных значений этих величин. Действительно, из соотношений (24.5) не следует, что должны выполняться

и предельные соотношения

$$\lim \psi_1(x-0) = \lim \psi_2(x+0),$$

$$\frac{d}{dx}\lim \psi_1(x-0) = \frac{d}{dx}\lim \psi_2(x+0).$$

Это на самом деле и происходит с производными функции $\psi(x)$. Найденное нами решение относится не к реальной функции $\psi(x)$ при очень большом значении U_0, а к ее *предельному значению при* $U_0 \to \infty$.

На этом примере с особой отчетливостью проявляется отмеченная выше аналогия между задачей о квантовании энергии и задачей о колебании струны с закрепленными концами. Действительно, в случае прямоугольной бесконечно глубокой потенциальной ямы обе задачи математически тождественны.

3. Рассмотрим теперь случай симметричной прямоугольной ямы *конечной* глубины (рис. 44). Потенциальную функцию $U(x)$ вне ямы примем равной нулю. Внутри ямы $U(x) = U_0 < 0$. За начало координат возьмем центр дна ямы O. Исследуем сначала случай, когда полная энергия $\mathscr{E}$ отрицательна, причем $U_0 < \mathscr{E} < 0$. Введем обозначения

$$k = +\sqrt{2m(\mathscr{E}-U_0)/\hbar^2}, \quad \alpha = +\sqrt{-2m\mathscr{E}/\hbar^2}. \tag{24.6}$$

Тогда уравнение Шредингера внутри ямы будет

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \tag{24.7}$$

а вне ямы

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2\psi = 0. \tag{24.8}$$

Общее решение уравнения (24.7) имеет вид

$$\psi = A\cos kx + B\sin kx. \tag{24.9}$$

Решением уравнения (24.8) является $e^{\pm\alpha x}$. Здесь надо выбрать такой знак, чтобы решение обращалось в нуль при $x = \pm\infty$. Таким образом, вне ямы должно быть

$$\psi = Ce^{-\alpha x} \quad \text{при } x > a,$$

$$\psi = De^{\alpha x} \quad \text{при } x < -a.$$

Из соображений симметрии следует, что плотность вероятности $|\psi|^2$ должна быть симметричной функцией x относительно начала координат. Следовательно, должно быть $C^2 = D^2$, т. е. возможны два случая: $C = D$ и $C = -D$. Постоянные A, B, C, D надо выбрать так, чтобы на краях ямы функция ψ и ее производная $d\psi/dx$ были непрерывны. На границе $x = +a$ это дает

$$A\cos ka + B\sin ka = Ce^{-\alpha a},$$

$$-kA\sin ka + kB\cos ka = -\alpha Ce^{-\alpha a},$$

а на границе $x = -a$

$$A\cos ka - B\sin ka = De^{-\alpha a},$$
$$kA\sin ka + kB\cos ka = \alpha De^{-\alpha a}.$$

Отсюда

$$2A\cos ka = (C+D)e^{-\alpha a}, \quad 2B\sin ka = (C-D)e^{-\alpha a},$$
$$2kA\sin ka = \alpha(C+D)e^{-\alpha a}, \quad 2kB\cos ka = -\alpha(C-D)e^{-\alpha a}.$$

Если $A \neq 0$ и $C = D$, то

$$k\operatorname{tg} ka = \alpha. \tag{24.10}$$

Если же $B \neq 0$ и $C = -D$, то

$$k\operatorname{ctg} ka = -\alpha. \tag{24.11}$$

Эти условия не могут быть удовлетворены одновременно, так как в противном случае получилось бы $k^2 = -\alpha^2$, а это невозможно ввиду вещественности k и α. Решение, когда все коэффициенты A, B, C, D равны нулю, физического смысла не имеет. Таким образом, все возможные решения разделяются на два класса: решения с четной волновой функцией, когда $A \neq 0$, $B = 0$, $C = D$, и решения с нечетной волновой функцией, когда $A = 0$, $B \neq 0$, $C = -D$.

Уровни энергии найдутся путем графического или численного решения уравнения (24.10) или уравнения (24.11), в которых положительные величины k и α определяются выражениями (24.6). Для графического решения введем безразмерные величины

$$\xi = ak, \quad \eta = a\alpha. \tag{24.12}$$

Тогда

$$\xi^2 + \eta^2 = -2mU_0a^2/\hbar^2, \tag{24.13}$$

причем для решений с четной волновой функцией из (24.10) следует

$$\eta = \xi\operatorname{tg}\xi, \tag{24.10а}$$

а для решений с нечетной волновой функцией из (24.11) получаем

$$\eta = -\xi\operatorname{ctg}\xi. \tag{24.11а}$$

На рис. 46, *а* построены кривые $\eta = \xi\operatorname{tg}\xi$, на рис. 46, *б* — кривые $\eta = -\xi\operatorname{ctg}\xi$. Вертикальными пунктирными линиями изображены асимптоты этих кривых. Ввиду положительности ξ и η нужны только участки кривых, расположенные в положительном квадранте ($\xi > 0$, $\eta > 0$). Пересечем эти кривые окружностью (24.13), радиус которой $\sqrt{-2mU_0}\,a/\hbar$ должен считаться известным, поскольку известны величины U_0 и a. Координаты точек пересечения этой окружности с кривыми (24.10а) и (24.11а) дадут возможные значения ξ и η, а следо-

вательно, k и α. После этого по формулам (24.6) легко найти значения $\mathscr{E}$. Число уровней всегда конечно и определяется глубиной $-U_0$ и шириной $2a$ потенциальной ямы. Например, если радиус окружности равен 7, то получается пять уровней. Точкам пересечения *1*, *3*, *5* соответствуют четные, а точкам *2*, *4* — нечетные волновые функции. Если $0 \leqslant -U_0 a^2 \leqslant \hbar^2\pi^2/(8m)$, то имеется только одна точка пересечения, которой соответствует четная волновая функция. Так как величина k существенно отлична от нуля, то из (24.6) следует, что $\mathscr{E} > U_0$. Все уровни

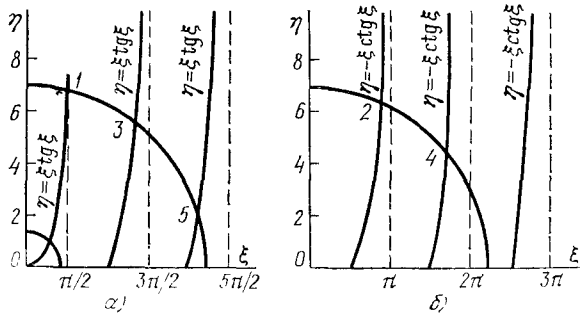


Рис. 46

энергии, в том числе и самый низший, лежат выше дна потенциальной ямы. Опять наше решение приводит к необходимости существования нулевой энергии.

4. Остается рассмотреть случай, когда $\mathscr{E} > 0$. В этом случае величина α чисто мнимая: $\alpha = i\beta$. Вместо (24.8) получается уравнение

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \beta^2\psi = 0. \qquad (24.8а)$$

Его решения:

$$\psi = A' \cos \beta x + B' \sin \beta x \quad \text{при} \quad x > +a,$$
$$\psi = A'' \cos \beta x + B'' \sin \beta x \quad \text{при} \quad x < -a.$$

Оба решения остаются конечными при любых значениях x, в частности сколь угодно больших по абсолютной величине. Они содержат четыре произвольных постоянных A', B', A'', B''. Эти решения надо сшить с решением внутри интервала $-a < x < +a$, которое представляется формулой (24.9), чтобы при этом оставались непрерывными ψ и $d\psi/dx$ на обеих стенках потенциальной ямы. Таким путем получаются четыре линейных уравнения относительно коэффициентов A', B', A'', B'', содержащие A и B в качестве параметров. Этого как раз достаточно, чтобы выразить эти неизвестные коэффициенты через A и B. При этом A и B могут принимать любые значения. Отсюда сле-

дует, что при $\mathscr{E} > 0$ энергия не квантуется — энергетический спектр *непрерывен*. Волновая функция не стремится к нулю при $x \to \pm\infty$, т. е. движение частицы *инфинитно*, как того и требует общая теория.

§ 25. Квантование в случае сферически симметричного силового поля

1. В атомной физике более важен случай, когда потенциальная функция U не одномерна, а *сферически симметрична* относительно некоторого силового центра. Примером может служить положительно заряженное атомное ядро, в электрическом поле которого движется электрон. Силовой центр (например, атомное ядро) мы сначала будем считать *бесконечно тяжелым* и *неподвижным*. Начало координат поместим в силовом центре. Обозначим через $\boldsymbol{r}$ радиус-вектор, проведенный из начала координат к рассматриваемой частице. Тогда в случае сферической симметрии $U = U(r)$, где $r \equiv |\boldsymbol{r}|$. В этом случае волновая функция ψ, т. е. решение уравнения Шредингера (21.7), может зависеть не только от r, но и от угловых переменных, определяющих направление радиус-вектора $\boldsymbol{r}$. Однако мы ограничимся здесь только *сферически симметричными решениями*, т. е. решениями, зависящими только от $|\boldsymbol{r}|$; $\psi = \psi(r)$. Тогда уравнение Шредингера для стационарных состояний (21.7) запишется в виде

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}\right) + [\mathscr{E} - U(r)]\,\psi = 0. \tag{25.1}$$

Это уравнение отличается от исследованного выше одномерного уравнения (22.1) наличием дополнительного члена $\frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}$. Однако подстановкой

$$\psi = \chi/r \tag{25.2}$$

оно приводится к виду

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi}{dr^2} + [\mathscr{E} - U(r)]\,\chi = 0. \tag{25.3}$$

Это уравнение математически тождественно с уравнением (22.1) для одномерного случая. Поэтому все результаты, полученные в § 22, сохраняют силу для вспомогательной функции $\chi(r)$. Единственное отличие состоит в том, что при $r = 0$ функция χ должна быть не только конечной, но и обращаться в нуль, так как в противном случае функция $\psi = \chi/r$ обращалась бы в бесконечность при $r = 0$. Поэтому половина решений, полученных в § 22, должна быть исключена. Надо оставить только решения, изображающиеся кривыми, проходящими через начало координат (рис. 47). При $\mathscr{E} < 0$ эти решения для положительных r представлены сплошными кривыми, а их продолжения

в область отрицательных r — пунктирными кривыми. Разумеется, в нашей задаче отрицательные r не имеют физического смысла и введены формально математически, чтобы получилась аналогия с одномерным случаем. Поэтому остается справедливой доказанная в § 22 теорема, что число узлов функции $\psi(r)$ (r существенно положительно) на единицу меньше номера соответствующего собственного значения. При этом точка $r=0$ за узел не считается. Рис. 47 иллюстрирует это утверждение.

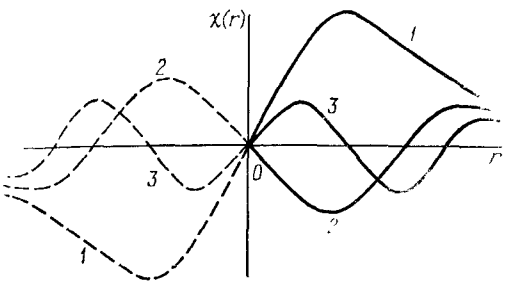


Рис. 47

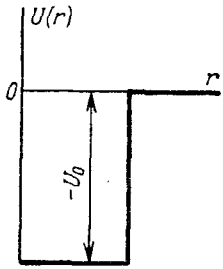


Рис. 48

2. Частным случаем сферически симметричного силового поля является *трехмерная сферически симметричная потенциальная яма*, сечение которой плоскостью, проходящей через силовой центр, имеет прямоугольную форму (рис. 48). Так называется трехмерная потенциальная функция U, зависящая только от расстояния r до силового центра, которая определяется выражениями

$$U(r)=\begin{cases} -U_0 & \text{при } r<a, \\ 0 & \text{при } r>a. \end{cases} \tag{25.4}$$

Из изложенного выше следует, что в этом случае сферически симметричные волновые функции $\psi(r)$ и значения $\mathscr{E}$ в стационарных состояниях находятся так же, как и в случае одномерной прямоугольной потенциальной ямы (см. § 24). Различие состоит только в том, что теперь четные решения уравнения (25.3) (если решения формально продолжить в сторону отрицательных r) должны быть исключены. Иными словами, при $\mathscr{E}<0$ остаются только решения

$$\begin{aligned} &\psi = B\sin kr \quad \text{при } 0<r<+a, \\ &\psi = Ce^{-\alpha r} \quad \text{при } r>+a, \end{aligned} \tag{25.5}$$

где k и α определяются прежними формулами (24.6). В соответствии с этим из двух формул (24.10а) и (24.11а) надо сохранить только вторую, т. е.

$$\eta = -\xi \operatorname{ctg}\xi, \tag{25.6}$$

причем ξ и η определяются прежними выражениями (24.12).

В случае одномерной симметричной ямы *всегда существует по крайней мере одно собственное значение* дискретного спектра энергии с четной волновой функцией. В случае сферически симметричной прямоугольной ямы этого может и не быть. Действительно, кривая $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$ первый раз пересекает горизонтальную ось координат в точке $\xi = \pi/2$, $\eta = 0$ (рис. 46, *б*). Из формулы (24.13) видно, что если

$$(\pi/2)^2 > -2mU_0a^2/\hbar^2,$$

т. е.

$$-U_0 < \pi^2\hbar^2/(8ma^2), \tag{25.7}$$

то эта кривая нигде не пересечется с окружностью (24.13). Это значит, что при условии (25.7) в потенциальной яме не появится *ни одного уровня дискретного спектра энергии*. Первый уровень появляется, когда крайняя левая кривая $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$ на рис. 46, *б* начинает пересекаться с соответствующей окружностью. Это происходит в точке $\xi = \pi/2$, $\eta = 0$. Из второго уравнения (24.6) следует, что в этом случае $\mathscr{E} = 0$, т. е. при возрастании глубины ямы первый уровень появляется на границе дискретного и непрерывного спектров. Расстояние этого уровня от дна потенциальной ямы равно $-U_0 = \hbar^2\pi^2/(8ma^2)$, как это легко получить из первой формулы (24.6). В рассматриваемом случае весь дискретный спектр состоит из одного только уровня нулевой энергии.

§ 26. Система двух взаимодействующих частиц

1. До сих пор мы рассматривали движение *одной* частицы в заданном силовом поле. Более реальным является случай *двух* частиц, взаимодействующих между собой. В классической механике в этом случае движение распадается на движение системы как целого в отсутствие внешних сил (*движение центра масс*) и на движение *одной частицы относительно другой* под действием сил взаимодействия между ними (*относительное движение*). Последнее формально сводится к движению одной частицы с заменой ее истинной массы на *приведенную массу*

$$m = m_1m_2/(m_1 + m_2), \tag{26.1}$$

где m_1 и m_2 — массы первой и второй частиц. Совершенно так же обстоит дело и в квантовой механике при рассмотрении стационарных состояний.

Исходным служит уравнение Шредингера для стационарных состояний двух частиц. Оно является естественным обобщением уравнения (21.7) и имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + U(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)\right]\psi = \mathscr{E}\psi. \tag{26.2}$$

Здесь

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}.$$

а через $\boldsymbol{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ и $\boldsymbol{r}_2(x_2, y_2, z_2)$ обозначены координаты рассматриваемых частиц. Потенциальная функция взаимодействия $U(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)$ зависит только от разностей координат первой и второй частиц. Обычно (в случае центральных сил) она является функцией только расстояния между ними $r \equiv |\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|$.

2. Преобразуем уравнение (26.2) к новым независимым переменным: координатам центра масс

$$\boldsymbol{R}(X, Y, Z) = \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2} \tag{26.3}$$

и координатам первой частицы относительно второй

$$\boldsymbol{r}(x, y, z) = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2. \tag{26.4}$$

Величина ψ теперь является функцией шести переменных: $\psi = \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$. Но мы для сокращения выкладок (без нарушения общности) произведем их только для функции $\psi(x_1, x_2)$ двух переменных x_1 и x_2 и соответственно для $\psi(X, x)$, где

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2}, \quad x = x_1 - x_2.$$

На основании инвариантности полного дифференциала

$$\frac{\partial\psi}{\partial x_1}dx_1 + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}dx_2 = \frac{\partial\psi}{\partial X}dX + \frac{\partial\psi}{\partial x}dx.$$

Подставим в правую часть

$$dX = \frac{m_1\,dx_1 + m_2\,dx_2}{m_1 + m_2}, \quad dx = dx_1 - dx_2.$$

Сравнением коэффициентов получаем

$$\frac{\partial\psi}{\partial x_1} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\right)\psi, \quad \frac{\partial\psi}{\partial x_2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\right)\psi.$$

Мы представили результат дифференцирования в операторной форме. Это позволяет сразу написать выражения для вторых производных:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\right)^2\psi =$$

$$= \frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial X^2} + 2\frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\right)^2\psi =$$

$$= \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial X^2} - 2\frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}.$$

Поделив эти соотношения соответственно на m_1 и m_2 и сложив, получим

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{1}{m_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}=\frac{1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial X^2}+\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}.$$

Теперь уже легко перейти к трем переменным, а затем представить уравнение Шредингера в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\right]\psi=\mathscr{E}\psi, \quad (26.5)$$

где ∇_R^2 и ∇^2 — операторы Лапласа соответственно в переменных X, Y, Z и x, y, z.

3. Оператор, действующий на ψ в левой части (26.5), распадается на сумму двух независимых членов, один из которых зависит только от $\boldsymbol{R}$, а другой только от $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$. В соответствии с этим решение уравнения (26.5) сводится к решению двух уравнений:

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\nabla_R^2\psi(\boldsymbol{R})=\mathscr{E}_R\psi(\boldsymbol{R}), \quad (26.6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})+U(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=\mathscr{E}_r\psi(\boldsymbol{r}), \quad (26.7)$$

где $\mathscr{E}_R$ и $\mathscr{E}_r$ — постоянные, удовлетворяющие условию $\mathscr{E}_R+\mathscr{E}_r=\mathscr{E}$. Из них первое описывает *свободное движение центра масс* системы — воображаемой частицы с массой m_1+m_2. Второе же описывает *относительное движение первой частицы относительно второй*, в нем истинная масса частицы заменена приведенной массой $m=m_1m_2/(m_1+m_2)$. В самом деле, произведение $\psi(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{R})$, в котором переменным является $\boldsymbol{R}$, а $\boldsymbol{r}$ рассматривается как параметр, т. е. в сущности как постоянная, описывает то же движение центра масс, что и функция $\psi(\boldsymbol{R})$. Аналогично, то же произведение $\psi(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{R})$ будет описывать относительное движение, если за переменную принять $\boldsymbol{r}$, а $\boldsymbol{R}$ рассматривать как параметр. Если теперь (26.6) умножить на $\psi(\boldsymbol{r})$, а (26.7) на $\psi(\boldsymbol{R})$ и оба уравнения сложить почленно, то мы получим, что функция $\psi=\psi(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{R})$ будет *общим решением* уравнения (26.5). Таким образом, *общая волновая функция, описывающая независимые движения центра масс и относительное движение частиц, распадается на произведение двух функций от различных переменных*: $\psi(\boldsymbol{r})$ и $\psi(\boldsymbol{R})$. При этом, как и в классической механике, полная энергия распадается на сумму энергий, связанной с движением центра масс системы, и энергии относительного движения частиц.

Если отвлечься от движения центра масс, считая его как бы неподвижным, то уравнение (26.6) отпадает. Остается только уравнение (26.7) для относительного движения частиц.

Поэтому это уравнение мы будем писать просто в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\boldsymbol{r})\psi = \mathscr{E}\psi. \qquad (26.8)$$

ЗАДАЧА

Дейтрон состоит из связанных протона и нейтрона. Они удерживают друг друга посредством короткодействующих *ядерных сил*. Потенциальную функцию взаимодействия можно аппроксимировать пространственной потенциальной ямой прямоугольной формы с глубиной $-U_0$ и радиусом a (расстояние между центрами протона и нейтрона). Дейтрон имеет *только одно* связанное состояние. Энергия связи дейтрона, измеренная экспериментально, составляет 2,225 МэВ. Этого недостаточно для определения двух неизвестных U_0 и a. Зададим $a = 2\cdot 10^{-13}$ см (это недалеко от истины). Мы не настаиваем, что это есть точное значение a. Наша цель — привести только схему расчета. Из этих данных определить глубину потенциальной ямы $-U_0$.

Р е ш е н и е. Представляет интерес только относительное движение протона и нейтрона. Поэтому можно воспользоваться уравнением (26.8), понимая под m приведенную массу системы. Если пренебречь различием масс протона и нейтрона, то приведенная масса будет $m/2$, где m — масса одной из частиц (например, протона). В дальнейших вычислениях используются следующие постоянные:

$$mc^2 = 938{,}28 \text{ МэВ}, \quad \hbar c = 1{,}97329\cdot 10^{-11} \text{ МэВ}\cdot\text{см}.$$

Так как у дейтрона только одно связанное состояние, то его энергия в этом состоянии $\mathscr{E} = -2{,}225$ МэВ. Это позволяет по формулам (24.6) и (24.12) найти η. Только в формуле (24.6) m следует заменить на $m/2$. Это дает

$$\eta^2 = -m\mathscr{E}a^2/\hbar^2 = -mc^2\mathscr{E}a^2/\hbar^2c^2 = 0{,}21437 \quad \eta = 0{,}463099.$$

Величину ξ находим из уравнения

$$\eta = -\xi \operatorname{ctg}\xi.$$

Сначала решаем это уравнение грубо графически, пользуясь крайней левой кривой на рис. 46, *б*. Затем уточняем решение аналитически с использованием интерполирования. Таким путем без труда находим

$$\xi = 1{,}81993.$$

Искомая глубина потенциальной ямы

$$-U_0 = \frac{\hbar^2c^2}{mc^2a^2}(\xi^2+\eta^2) = 36{,}61 \text{ МэВ}.$$

§ 27. Квантование водородоподобного атома в сферически симметричном случае

1. Приведем еще один пример на квантование энергии атомной системы. Речь идет о водородоподобном атоме. Рассмотрим частный случай, когда волновая функция ψ электрона в атоме *сферически симметрична*, т. е. зависит только от радиуса r — расстояния электрона от атомного ядра. Такой случай не предусматривался старой теорией Бора. В ней всякое движение электрона вокруг ядра происходило по *плоским орбитам* и, следовательно, не могло быть сферически симметричным. Но в

квантовой механике, в которой нет представления о движении электронов по орбитам, нет никаких препятствий для реализации сферически симметричных состояний атома. Из сферической симметрии следует, что в таких состояниях должна обращаться в нуль величина, соответствующая тому, что в классической механике называется моментом количества движения. В теории Бора нулевым моментом количества движения обладал бы электрон, движущийся прямолинейно вдоль радиуса. При таких движениях он неизменно претерпевал бы столкновения с атомным ядром. Старая теория Бора не давала удовлетворительного решения возникавшей здесь трудности, — чтобы избежать столкновений с ядром, она просто исключала возможность радиальных движений электрона. Понятно, что в квантовой механике подобной трудности не возникает.

2. Пусть Ze — заряд ядра. Естественно записать уравнение Шредингера в полярных координатах. В рассматриваемом случае сферической симметрии оно будет

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr} + \left(\frac{q}{r} - \beta^2\right)\psi = 0, \tag{27.1}$$

где введены обозначения

$$\beta^2 = -2m\mathscr{E}/\hbar^2, \quad q = 2mZe^2/\hbar^2 \tag{27.2}$$

Введем новую функцию $u(r)$ по формуле

$$\psi = \frac{u(r)}{r} e^{-\beta r}.$$

Тогда

$$\frac{d^2u}{dr^2} - 2\beta\frac{du}{dr} + \frac{q}{r}u = 0. \tag{27.3}$$

Ищем решение этого уравнения в виде ряда

$$u = \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^k, \tag{27.4}$$

где γ — постоянное число, пока что не определенное. Подставляя (27.4) в (27.3) и приравнивая члены с одинаковыми степенями, придем к соотношениям

$$\gamma(\gamma - 1) = 0, \tag{27.5}$$

$$k(k+1)a_{k+1} - 2\beta k a_k + q a_k = 0 \quad \text{при} \quad k \neq \gamma. \tag{27.6}$$

Из (27.5) следует, что либо $\gamma = 0$, либо $\gamma = 1$. Первая возможность исключается, так как при $\gamma = 0$ нулевой член ряда (27.4), т. е. a_0, был бы отличен от нуля. А в таком случае функция ψ при $r = 0$ обращалась бы в бесконечность как a_0/r, что противоречит общим требованиям, накладываемым на ψ в особых точках. Таким образом, разложение (27.4) должно начинаться с $k = 1$, а это значит, что $\gamma = 1$.

Исследуем теперь поведение ряда (27.4) на бесконечности. Из (27.6) получаем

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\beta k - q}{k(k+1)}. \tag{27.7}$$

Отсюда следует, что при $k \to \infty$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \to \frac{2\beta}{k+1}.$$

Сравним разложение (27.4) с разложением показательной функции:

$$e^{2\beta r} = \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (2\beta r)^k.$$

Коэффициенты c_k последнего разложения асимптотически ведут себя на бесконечности так же, как и коэффициенты a_k, ибо

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} = \frac{2\beta}{k+1}.$$

Значит, на бесконечности сумма ряда (27.4) асимптотически ведет себя как показательная функция $e^{+2\beta r}$, а волновая функция $\psi(r)$ — как $e^{\beta r}/r$, т. е. при произвольно выбранном значении $\mathscr{E}$ функция $\psi(r)$ при $r = \infty$ обращается в бесконечность. Этого не будет только для таких значений $\mathscr{E}$, при которых ряд (27.4) обрывается, т. е. переходит в сумму конечного числа членов. Пусть, например, при $k = n$ числитель формулы (27.7) $2\beta k - q = 0$. Тогда, как видно из (27.7), a_{n+1} и все последующие коэффициенты будут равны нулю, т. е. ряд (27.4) оборвется. Следовательно, n-й энергетический уровень определится условием $2\beta n - q = 0$. Используя его, из (27.2) находим

$$\mathscr{E} = -mZ^2e^4/2\hbar^2n^2, \tag{27.8}$$

что совпадает с соответствующей формулой теории Бора.

Изложенным еще не решается задача о спектре водородного и водородоподобного атомов, даже в ее наиболее грубой постановке. Чтобы объяснить спектральные серии, необходимо схему энергетических уровней дополнить *правилами отбора* при излучении фотонов. Оказывается, что переходы между найденными нами уровнями энергии, соответствующими сферически симметричным состояниям водородоподобного атома, являются *запрещенными*, т. е. не сопровождаются (дипольным) излучением. Для объяснения спектральных серий необходимо рассмотреть сферически несимметричные состояния водородоподобного атома и установить *правила отбора*. Это будет сделано ниже (см. § 39).

3. Для сравнения с теорией Бора найдем еще волновую функцию $\psi_1(r)$ основного состояния в сферически симметричном случае. Так называется стационарное состояние наименьшей энергии. Посмотрим, при каких значениях параметров $\mathscr{E}$ и a_1 уравнению (27.1) удовлетворяет экспоненциальная функция

$$\psi_1(r) = e^{-r/a_1}, \tag{27.9}$$

где $a_1 > 0$. Эта функция не имеет узлов. Поэтому, если $\psi_1(r)$ удовлетворяет уравнению Шредингера (27.1), то она и будет волновой функцией основного состояния. Дифференцируя $\psi_1(r)$ дважды по r и подставляя результаты в (27.1), получим

$$\frac{1}{a_1^2} - \frac{2}{a_1 r} + \frac{q}{r} - \beta^2 = 0.$$

Это соотношение должно выполняться тождественно по r, а потому должно быть

$$1/a_1^2 = \beta^2, \quad 2/a_1 = q,$$

или на основании (27.2)

$$a_1 = \hbar^2/mZe^2, \quad \mathscr{E} = \mathscr{E}_1 = -mZ^2e^4/2\hbar^2. \tag{27.10}$$

Последнее выражение является частным случаем (27.8) при $n = 1$, как и должно быть для основного состояния. Параметр a_1 имеет размерность длины, при $Z = 1$ он обращается в боровский радиус. О физическом смысле этого параметра в квантовой механике будет сказано несколько ниже.

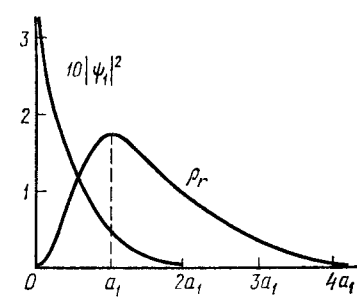


Рис 49

Функция $\psi_1(r)$ при $r = 0$ обращается в единицу, т. е. остается конечной. Следовательно, при $r = 0$ $u(r) = r\psi_1(r) = 0$, как того требует и общая теория.

Если функция ψ_1 нормирована, то $|\psi_1|^2$ дает объемную плотность вероятности обнаружения электрона в пространстве. Наряду с ней введем *радиальную плотность вероятности* ρ_r. Вероятность обнаружения электрона в сферическом слое между r и $r + dr$ равна объему этого слоя $4\pi r^2 dr$, умноженному на $|\psi_1|^2$, т. е. $4\pi r^2 |\psi_1|^2 dr$. Эту вероятность можно представить в виде $\rho_r dr$. Величина ρ_r и есть радиальная плотность вероятности — произведение $\rho_r dr$ дает вероятность того, что электрон будет обнаружен на расстоянии от ядра между r и $r + dr$. Таким образом,

$$\psi_1 = Ce^{-r/a_1}, \quad \rho_r = 4\pi C^2 r^2 e^{-2r/a_1}.$$

Интегрируя второе выражение по r в пределах от 0 до $+\infty$ и приравнивая результат единице, находим нормировочную постоянную C и таким путем получаем

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi a_1^3}}\, e^{-r/a_1}, \quad \rho_r = \frac{4}{a_1^3} r^2 e^{-2r/a_1}. \tag{27.11}$$

На рис. 49 представлены графики кривых $|\psi_1|^2$ и ρ_r. Ординаты первой кривой увеличены в десять раз. Кривая ρ_r проходит через максимум при $r = a_1$. Следовательно, в квантовой механике радиус первой боровской орбиты надо истолковать как такое расстояние от ядра, на котором вероятность обнаружения электрона максимальна.

ЗАДАЧИ

1. Найти среднее расстояние $\bar{r}$, на каком будет обнаружен электрон от ядра атома, если последний находится в основном состоянии.

Ответ. $\bar{r} = {}^3/_2 a_1$.

2. В той же задаче найти среднее значение $\overline{(1/r)}$ обратного расстояния электрона от ядра.

Ответ. $\overline{(1/r)} = 1/a_1$.

3. Найти средние значения потенциальной $\bar{U}$ и кинетической $\bar{\mathscr{E}}_{\text{кин}}$ энергий основного состояния водородоподобного атома.

Ответ. $\bar{U} = -Ze^2/a_1$; $\bar{\mathscr{E}}_{\text{кин}} = Ze^2/2a_1 = -\bar{U}/2$. Отметим, что такое же соотношение между U и $\mathscr{E}_{\text{кин}}$ получилось бы в классической механике для электрона, движущегося вокруг ядра по всякой круговой орбите.

4. Определить уровни энергии в сферически симметричном состоянии водородоподобного атома по числу узлов волновой функции, подобно тому как это было сделано в § 23 для гармонического осциллятора.

Решение. Волновые функции возбужденных состояний должны иметь узлы, число которых на единицу меньше номера соответствующего стационарного состояния. Этому условию для n-го стационарного состояния удовлетворяет выражение

$$\psi_n(r) = P_{n-1}(r)\, e^{-r/a_n},$$

где a_n — положительная постоянная, а $P_{n-1}(r)$ — полином степени $n-1$, все корни которого вещественны и различны. Необходимо, чтобы функция $\psi_n(r)$ удовлетворяла уравнению Шредингера (27.1). Простым дифференцированием находим

$$\frac{d\psi_n}{dr} = \left(-\frac{1}{a_n} P_{n-1} + P'_{n-1}\right) e^{-r/a_n},$$

$$\frac{d^2\psi_n}{dr^2} = \left(\frac{1}{a_n^2} P_{n-1} - \frac{2}{a_n} P'_{n-1} + P''_{n-1}\right) e^{-r/a_n}.$$

После подстановки в (27.1) получаем

$$\frac{1}{a_n^2}P_{n-1}-\frac{2}{a_n}P'_{n-1}+P''_{n-1}-\frac{2}{a_n}\frac{P_{n-1}}{r}+\frac{2P'_{n-1}}{r}+\frac{qP_{n-1}}{r}-\beta^2P_{n-1}=0.$$

Это соотношение должно выполняться тождественно по r. Старшую степень r^{n-1} содержат только первое и последнее слагаемые. Поэтому должно быть

$$1/a_n^2=\beta, \quad \text{или} \quad 1/a_n=\beta$$

Степень r^{n-2} содержат только подчеркнутые члены. При этом при взятии производной P_{n-1} появляется коэффициент $(n-1)$. С учетом этого

$$-\frac{2(n-1)}{a_n}-\frac{2}{a_n}+q=0, \quad \text{или} \quad \frac{2n}{a_n}=q.$$

Таким образом,

$$a_n=\frac{2n}{q}=n\frac{\hbar^2}{mZe^2}=na_1,$$

$$\mathscr{E}=-\frac{\hbar^2\beta}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2ma^2}=\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2},$$

что совпадает с ранее полученными результатами.

Недостаток приведенного решения — в том, что мы не исследовали до конца, что наша функция $\psi_n(r)$ действительно является решением уравнения Шредингера. Для небольших n, подобно тому как это было сделано в § 23, нетрудно найти в явном виде полиномы $P_{n-1}(r)$ и соответствующие им постоянные a_n. Таким путем можно убедиться, что функции $\psi_n(r)=P_{n-1}(r)\times e^{-r/a_n}$ действительно удовлетворяют уравнению Шредингера. Можно проверить также, что все корни полинома $P_{n-1}(r)$ вещественные и некратные.

§ 28. Потенциальные барьеры

1. К задаче о квантовании энергии в потенциальных ямах примыкает задача о прохождении частицы через потенциальные барьеры. Ограничимся рассмотрением *одномерных потенциальных барьеров*, когда потенциальная функция U зависит только от одной координаты x. Потенциальным барьером такого типа называется ограниченная параллельными плоскостями область пространства, в которой потенциальная функция $U(x)$ больше, чем в примыкающих областях.

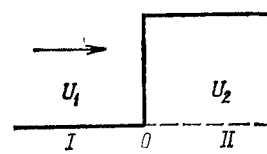


Рис. 50

Начнем с простейшего идеализированного случая *прямоугольного потенциального барьера*, когда одна из его стенок удалена в бесконечность (рис. 50). Такой барьер может быть назван *ступенчатым*, так как потенциальная функция $U(x)$ в этом случае представляется ступенчатой линией:

$$U(x)=\begin{cases}U_1=\text{const} & \text{в области } I, \text{ где } x<0,\\ U_2=\text{const} & \text{в области } II, \text{ где } x>0,\end{cases} \tag{28.1}$$

причем $U_2 > U_1$. На границу барьера слева с постоянной скоростью налетает частица или поток частиц. С классической точки зрения частица ведет себя по-разному в зависимости от того, будет ли ее полная энергия $\mathscr{E}$ больше или меньше U_2. В первом случае, когда $\mathscr{E} > U_2$, частица, достигнув границы барьера, будет продолжать движение в прежнем направлении, но с меньшей кинетической энергией. Во втором случае, когда $\mathscr{E} < U_2$, частица вообще не может проникнуть через границу барьера. Она отразится от него и начнет движение в обратном направлении с той же кинетической энергией.

2. Совсем иное решение задачи дает квантовая механика. Здесь движение частицы, хотя и символически, связано с распространением волны. Основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера — описывает (и притом детерминистически) распространение именно *волн*, а не движение частиц. Переход же от поведения волн к движению частиц устанавливается *вероятностными законами*. Поэтому поставленная нами задача должна быть переформулирована, а затем решена для волн на основе уравнения Шредингера. Последнее мы будем записывать в виде

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0, \tag{28.2}$$

где

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(\mathscr{E} - U), \tag{28.3}$$

причем U имеет разные, но постоянные значения U_1 и U_2 по разные стороны границы барьера. Соответствующие им значения k обозначаются через k_1 и k_2.

Вместо потока частиц теперь надо предположить, что в области I к границе барьера распространяется плоская монохроматическая волна

$$\psi_1 = e^{i(k_1 x - \omega t)}.$$

Чтобы удовлетворялись граничные условия для ψ и $d\psi/dx$ на границе барьера, в области I должна существовать отраженная волна

$$\psi_1' = r\, e^{-i(k_1 x + \omega t)},$$

а в области II — прошедшая волна

$$\psi_2 = d\, e^{i(k_2 x - \omega t)}.$$

Амплитуда падающей волны принята равной единице, что, очевидно, не нарушает общности получаемых ниже результатов. Постоянные r и d называются *амплитудными коэффициентами* отражения и пропускания волн. Для их определения заметим, что функция ψ и ее производная по x на границе барьера должны быть непрерывны. Это значит, что при $x = 0$ должны

выполняться соотношения

$$(\psi_1 + \psi_1') = \psi_2, \quad \frac{d}{dx}(\psi_1 + \psi_1') = \frac{d\psi_2}{dx},$$

или

$$1 + r = d, \quad k_1 - k_1 r = k_2 d.$$

Отсюда находим

$$r = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \quad d = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}. \tag{28.4}$$

Это такие же соотношения, но записанные в иной форме, которые были получены в оптике для *коэффициентов Френеля* (1788—1827) при нормальном падении света на границу раздела сред (см. т. IV, §§ 65, 69). Они справедливы не только при $U_2 > U_1$ (потенциальный барьер), но и при $U_2 < U_1$ (потенциальная яма).

3. Принципиальное отличие квантовомеханического решения от классического состоит в том, что в классической физике частица *локализована*, а в квантовой механике — нет. В классической физике говорят об энергии и состоянии частицы, когда она находится в определенном месте пространства, независимо от того, что происходит в остальных местах пространства. В квантовой механике это не так. Решение, даваемое квантовой механикой, волна, есть понятие, относящееся *ко всему пространству*. Падающая волна органически связана с отраженной и прошедшей волнами. Нельзя выделить одну из этих волн, отвлекаясь от остальных. Полная энергия $\mathscr{E}$ относится не к какой-либо одной волне, а к *состоянию частицы в целом*, определяемому всеми тремя функциями ψ_1, ψ_1', ψ_2. Понимание этого обстоятельства позволяет избежать многих парадоксальных выводов, связанных с прохождением частиц через потенциальные барьеры.

Заметим еще, что задача об определении амплитудных коэффициентов отражения и пропускания волн есть чисто *детерминистическая задача*. Она формулируется и решается в стиле классической физики — на основе точно сформулированного уравнения Шредингера и соответствующих ему граничных условий. Но не эти коэффициенты определяют реальные величины, с которыми приходится иметь дело на опыте. На опыте измеряются *коэффициенты отражения и пропускания* не для волн, а *для частиц*. Они же связаны с амплитудными коэффициентами отражения и пропускания волн *вероятностными соотношениями*. Коэффициенты отражения и пропускания для частиц определяются ниже. Таким образом, отражение частиц от потенциального барьера и прохождение через него определяются вероятностными законами.

4. При сравнении квантовомеханического решения с классическим рассмотрим сначала случай $\mathscr{E} > U_2$. В этом случае все три волны — падающая, отраженная и прошедшая — *однород-*

ны. Отличие квантового случая от классического состоит прежде всего в том, что в классическом случае нет отраженного потока частиц. В квантовом же случае неизбежно появляется отраженная волна, а с ней и вероятность обнаружить частицу, движущуюся навстречу падающему потоку. Для однородной волны можно ввести понятие *плотности вероятности потока вещества.* В самом деле, *однородный поток не локализован*, он характеризуется определенной *плотностью импульса*, тогда как его координата совершенно не определена. Можно говорить и о *скорости распространения вероятности* такого потока. Она просто совпадает с классической скоростью и равна $v = p/m = \hbar k/m$. Наконец, плотность вероятности потока массы вещества равна $mv\psi^*\psi = \hbar k\psi^*\psi$. В падающей волне эта величина равна $\hbar k_1\psi_1^*\psi_1 = \hbar k_1$. Аналогично, плотности вероятности потока вещества в отраженной и прошедшей волнах равны соответственно $|r|^2\hbar k_1$ и $|d|^2\hbar k_2$. Отношение плотности вероятности потока массы в отраженной волне к плотности вероятности потока массы в падающей волне называется *коэффициентом отражения частицы* R. Аналогично определяется *коэффициент пропускания частицы* D. Он называется также *пропускаемостью* или *прозрачностью барьера.* Для этих величин находим

$$R = |r|^2 = \left|\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right|^2, \quad D = \frac{k_2}{k_1}|d|^2 = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2}, \qquad (28.5)$$

так что $R + D = 1$, в согласии с законом сохранения вещества.

5. Обратимся теперь к случаю, когда $\mathscr{E} < U_2$. В этом случае формулы (28.4), конечно, также остаются справедливыми. Остается справедливой и первая формула (28.5), поскольку отраженная волна по-прежнему однородна. Однако величина k_2 будет *чисто мнимой*, так что волна во второй области станет *неоднородной.* В первой же формуле (28.5) числитель и знаменатель будут величинами комплексно сопряженными. Значит, $R = 1$, т. е. отражение частиц становится *полным*, как и в аналогичном случае в оптике. Однако волна во второй области не исчезает. Действительно, полагая $k_2 = i\alpha$, для этой волны получаем

$$\psi_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} e^{-\alpha x} e^{-i\omega t}, \qquad (28.6)$$

т. е. амплитуда волны в области *II* экспоненциально затухает при удалении от границы раздела областей. Глубина проникновения l определяется как расстояние, на котором плотность вероятности потока вещества убывает в e раз. Для нее получаем

$$l = 1/2\alpha = \lambda_2/4\pi, \qquad (28.7)$$

где

$$\lambda_2 = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m(U_2 - \mathscr{E})}} = \frac{h}{\sqrt{2m(U_2 - \mathscr{E})}}. \qquad (28.8)$$

Таким образом, волна проникает в область *II*, несмотря на то, что она отражается полностью, а вероятность отражения частицы обращается в единицу. Разрешение возникающего здесь кажущегося парадокса в точности такое же, как и в случае полного отражения света (см. т. IV, § 66). Наше решение относится к *стационарному состоянию*, поскольку оно основано на уравнении Шредингера именно для таких состояний. Проникновение же волны во вторую область происходит в переходный период, когда состояние во времени еще не установилось. В этот переходный период полного отражения волны еще не может быть. Исследование же переходного периода может быть осуществлено на основе уравнения Шредингера, но уже для нестационарных состояний (21.5).

6. Подчеркнем еще раз, что в найденном нами стационарном состоянии, описываемом тремя волновыми функциями ψ_1, ψ_1', ψ_2, частица не локализована. Она может с той или иной вероятностью находиться в любой точке пространства. Общим для всего этого состояния является параметр $\mathscr{E}$, названный нами *полной энергией* частицы. Следует с осторожностью отождествлять это понятие с полной энергией, как она понимается в классической механике. Так, мы уже указывали, что в квантовой механике не всегда имеет смысл деление полной энергии на кинетическую и потенциальную (см. § 20, пункт 8). Чтобы определить параметр $\mathscr{E}$, надо произвести *измерение*, т. е. как-то воздействовать на частицу.

7. Рассмотрим сначала состояние частицы в части пространства *I*. Оно представляет собой суперпозицию двух плоских монохроматических волн ψ_1 и ψ_1', распространяющихся навстречу друг другу. Их волновые числа имеют определенные значения, одинаковые по величине. Поэтому одинаковы по величине и импульсы, соответствующие обеим волнам. Измеряя импульс, когда частица находится в части пространства *I*, мы найдем, что он с той или иной вероятностью равен либо $p_1 = \hbar k_1$, либо $p_1' = -\hbar k_1$. Согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга определенность импульса в каждой волне связана с тем, что *частица не локализована*. Действительно, неопределенность координаты Δx бесконечно велика, и потому, согласно соотношению (20.2), неопределенность импульса Δp для каждой волны обращается в нуль. Учитывая соотношение $p = \hbar k$, формулу (28.3) можно переписать в виде

$$\mathscr{E} = \frac{p^2}{2m} + U, \tag{28.9}$$

т. е. $\mathscr{E}$, как и в классической механике, равна сумме кинетической и потенциальной энергии. Такое совпадение с классической механикой обусловлено тем, что потенциальная функция U_1 во

всем пространстве *I* постоянна, т. е. это пространство свободно от сил. К тому же результату мы придем и в пространстве *II*, если только в этом пространстве $\mathscr{E} > U_2$, и, следовательно, волна однородна.

8. Рассмотрим теперь область *II* в случае, когда $\mathscr{E} < U$. Вероятность обнаружить частицу в области *II* в этом случае рассматривалась как парадокс. Основанием для этого является соотношение (28.9), из которого следует, что всегда $\mathscr{E} > U$, так как кинетическая энергия $p^2/2m$ существенно положительна. Однако, как уже неоднократно подчеркивалось, формула (28.9) есть *соотношение классической механики* и неприменима при $\mathscr{E} < U$. В этом случае волна де Бройля неоднородна и обычные выражения импульса и кинетической энергии частицы теряют смысл. Однако обнаружить частицу в области *II* возможно, поскольку вероятность такого обнаружения не обращается в нуль, а лишь экспоненциально убывает по мере удаления от границы барьера в сторону положительных x. Обнаружить частицу — это значит указать границы, между которыми она окажется в результате обнаружения. Практически частицу можно обнаружить только в тонком поверхностном слое вблизи границы барьера, толщина которого порядка глубины проникновения l. Величина l и может быть принята за неопределенность координаты после обнаружения частицы. Неопределенность импульса обозначим через Δp. Тогда в силу соотношения неопределенностей (20.4)

$$\overline{\Delta p^2} \cdot l^2 \geqslant \hbar^2/4.$$

Подставляя сюда значение l из (28.7) и (28.8), получим

$$\frac{\overline{\Delta p^2}}{2m} \geqslant U_2 - \mathscr{E},$$

т. е. для локализации частицы в области *II* в слое толщины l ей необходимо сообщить кинетическую энергию, величина которой во всяком случае не меньше $U_2 - \mathscr{E}$, т. е. положительна. Такую энергию частица может, например, получить при освещении ее световым квантом достаточно короткой длины волны (эффект Комптона). Понятно, что такая локализация меняет квантовое состояние частицы. После взаимодействия со световым квантом волновая функция частицы будет отличаться от нуля только внутри выбранного нами слоя толщины l, обращаясь в нуль вне этого слоя.

Не обязательно, чтобы слой толщины l, в котором обнаруживается частица, располагался у края барьера. Он может быть расположен где угодно в области *II*. От его положения зависит лишь величина вероятности обнаружения частицы в слое. Но энергия, которую надо сообщить частице при ее локализации в слое толщины l, *зависит только от толщины слоя*, а не от его

положения. Толщина же слоя определяется экспонентой $e^{-2\alpha l}$ и от положения слоя не зависит.

Иллюстрируем роль измерения еще на следующем примере. Частица должна быть локализована внутри слоя толщины l. С этой целью осветим ее пучком света, распространяющимся вдоль слоя перпендикулярно к оси X. Если произойдет рассеяние света, то это и будет означать, что частица в момент рассеяния была локализована внутри рассматриваемого слоя. Из оптики известно, что длина световой волны для локализации должна быть короче l, т. е. $\lambda < l$. Из формул (28.7) и (28.8) получаем

$$\lambda < \frac{h}{4\pi\sqrt{2m(U_2 - \mathscr{E})}},$$

или

$$(hc/\lambda)^2 \equiv (h\nu)^2 > 32\pi^2 mc^2 (U_2 - \mathscr{E}).$$

Нерелятивистская механика применима к процессам, когда энергия светового кванта $h\nu$ мала по сравнению с собственной энергией частицы mc^2. Поэтому, разделив левую часть предыдущего неравенства на меньшую величину $h\nu$, а правую на бо́льшую $32\pi^2 mc^2$, получим тем более

$$h\nu > U_2 - \mathscr{E}.$$

Таким образом, для локализации должны применяться световые кванты, энергия которых во всяком случае не меньше разности между потенциальной и полной энергиями частицы. Это находится в согласии с тем, что было сказано выше.

9. Заканчивая рассмотрение ступенчатого барьера, выведем некоторые общие соотношения, связывающие амплитудные коэффициенты отражения и пропускания волн де Бройля на границе барьера. Если переменить на противоположные направления распространения всех волн де Бройля без изменения их амплитуд, то уравнение Шредингера и соответствующие ему граничные условия будут по-прежнему удовлетворены. Отсюда следует, что если возникло состояние, изображенное на рис. 51, *а*, то возможно также и состояние, изображенное на рис. 51, *б*. На этих рисунках каждая волна де Бройля представлена двумя символами. Первый из них представляет амплитуду, а второй — волновое число соответствующей волны, распространяющейся в положительном или отрицательном направлении оси X. Направления распространения волн обозначены стрелками. На рис. 51, *а* есть только одна, а на рис. 51, *б* — две падающие волны. Обозначим через r' и d' амплитудные коэффициенты отражения и пропускания, когда падающая волна распространяется справа налево из области *II* к области *I*. Падающая волна (r, k_1) дает отраженную волну $(r^2, -k_1)$. Падающая волна $(d, -k_2)$ возбуждает проходящую волну $(dd', -k_1)$. Обе возбужденные волны

должны при наложении дать уходящую волну $(1, -k_1)$. Таким образом, должно быть

$$r^2 + dd' = 1. \tag{28.10а}$$

Аналогично, волна (r, k_1) возбуждает проходящую волну (rd, k_2), а волна $(d, -k_2)$ — отраженную волну (dr', k_2). Обе возбужден-



Рис. 51

ные волны должны гасить друг друга, т. е. $rd + dr' = 0$, откуда

$$r' = -r. \tag{28.10б}$$

Соотношения (28.10а) и (28.10б) справедливы как для однородных, так и для неоднородных волн. Они были уже получены в т. IV (§ 67) для световых волн. Применим их к прямоугольному потенциальному барьеру (или яме) конечной ширины.

Барьер вместе с падающей волной изображен на рис. 52, *а*. Более детальная картина падающей, прошедших и отраженных волн представлена на рис. 52, *б*. Для волн и их направлений примем те же обозначения, что и на рис. 51. Амплитудные коэффициенты отражения и прохождения волн (слева направо) на первой границе обозначим через r_1 и d_1, на второй — через r_2 и d_2. Для обратного направления волн (справа налево) те же коэффициенты обозначим через r'_1, d'_1, r'_2, d'_2. Результирующие амплитудные коэффициенты отражения и пропускания волн для всего барьера обозначим соответственно через r и d. Все волны, которые возникнут внутри и вне барьера, представлены на рис. 52, *б*. Внутри барьера в противоположных направлениях будут распространяться две волны: (a, k) и $(b, -k)$. На левой границе барьера, как видно из рисунка, сходятся четыре волны, а на правой — три волны. Написав граничные условия — непрерывность ψ и $d\psi/dx$ на каждой границе барьера, — мы получим четыре уравнения первой сте-

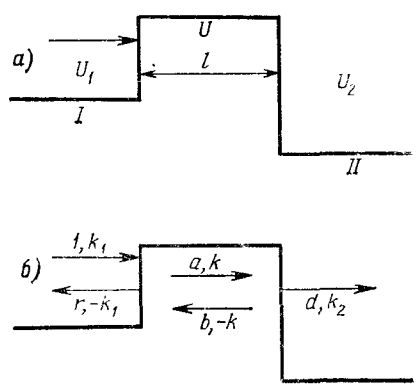


Рис. 52

пени, из которых могут быть найдены все неизвестные амплитуды r, a, b, d. Однако выкладки упростятся, а результаты выразятся в более краткой и компактной форме, если поступить несколько иначе.

10. Рассмотрим сначала условия на левой границе барьера. Примем эту границу за начало координат. К ней подходят две волны: $(1, k_1)$ слева и $(b, -k)$ справа. Обе волны отражаются от рассматриваемой границы барьера и частично проходят через нее. В результате наложения отраженной и прошедшей волн в первой области должна получиться результирующая отраженная волна $(r, -k_1)$, а внутри барьера — волна (a, k). Таким образом, должно быть

$$r = r_1 + d_1' b, \quad a = d_1 + r_1' b. \tag{28.11}$$

Аналогично поступаем на второй границе барьера. Только теперь начало координат надо перенести на вторую границу и соответственно этому преобразовать амплитуды сходящихся на ней волн. Амплитуды волн, изображенных на рис. 52, *б*, отнесены к началу координат, помещенному на левой границе. Соответствующие координаты обозначены через x, а координаты относительно начала, помещенного на второй границе, обозначим через x'. Эти координаты связаны соотношением $x = x' + l$. При прежнем выборе начала координат волны, сходящиеся на правой границе барьера, представляются выражениями

$$ae^{ikx}, \quad be^{-ikx}, \quad de^{ik_2 x}$$

(временной множитель $e^{-i\omega t}$ мы опускаем). При замене x через x' те же выражения преобразуются в

$$(ae^{ikl})\, e^{ikx'}, \quad (be^{-ikl})\, e^{-ikx'}, \quad (de^{ik_2 l})\, e^{ik_2 x'}.$$

Теперь роль амплитуд волн играют выражения, заключенные в круглых скобках. В результате условия на правой границе барьера принимают вид

$$de^{ik_2 l} = d_2 ae^{ikl}, \quad be^{-ikl} = r_2 ae^{ikl}. \tag{28.12}$$

Из уравнений (28.11) и (28.12) можно найти все неизвестные r, d, a, b. Из них представляют интерес прежде всего r и d. С учетом соотношений $r_1' = -r_1$ и $r_1^2 + d_1 d_1' = 1$ для них находим

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{2ikl}}{1 + r_1 r_2 e^{2ikl}}, \quad d = \frac{d_1 d_2 e^{-i(k_2 - k)\, l}}{1 + r_1 r_2 e^{2ikl}}. \tag{28.13}$$

11. Пользуясь этими формулами, можно рассчитать коэффициенты отражения и пропускания для частиц. Рассчитаем коэффициент пропускания D. Предположим, что вне барьера $U_1 < \mathscr{E}$

и $U_2 < \mathscr{E}$, тогда как внутри барьера $U > \mathscr{E}$. Тогда обе величины

$$k_1 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(\mathscr{E} - U_1)} \quad \text{и} \quad k_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(\mathscr{E} - U_2)}$$

вещественны и положительны, внутри же барьера $k = i\alpha$, где

$$\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U - \mathscr{E})}.$$

Далее,

$$r_1 = \frac{k_1 - k}{k_1 + k} = \frac{k_1 - i\alpha}{k_1 + i\alpha}, \qquad r_2 = \frac{k - k_2}{k + k_2} = \frac{i\alpha - k_2}{i\alpha + k_2},$$

$$d_1 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} = \frac{2k_1}{k_1 + i\alpha}, \qquad d_2 = \frac{2k}{k + k_2} = \frac{2i\alpha}{k_2 + i\alpha}.$$

Коэффициент пропускания частицы, согласно (28.5), вычисляется по формуле

$$D = \frac{k_2}{k_1}|d|^2 = \frac{k_2}{k_1}dd^*. \tag{28.14}$$

Простые, но несколько длинные вычисления приводят к результату

$$D = \frac{16k_1k_2\alpha^2}{(k_1^2 + \alpha^2)(k_2^2 + \alpha^2)(e^{2\alpha l} + e^{-2\alpha l}) + 2(\alpha^2 - k_1k_2)}. \tag{28.15}$$

В большинстве интересующих нас случаев экспонентой $e^{-2\alpha l}$ в знаменателе можно пренебречь. Допустим, например, что $U - \mathscr{E} = 50$ эВ $= 0{,}8 \cdot 10^{-10}$ эрг. Тогда для электрона $\alpha = 3{,}64 \cdot 10^8$ см$^{-1}$, $e^{2\alpha l} = 1{,}45 \cdot 10^3$, $e^{-2\alpha l} = 0{,}69 \cdot 10^{-3}$. Можно также пренебречь слагаемым $2(\alpha^2 - k_1k_2)$, так как оно того же порядка, что и коэффициент $(k_1^2 + \alpha^2)(k_2^2 + \alpha^2)$. В результате получается простая формула

$$D = D_0e^{-2\alpha l} = D_0\exp\left[-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U - \mathscr{E})}\right], \tag{28.16}$$

где коэффициент D_0 слабо меняется с изменением l, $\mathscr{E}$, U_1, U_2. Его можно принять постоянным и в большинстве интересных случаев считать порядка единицы.

Если частица падает на барьер с одной стороны, то по классическим представлениям при $U > \mathscr{E}$ она не может появиться с другой стороны. Напротив, согласно квантовой механике это возможно. Частица как бы проходит по туннелю через классически запрещенную область $U > \mathscr{E}$. Это явление получило название *туннельного эффекта*. Если при этом $U_1 = U_2$ (симметричный прямоугольный потенциальный барьер), то кинетическая энергия, с которой частица появляется за барьером, равна начальной кинетической энергии, с которой она падала на барьер. Начало представления о туннельных переходах было заложено в 1927 г. Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем (1903—1981). Они на основе уравнения Шредингера рассмо-

трели проблему квантования для ангармонического осциллятора, у которого потенциальная функция $U = {}^1/_2 kx^2$ при $|x| < a$ и $U = \text{const}$ при $|x| > a$.

12. Мы рассмотрели потенциальный барьер прямоугольной формы (рис. 52). Это было сделано только с целью математического упрощения задачи. Ничего принципиального при этом потеряно не было. Для полноты рассмотрим теперь потенциальный барьер, в котором U является произвольной функцией x. Пример такого барьера приведен на рис. 53. Горизонтальная



Рис. 53

прямая $U(x) = \mathscr{E}$ пересекает кривую барьера в двух точках с абсциссами x_1 и x_2. Аппроксимируем кривую барьера над этой прямой ступенчатой линией. Тогда вся площадь, где $\mathscr{E} < U$, разобьется на заштрихованные прямоугольники, каждый из которых можно рассматривать как прямоугольный потенциальный барьер. Пусть ширина одного из таких прямоугольников равна dx, а высота $U(x)$. Если dx взять достаточно большим, то коэффициент пропускания такого прямоугольного барьера представится выражением

$$D_0' \exp\left[-\frac{2dx}{\hbar}\sqrt{2m(U-\mathscr{E})}\right].$$

Коэффициент пропускания всего барьера получится путем перемножения выражений такого вида. При этом показатели степеней сложатся, и мы придем к выражению вида

$$D = D_0 \exp\left\{-\int_{x_1}^{x_2} \frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U-\mathscr{E})}\,dx\right\}. \qquad (28.17)$$

Эту приближенную формулу можно обосновать и математически более строго.

Туннельным прохождением через потенциальный барьер объясняются многие физические явления. Сюда относятся разбираемые в следующем параграфе контактная разность потенциалов и холодная эмиссия электронов из металлов. Сюда же относятся такие явления, как α-распад, спонтанное деление атомных ядер, ядерные реакции, когда по классическим представлениям кинетической энергии сталкивающихся ядер недо-

статочно для преодоления кулоновского потенциального барьера между ними, и т. д. Эти явления будут разобраны в ядерной физике.

ЗАДАЧА

В прямоугольном барьере (или яме) $U_1 = U_2$. При каком условии частица не будет отражаться от потенциального барьера (ямы)?

Ответ. Полная энергия $\mathscr{E}$ должна быть больше потенциальной энергии U частицы внутри барьера (ямы). Толщина барьера (ямы) должна быть $l = {}^1/_4\lambda, {}^3/_4\lambda, {}^5/_4\lambda, \ldots$, где $\lambda = h/\sqrt{2m(\mathscr{E} - U)}$ — длина волны де Бройля внутри барьера (ямы).

§ 29. К объяснению контактной разности потенциалов. Холодная эмиссия электронов из металлов

1. Будем исходить из простейшей модели металла — модели *свободных электронов*. Согласно этой модели электроны в металле ведут себя как газ невзаимодействующих частиц, движущихся в свободном от поля пространстве. Электроны удерживаются в металле силами отталкивания, возникающими при приближении электронов к стенке металла. В такой модели металл можно рассматривать как потенциальную яму, в которой заперты электроны. Для простоты будем считать яму прямоугольной определенной глубины. Мы не можем дать удовлетворительное обоснование и указать границы применимости такой модели. Особое удивление вызывает то, что электрические силы взаимодействия между электронами не учитываются, хотя они отнюдь не малы. Возможность отвлекаться от таких сил, по-видимому, связана с тем, что взаимодействие между электронами не меняет числа энергетических уровней системы. Последнее определяется только *общим числом электронов*, а не силами взаимодействия между ними. Для ряда явлений, по крайней мере при их качественном рассмотрении, существенно именно общее число энергетических уровней, а не их точное расположение. Разумеется, как и всякая модель, модель свободных электронов объясняет отнюдь не все свойства металлов. Однако ряд явлений объясняется этой моделью правильно, по крайней мере качественно.

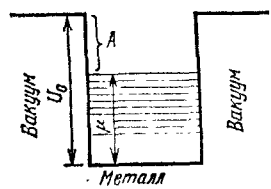


Рис. 54

На рис. 54 представлена модель металла в виде прямоугольной потенциальной ямы. Внутри металла (т. е. на дне потенциальной ямы) потенциальная функция принята равной нулю, на стенках ямы она скачкообразно меняется до постоянного значения $U_0 > 0$. Конечно, энергетические уровни электрона внутри ямы дискретны, хотя в макроскопических кусках металла и расположены очень густо. Собственно говоря, нельзя сказать,

что в модели свободных электронов между электронами нет никакого взаимодействия. Оно имеется. Но это не есть силовое взаимодействие, а взаимодействие особого рода, которое не может быть понято в рамках классической механики. О нем подробно говорится в гл. VI. Такое взаимодействие проявляется в том, что в каждом квантовом состоянии системы может находиться не более одного электрона. Это положение называется *принципом Паули* (1900—1958). Под квантовым состоянием в рассматриваемом нами вопросе следует понимать энергетический уровень электрона (с одним уточнением: допустимое число электронов на энергетическом уровне должно быть удвоено из-за наличия у них спина; но это обстоятельство в разбираемых сейчас вопросах не играет роли, и мы его учитывать не будем).

Будем теперь последовательно заполнять потенциальную яму электронами в предположении, что температура системы равна абсолютному нулю. Первый электрон займет самый нижний (нулевой) уровень энергии. Второй электрон расположится на втором энергетическом уровне и т. д. Последний электрон соответствует такому состоянию металла, когда он сделается электрически нейтральным. Этот электрон займет наивысший уровень энергии μ, называемый *уровнем* или *энергией Ферми* (1901—1954). Таким образом, ниже уровня Ферми все энергетические уровни потенциальной ямы заполнены, а выше — свободны. Напомним, что при этом температура металла предполагается равной абсолютному нулю. Чтобы удалить электрон из металла с уровня Ферми, необходимо затратить работу, не меньшую

$$A = U_0 - \mu. \tag{29.1}$$

Это и есть *работа выхода* электрона из металла. Разумеется формула (29.1) остается справедливой и тогда, когда величины U_0 и μ отсчитываются не от дна ямы, а от произвольно выбранного уровня.

2. Обратимся теперь к объяснению *контактной разности потенциалов*, открытой еще Вольтой (1745—1827). Рассмотрим два разных металла *I* и *II* (рис. 55, *а*). Дно обеих потенциальных ям и все уровни энергий условимся отсчитывать от одного и того же общего уровня. Дно потенциальной ямы первого металла, вообще говоря, не будет совпадать с дном потенциальной ямы второго металла. То же самое относится к соответствующим уровням Ферми. Пусть, например, уровень Ферми первого металла расположен выше, чем у второго металла. Сблизим оба металла друг с другом, чтобы зазор между ними стал порядка атомных расстояний, т. е. 10^{-8} см (рис. 55, *б*). Тогда в зазоре между металлами образуется узкий потенциальный барьер, через который электроны с заметной вероятностью могут переходить из одного металла в другой. Переход электронов из

металла *I* в металл *II* действительно будет осуществляться. Однако обратный переход из металла *II* в металл *I* невозможен, так как все уровни энергии, на которые могли бы переходить электроны из металла *II*, в металле *I* уже заполнены. В результате металл *I* будет терять электроны и заряжаться положительно, его потенциал начнет повышаться, а уровень Ферми понижаться. Наоборот, металл *II*, приобретая электроны, начнет заряжаться отрицательно, его потенциал будет уменьшаться, а уровень Ферми подниматься. Статистическое равновесие установится, когда уровни Ферми обоих металлов сравняются. Но это есть

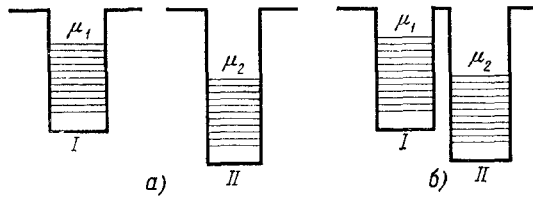


Рис. 55

как раз то условие, на основе которого в томе III (§ 104) было подробно рассмотрено возникновение контактной разности потенциалов, как внутренней, так и внешней. Поэтому нет надобности продолжать дальнейшее изложение, а достаточно ограничиться ссылкой на указанный параграф тома III. Здесь же важно было подчеркнуть только то, что процесс установления равновесного состояния осуществляется путем *туннельных переходов* электронов через потенциальный барьер.

3. Перейдем теперь к рассмотрению эмиссии электронов из металлов. Когда температура металла делается достаточно высокой (выше $\sim 1000\,^{\circ}\mathrm{C}$), появляются быстрые электроны, способные преодолевать задерживающий потенциал и выходить из металла. Это — *термоэлектронная эмиссия* (см. т. III, § 101). Однако эмиссия электронов может происходить и из *холодного* металла. Для этого нормально к поверхности металла надо приложить сильное электрическое поле (порядка 10^6 В/см), направленное к металлу. Такая эмиссия называется *холодной*. Объяснение этого явления, в общих чертах согласующееся с опытом, основано на теории прохождения электронов через потенциальный барьер.

В отсутствие внешнего электрического поля потенциальная энергия электрона представляется на рис. 56 ступенчатой линией *AOBC*, причем начало координат *O* помещено на стенке металла. Внутри металла потенциальная энергия принята равной нулю, вне металла она постоянна и равна *C*. Если наложить внешнее электрическое поле *E*, направленное к металлу, то в металл оно не проникнет, и потенциальная энергия электрона

в металле по-прежнему будет равна нулю. Снаружи же металла к потенциальной энергии C добавится потенциальная энергия электрона во внешнем электрическом поле, равная $-eEx$ (заряд электрона обозначен через $-e$). Она изображена наклонной прямой BM. В результате полная потенциальная функция электрона во внешнем поле представляется выражениями

$$U(x)=\begin{cases}0 & \text{при } x<0,\\ C-eEx & \text{при } x>0.\end{cases}$$

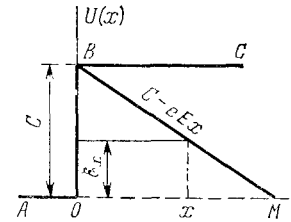


Рис. 56

Между металлом и вакуумом возникает потенциальный барьер OBM. Выделим в металле группу электронов с энергией, близкой к $\mathscr{E}_x$. Проницаемость барьера для электронов с такой энергией найдется по формуле (28.17), в которой следует положить $x_1=0$. Здесь x_2 найдется из уравнения $C-eEx_2=\mathscr{E}_x$, которое дает $x_2=(C-\mathscr{E}_x)/eE$. Задача сводится к вычислению интеграла

$$S=\int_0^{x_2}\sqrt{2m\,[U(x)-\mathscr{E}_x]}\,dx=\int_0^{x_2}\sqrt{2m\,(C-eEx-\mathscr{E}_x)}\,dx=$$

$$=\frac{2}{3}\sqrt{2m}\,\frac{(C-\mathscr{E}_x)^{3/2}}{eE}.$$

Таким образом, коэффициент прозрачности барьера для электронов с энергией $\mathscr{E}_x$ выражается формулой

$$D(\mathscr{E}_x)=D_0\exp\left\{-\frac{4}{3}\,\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\,\frac{(C-\mathscr{E}_x)^{3/2}}{eE}\right\}. \qquad (29.2)$$

Коэффициент этот имеет несколько разные значения для различных $\mathscr{E}_x$. Можно ввести средний или *эффективный коэффициент прозрачности барьера* путем соответствующего усреднения по $\mathscr{E}_x$ (чтобы получился тот же ток эмиссии). Всякое усреднение сводится к усреднению выражения вида $D_0\exp[-f(\mathscr{E}_x)/E]$, где смысл функции $f(\mathscr{E}_x)$ легко устанавливается сравнением с формулой (29.2). Поскольку усреднение производится по $\mathscr{E}_x$ при фиксированном E, усреднению фактически подлежит функция $f(\mathscr{E}_x)$. Эта функция положительна, так как $C>\mathscr{E}_x$, а потому после усреднения ее можно представить в виде экспоненциального выражения. В результате для усредненного коэффициента прозрачности барьера получаем

$$\overline{D}=\overline{D}_0e^{-E_0/E} \qquad (29.3)$$

где $\bar{D}_0$ и E_0 — постоянные, зависящие от рода металла. Ток холодной эмиссии выражается формулой

$$I(E) = I_0\bar{D} = Ae^{-E_0/E}. \tag{29.4}$$

Именно такая зависимость тока холодной эмиссии от напряженности внешнего приложенного электрического поля была экспериментально подтверждена П. И. Лукирским.

Классическую теорию холодной эмиссии и ее сравнение с опытом см. в задаче к этому параграфу.

ЗАДАЧА

Холодную эмиссию электронов из металла пытались объяснить классически влиянием силы электрического изображения $e^2/4x$, с которой электрон притягивается к поверхности металла (см. т. III, § 23, пункт 2). С учетом этой силы потенциальная энергия электрона вблизи поверхности металла на расстоянии x от нее представляется выражением $U = C - eEx - e^2/4x$. Учет этой силы понижает потенциальный барьер, который должен преодолеть электрон, чтобы выйти из металла, т. е. уменьшает работу выхода. Рассчитать это уменьшение и оценить напряженность внешнего электрического поля, начиная с которого должна была бы происходить холодная эмиссия. Провести численный расчет для вольфрама. Работа выхода для вольфрама $A = 4{,}5$ эВ.

Р е ш е н и е. Функция U достигает максимума при $x = \sqrt{e/E}$, который равен

$$U_{\text{макс}} = C - \sqrt{Ee^3}$$

Отсюда видно, что сила электрического изображения уменьшает высоту барьера, а с ней и величину работы выхода на величину $\sqrt{Ee^3}$. Новая работа выхода $A' = A - \sqrt{Ee^3}$. Холодная эмиссия начинается, когда $A' = 0$. Это дает

$$E = A^2/e^3 = V^2/e \tag{29.5}$$

Последнее выражение получается из предыдущего, если работу выхода выразить через соответствующее напряжение V по формуле $A = eV$. Для вольфрама $V = 4{,}5$ В $= 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ СГСЭ,

$$E = \frac{2{,}25 \cdot 10^{-4}}{4{,}8 \cdot 10^{-10}} = 0{,}469 \cdot 10^6 \text{ СГСЭ} = 1{,}41 \cdot 10^8 \text{ В/см}$$

Между тем Милликен получал сильные токи холодной эмиссии уже при $E \approx 4 \cdot 10^6$ В/см.

ГЛАВА V

ДАЛЬНЕЙШЕЕ ПОСТРОЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И СПЕКТРЫ

* *

§ 30. Операторный метод

1. *Операторный метод* широко распространен в большинстве исследований квантовой механики, а потому необходимо сообщить краткие сведения о нем. Это тем более необходимо для того, чтобы дать законченную форму связи символов квантовой механики с реально наблюдаемыми величинами.

Под *оператором* понимают символ, который при действии на функцию некоторых переменных дает новую функцию тех же переменных. Примерами такого действия могут служить умножение на x или на какую-либо функцию $f(x)$. Рассматриваемые с этой точки зрения символы x и $f(x)$ являются операторами. Для отличия от чисел их обозначают через $\hat{x}$ и $\hat{f}(x)$, т. е. ставят шляпку над x и $f(x)$. Другим примером оператора может служить дифференцирование по x, т. е. $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, ...

Операторы можно складывать. Под *суммой операторов* $\hat{A}+\hat{B}$ понимают такой оператор, действие которого на любую функцию $f(x)$ дает результат $\hat{A}f(x) + \hat{B}f(x)$. Под *произведением операторов* $\hat{A}\hat{B}$ понимают оператор, результат действия которого на любую функцию $f(x)$ равен $\hat{A}[\hat{B}f(x)]$. Здесь функция $f(x)$ сначала подвергается действию оператора $\hat{B}$, а затем на полученный результат действует оператор $\hat{A}$. Частным случаем произведения операторов является произведение оператора $\hat{A}$ на число λ, т. е. либо $\lambda\hat{A}$, либо $\hat{A}\lambda$, ибо всякое число можно рассматривать как частный случай оператора. В алгебре операторов не всегда соблюдается коммутативный закон относительно умножения. Это значит, что не всегда $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. Если такое равенство соблюдается, то говорят, что операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ *коммутируют* друг с другом. Иначе их называют *коммутирующими операторами*. В противном случае операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ *не коммутируют* и называются *некоммутирующими* или антикоммутирующими. Примером некоммутирующих операторов могут служить умножение на x и дифференцирование по x. Действительно,

$$\left(x\frac{\partial}{\partial x}\right)f = x\frac{\partial f}{\partial x}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial x}x\right)f = \frac{\partial}{\partial x}(xf) = f + x\frac{\partial f}{\partial x},$$

так что

$$\frac{\partial}{\partial x}x - x\frac{\partial}{\partial x} = 1. \tag{30.1}$$

Эти определения позволяют по заданным операторам $\hat{A}$ и $\hat{B}$ строить другие операторы $L(\hat{A}, \hat{B})$, являющиеся их функциями. Определение это имеет смысл только для *целых рациональных функций* операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Достаточность такого ограничения в этом построении связана с тем, что именно при таком ограничении в классической физике определяют новые физические величины через другие, ранее введенные физические величины.

Сложение и умножение операторов производится по обычным алгебраическим правилам сложения и умножения чисел. Единственное отличие состоит в том, что при умножении операторов не всегда можно переставлять порядок сомножителей. Например, всегда

$$(\hat{A}+\hat{B})^2=(\hat{A}+\hat{B})(\hat{A}+\hat{B})=\hat{A}^2+\hat{B}\hat{A}+\hat{A}\hat{B}+\hat{B}^2.$$

В общем виде было бы неправильно писать

$$(\hat{A}+\hat{B})^2=\hat{A}^2+2\hat{A}\hat{B}+\hat{B}^2.$$

Такая формула верна только тогда, когда операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют между собой, ибо при $\hat{B}\hat{A}=\hat{A}\hat{B}$ она получается из предыдущей. Но в случае некоммутирующих операторов эта формула неверна, ибо в этом случае $\hat{B}\hat{A}\neq\hat{A}\hat{B}$.

Оператор $\hat{A}$ называется *линейным*, если для любых двух функций f и φ и любых постоянных λ и μ соблюдается соотношение

$$\hat{A}(\lambda f+\mu\varphi)=\lambda\hat{A}f+\mu\hat{A}\varphi.$$

В квантовой механике применяются только линейные операторы. В противном случае нарушался бы *принцип суперпозиции состояний*.

2. Предположим теперь, что многократно производится измерение координаты x частицы, причем частица, поскольку это позволяет опыт, всякий раз приводится в *одинаковые макроскопические условия*. Тогда состояние частицы в этих опытах можно характеризовать волновой функцией $\Psi(x)$, которую мы ради простоты будем считать функцией только одной пространственной координаты x. Среднее значение координаты, которое будет найдено в результате измерений, можно записать в виде

$$\langle x\rangle=\int x\Psi^*\Psi\,dx,$$

ибо $\Psi^*\Psi\,dx$ есть вероятность того, что частица будет обнаружена в интервале x, $x+dx$. При этом необходимо оговорить, что функция $\Psi(x)$ всюду конечна, отлична от нуля в ограниченной области пространства и нормирована к единице, т. е.

$$\int\Psi^*\Psi\,dx=1, \tag{30.2}$$

где интегрирование производится по всему пространству, в котором Ψ отлична от нуля. Выражение для среднего значения $\langle x\rangle$ мы предпочитаем занисать в виде

$$\langle x\rangle = \int \Psi^* \hat{x} \Psi \, dx. \tag{30.3}$$

Совершенно гак же вычисляется среднее значение функции $f(x)$, т. е. по формуле

$$\langle f(x)\rangle = \int \Psi^*(x)\, \hat{f}(x)\, \Psi(x)\, dx, \tag{30.4}$$

в которой $\hat{f}(x)$ рассматривается как оператор.

Если состояние Ψ меняется во времени, то формула (30.4) дает среднее значение для определенного момента времени. В этом случае в функции $\Psi(x, t)$ следует время t рассматривать как *параметр*, т. е. при взятии интеграла его следует считать постоянным.

3. Как же вычислять по волновой функции $\Psi(x)$ средние значения импульса частицы или средние значения целых рациональных функций от импульса? Будем предполагать, что в каждый момент времени функция $\Psi(x)$ всюду копечна и отлична от нуля в ограниченной области пространства, а потому может быть нормирована согласно формуле (30.2). В целях математического упрощения применим искусственный прием. Заменим истинную волновую функцию $\Psi(x)$ другой периодической функцией $\Phi(x)$ с периодом l, гак что при любом x $\Phi(x+l) = \Phi(x)$. Функция $\Psi(x)$ отлична от нуля только на небольшом участке где-то в середине интервала $0 < x < l$ (основного периода). В этом интервале обе функции $\Psi(x)$ и $\Phi(x)$ совпадают. Вне интервала $0 < x < l$ функция $\Psi(x)$ обращается в нуль. Поэтому из нормировки (30.2) следует нормировка для функции $\Phi(x)$:

$$\int_0^l \Phi^*(x)\, \Phi(x)\, dx = 1. \tag{30.5}$$

Указанная замена не может существенно отразиться на явлениях, протекающих в рассматриваемое время в рассматриваемой нами области пространства. Действительно, различие между функциями $\Phi(x)$ и $\Psi(x)$ относится только к достаточно удаленным областям пространства, которые не могут оказать существенное влияние на протекание изучаемого нами явления. В пределе, когда $l \to \infty$, небольшие искажения явлений, вызванные заменой Ψ на Φ, совсем исчезают.

Периодическую функцию $\Phi(x)$ разложим в ряд Фурье:

$$\Phi(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} c_n e^{ik_n x}, \tag{30.6}$$

где

$$k_n = (2\pi/l)\, n \tag{30.7}$$

Чтобы определить коэффициент c_m этого ряда, надо обе части (30.6) умножить на $e^{-ik_m x}$ и проинтегрировать по x от 0 до l. При этом

$$\int_0^l e^{i(k_n - k_m)x}\, dx = \begin{cases} l, & \text{если } n = m, \\ \dfrac{1}{i(k_n - k_m)} e^{i(k_n - k_m)x}\Big|_0^l = 0, & \text{если } n \neq m, \end{cases}$$

так как

$$e^{i(k_n - k_m)l} = e^{i2\pi(n-m)} = 1 = e^0.$$

С учетом этого получаем

$$c_m = \frac{1}{l}\int_0^l \Phi(x)\, e^{-ik_m x}\, dx = \frac{1}{l}\int_0^l \Psi(x)\, e^{-ik_m x}\, dx. \tag{30.8}$$

С учетом того же условия нормировка приводится к виду

$$\int_0^l \Phi^*\Phi\, dx = \int_0^l \Psi^*\Psi\, dx = l\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} |c_n|^2 = 1. \tag{30.9}$$

Выведем еще одну вспомогательную формулу. Имеем

$$\int_0^l \Phi^* \frac{\partial}{\partial x}\Phi\, dx = \int_0^l \sum_m \sum_n c_m^* c_n e^{-ik_m x} \frac{\partial}{\partial x} e^{ik_n x}\, dx =$$

$$= i\int_0^l \sum_m \sum_n c_m^* c_n k_n e^{i(k_n - k_m)x}\, dx,$$

или после перестановки порядка суммирования и интегрирования

$$\int_0^l \Phi^* \frac{\partial}{\partial x}\Phi\, dx = i\sum_m \sum_n c_m^* c_n k_n \int_0^l e^{i(k_n - k_m)x}\, dx.$$

Входящий сюда интеграл уже был вычислен выше. Воспользовавшись вычисленным значением, получим

$$-i\int_0^l \Phi^* \frac{\partial}{\partial x}\Phi\, dx = l\sum |c_n|^2 k_n. \tag{30.10}$$

4. До сих пор мы не обращали внимания на зависимость функции Ψ, а с ней и функции Φ, от времени t. Наши вычисления, в сущности, относились к функциям $\Psi(x, t)$ и $\Phi(x, t)$ при фиксированном значении t, — время t рассматривалось как па-

раметр. Временная зависимость определится из требования, чтобы функции Ψ и Φ удовлетворяли временному уравнению Шредингера (21.5). Такому условию удовлетворяет функция

$$\Phi(x,\ t)=\sum_n c_n e^{i(k_n x-\omega_n t)}, \tag{30.11}$$

где частоты ω_n определяются законом дисперсии $\omega_n=\omega_n(k_n)$ по формуле (19.6). Этот ряд представляет собой разложение функции $\Phi(x,\ t)$ по плоским волнам де Бройля [1]).

Волне де Бройля $e^{i(k_n x-\omega_n t)}$ соответствует импульс $p_n=\hbar k_n$. Значения импульса дискретны. Но эта дискретность искусственная и получилась в результате замены истинной волновой функции $\Psi(x,\ t)$ на вспомогательную периодическую функцию $\Phi(x,\ t)$. *Истинные значения импульса непрерывны.* И действительно, чем длиннее взять период l, тем меньше расстояние между соседними значениями дискретного спектра импульса. В пределе, когда $l\to\infty$, это расстояние стремится к нулю, так что фактически импульс становится величиной, меняющейся непрерывно. Измерение импульса в состоянии $\Phi(x,\ t)$ дает одно из значений p_n. Вероятность этого значения, в силу условия нормировки (30.9), равна $l|c_n|^2$. Поэтому среднее значение импульса, которое получится в результате измерения, будет равно

$$\langle p\rangle=\sum l|c_n|^2 p_n, \tag{30.12}$$

или в силу соотношения (30.10)

$$\langle p\rangle=\int_0^l \Phi^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Phi\,dx.$$

Теперь можно выполнить предельный переход к $l\to\infty$ и получить формулу

$$\langle p\rangle=\int \Psi^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi\,dx, \tag{30.13}$$

в которой всякая неопределенность, связанная с введением вспомогательной функции Φ, исчезла. При этом интегрирование распространяется уже по всему бесконечному пространству, так как большие значения x не вносят никакого вклада в интеграл.

---

[1]) Произвольную функцию $\Phi(x,\ t)$, периодичную по x, можно разложить в ряд Фурье по x, коэффициенты которого будут функциями t. Распространено ошибочное мнение, что это и есть разложение по плоским волнам де Бройля. Ошибка состоит в том, что периодическая функция $\Phi(x,\ t)$ не может быть произвольной, а должна удовлетворять уравнению Шредингера (21.5). Это накладывает ограничения на коэффициенты разложения как функции времени t.

Рассуждая аналогичным образом, можем без труда получить для произвольного целого положительного n

$$\langle p^n \rangle = \int \Psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \Psi \, dx, \tag{30.14}$$

а для целой рациональной функции импульса

$$\langle F(p) \rangle = \int \Psi^* F(\hat{p}) \Psi \, dx, \tag{30.15}$$

где через $\hat{p}$ обозначен оператор

$$\hat{p} \equiv \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \tag{30.16}$$

называемый *оператором импульса*, точнее — оператором проекции импульса $\hat{p}_x$.

5. Квантовая механика постулативно обобщает полученные результаты на любые физические величины, являющиеся функциями координат и импульсов. Иначе говоря, она полагает

$$\langle F(x, p) \rangle = \int \Psi^*(x) F(\hat{x}, \hat{p}) \Psi(x) \, dx. \tag{30.17}$$

Здесь $F(x, p)$ — целая рациональная функция координат и импульсов, как она определяется классически, а $F(\hat{x}, \hat{p})$ — соответствующий ей оператор. Формула (30.17) и может быть положена в основу введения операторов в квантовую механику. Заметим, что поскольку мы располагаем операторами $\hat{x}$ и $\hat{p}$ в прямоугольных координатах, при нахождении оператора $F(\hat{x}, \hat{p})$ надо исходить из соответствующей классической формулы также в прямоугольных координатах или в векторной форме.

Нелишне подчеркнуть, что под x и p в формуле (30.17) нельзя понимать значения координаты x и импульса p, полученные в результате одного и того же измерения. Такое понимание противоречит принципу неопределенностей Гейзенберга. Под x и p следует понимать координату и импульс в классическом смысле. Квантовая механика заменяет эти величины операторами $\hat{x}$ и $\hat{p}$ и вводит новые операторы $F(\hat{x}, \hat{p})$. Оператор $F(\hat{x}, \hat{p})$ получается в результате применения к $\hat{x}$ и $\hat{p}$ тех же операций сложения и умножения, с помощью которых в классической физике по значениям x и p находится значение функции $F(x, p)$. Здесь нет еще никакой статистичности, свойственной квантовой механике. Статистичность появляется при переходе к формуле (30.17), ибо она дает только среднее значение функции $F(x, p)$, а не ее истинное значение (которое в квантовой механике, вообще говоря, может не иметь никакого смысла из-за невозможности характеризовать состояние частицы одновременным заданием x и p). Получение оператора $F(\hat{x}, \hat{p})$ из классической функции $F(x, p)$ обусловливает, наряду с другими соображениями, тесную связь между классической и квантовой механиками. По-

лучается парадоксальное утверждение, что обоснование квантовой механики *принципиально невозможно* без механики классической, хотя квантовая механика и является более общей теорией, в которой классическая механика содержится как предельный частный случай. Этот предельный случай получается из квантовой механики, когда постоянная Планка $\hbar$ пренебрежимо мала по сравнению со всеми величинами той же размерности, играющими роль в рассматриваемом явлении.

Все полученные результаты выведены для одномерного случая. Это сделано только в целях простоты и сокращения записи формул. Но эти результаты без труда обобщаются и на трехмерный случай. Так, оператором трехмерного импульса частицы является символический вектор

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k}\right) = -i\hbar\nabla, \tag{30.18}$$

а формула для среднего значения такого импульса принимает вид

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \int \Psi^* (-i\hbar\nabla)\Psi\, dV, \tag{30.19}$$

где интегрирование производится по всему пространству V, а функция Ψ предполагается нормированной к единице:

$$\int \Psi^*\Psi\, dV = 1. \tag{30.20}$$

Таким образом, всякой классической величине $F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ квантовая механика сопоставляет оператор $F(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}})$, получающийся заменой классических величин $\boldsymbol{r}$ и $\boldsymbol{p}$ на соответствующие операторы $\hat{\boldsymbol{r}}$ и $\hat{\boldsymbol{p}}$. При этом связь с реально наблюдаемыми величинами устанавливается статистически с помощью формулы

$$\langle F(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})\rangle = \int \Psi^* F(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{p}})\Psi\, dV. \tag{30.21}$$

6. Поставим теперь вопрос, не существует ли таких состояний, что при измерении величины L, соответствующей оператору $\hat{L}$, всегда получается определенное значение L. Легко видеть, что такому условию удовлетворяют волновые функции, являющиеся решениями уравнения

$$\hat{L}\Psi = L\Psi. \tag{30.22}$$

Действительно, в этом случае

$$\langle L\rangle = \int \Psi^*\hat{L}\Psi\, dx = \int \Psi^* L\Psi\, dx = L\int \Psi^*\Psi\, dx = L,$$

т. е. среднее значение $\langle L\rangle$ всегда равно L. А это возможно тогда и только тогда, когда результат каждого измерения равен L. Мы доказали достаточность условия (30.22). Немного сложнее до-

казывается и его необходимость, но на этом мы не будем останавливаться.

Функции Ψ, удовлетворяющие уравнению (30.22), называются *собственными функциями* оператора $\hat{L}$, а числа L — его *собственными значениями*. В квантовой механике принимается, что *при измерении физической величины могут получиться (с той или иной вероятностью) только собственные значения соответствующего ей оператора*. Так как физические величины *существенно вещественны*, то операторы $\hat{L}$ физических величин должны быть такими, чтобы их собственные значения были также *вещественными*. Но мы не будем углубляться в обсуждение условий, при которых это требование выполняется.

Уравнение (30.22) является обобщением на случай любых физических величин правила квантования энергии, рассмотренного в предыдущей главе. Чтобы убедиться в этом, найдем оператор $\hat{H}$, соответствующий полной энергии частицы. Согласно изложенному такой оператор представляется суммой операторов кинетической и потенциальной энергий, т. е.

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U. \tag{30.23}$$

Следовательно, (30.22) переходит в

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U\right)\psi = \mathscr{E}\psi.$$

Это уравнение Шредингера (21.7) для стационарных состояний. Таким образом, сокращенно его можно записать в символической форме

$$\hat{H}\psi = \mathscr{E}\psi, \tag{30.24}$$

отличающейся от (30.22) только обозначениями. Общее уравнение Шредингера (21.5) для нестационарных состояний также можно записать символически:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \tag{30.25}$$

Для полноты заметим, что *уравнение* (30.25) *справедливо не только в случае потенциальных сил, но и в случае, когда силы потенциалом не обладают* (например, магнитные силы). Требуется только, чтобы соответствующие классические уравнения могли быть записаны в форме *уравнений Гамильтона*. В этом случае $\hat{H}$ называют *оператором Гамильтона* или *гамильтонианом*. Если силы потенциальны, то гамильтониан тождественно совпадает с оператором энергии.

Приведем второй пример на применение уравнения (30.22). Найдем собственные функции и собственные значения оператора импульса. Ограничиваясь одномерным случаем, положим

$L = \hat{p} = -i\hbar\,\partial/\partial x$ и получим

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial x} = p\Psi.$$

Отсюда

$$\Psi = C(t)\,e^{ipx/\hbar} = C(t)\,e^{ikx}.$$

Чтобы удовлетворить общему уравнению Шредингера (30.25), следует положить $C(t) = Ce^{-i\omega t}$, т. е.

$$\Psi = Ce^{i(kx-\omega t)}. \tag{30.26}$$

Таким образом, собственными функциями оператора импульса являются плоские волны де Бройля. Параметр p может принимать любые значения, т. е. спектр собственных значений оператора $\hat{p}$ непрерывный.

В связи с этим заметим, что к уравнению (30.22) мы пришли на основе уравнения (30.21). Наш вывод последнего предполагал выполнение условия нормировки (30.20), т. е. обращения функции Ψ в нуль на бесконечности. Собственные функции (30.26) этому условию не удовлетворяют. Да и в случае оператора энергии при $\mathscr{E} > 0$ собственные значения образуют непрерывный спектр, и нормировка (30.20) не может быть выполнена. В этих случаях наше доказательство формулы (30.22) не проходит. Однако сама формула (30.22) остается верной. Можно так обобщить нормировку (30.20), чтобы распространить доказательство и на такие случаи. Но для этого надо пользоваться *обобщенными функциями*. На этом формальном вопросе мы останавливаться не будем. В физике в принципе достаточно ограничиться волновыми функциями, обращающимися в нуль на бесконечности, для которых нормировка (30.20) всегда выполняется.

7. Остановимся в заключение еще на одном вопросе, специфическом только для квантовой, но не классической механики. Пусть $\hat{A}$ и $\hat{B}$ — два квантовомеханических оператора, каждому из которых соответствует свой спектр собственных значений. Всегда ли существует состояние Ψ, в котором оба оператора имеют определенные собственные значения A и B? Иными словами, существует ли состояние Ψ, в котором обе величины A и B измеримы одновременно? Для ответа на этот вопрос допустим, что Ψ_n является собственной функцией как оператора $\hat{A}$, так и оператора $\hat{B}$, т. е.

$$\hat{A}\Psi_n = A_n\Psi_n, \quad \hat{B}\Psi_n = B_n\Psi_n,$$

где A_n и B_n — числа, представляющие собой собственные значения операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ в одном и том же состоянии Ψ_n. Умножим первое равенство слева на оператор $\hat{B}$ Получим

$$\hat{B}\hat{A}\Psi_n = \hat{B}A_n\Psi_n = A_n\hat{B}\Psi_n = A_nB_n\Psi_n.$$

Аналогично

$$\hat{A}\hat{B}\Psi_n = B_n A_n \Psi_n.$$

Отсюда $(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\Psi_n = 0$. На этом основании нельзя еще заключить, что $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$, так как Ψ_n — не произвольная функция, а лишь одна из общих собственных функций операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ [1]).

Допустим, однако, что каждая собственная функция оператора $\hat{A}$ является также собственной функцией оператора $\hat{B}$ и наоборот. Существует математическая теорема, которую мы доказывать не будем, что произвольная волновая функция Ψ может быть разложена по собственным функциям оператора $\hat{A}$ (или, что то же самое, оператора $\hat{B}$), т. е.

$$\Psi = \sum c_n \Psi_n$$

(предполагается, что спектр дискретный, что несущественно). Из этой формулы и из соотношения $(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\Psi_n = 0$ следует

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\Psi = 0.$$

Теперь уже ввиду произвольности Ψ можно заключить, что

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}, \tag{30.27}$$

т. е. операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутативны. Действительно, единственный оператор, обращающий в нуль произвольную функцию, есть оператор умножения на нуль.

Итак, *если все собственные функции операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ совпадают, то эти операторы коммутируют.* Справедлива и обратная теорема: *если операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют, то совпадают и их собственные функции.* Эту теорему мы также примем без доказательства.

Приведенной теореме можно придать и другую формулировку. *Две величины A и B измеримы одновременно, вообще говоря, тогда и только тогда, когда соответствующие им операторы $\hat{A}$ и $\hat{B}$ коммутируют.* Это правило может нарушаться только в отдельных исключительных случаях (см. § 31, пункты 1 и 4).

Например, координаты x и y можно измерить одновременно, так как операторы $\hat{x}$ и $\hat{y}$ коммутируют. Напротив, координата x и соответствующий ей импульс p_x одновременно измерены быть не могут, поскольку операторы $\hat{x}$ и $\hat{p}_x$ не коммутируют, как это видно из формулы (30.1). Именно этого требует принцип неопределенностей Гейзенберга. Координата x и импульс p_y, соответствующий другой координате y, измеримы одновременно,

[1]) Например, из равенства $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^3}{\partial x^3}\right) x = 0$ не следует, что $\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^3}{\partial x^3} = 0$.

ибо операторы $\hat{x}$ и $\hat{p}_y = -i\hbar\,\partial/\partial y$ коммутируют, поскольку при дифференцировании по y координата x ведет себя как постоянная.

§ 31. Момент импульса частицы

1. Момент импульса частицы $\boldsymbol{l}$ относительно начала координат O в классической механике определяется векторным произведением $[\boldsymbol{rp}]$. Такое определение в квантовой механике не имеет смысла, поскольку не существует состояния, в котором бы оба вектора $\boldsymbol{r}$ и $\boldsymbol{p}$ имели определенные значения. В квантовой механике векторному произведению $[\boldsymbol{rp}]$ соответствует оператор

$$\hat{\boldsymbol{l}} = [\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}}] \tag{31.1}$$

Раскрывая это векторное произведение и соблюдая при этом порядок расположения операторов координат и проекций вектора импульса, найдем операторы проекций момента импульса на координатные оси X, Y, Z:

$$\begin{aligned}
\hat{l}_x &= (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) = i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right),\\
\hat{l}_y &= (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z) = i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right),\\
\hat{l}_z &= (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right).
\end{aligned} \tag{31.2}$$

Через эти проекции сам оператор вектора момента импульса выражается формулой

$$\hat{\boldsymbol{l}} = \boldsymbol{i}\hat{l}_x + \boldsymbol{j}\hat{l}_y + \boldsymbol{k}\hat{l}_z. \tag{31.3}$$

Смысл этого векторного оператора выяснится, если написать результат действия его на произвольную функцию ψ. Это есть

$$\hat{\boldsymbol{l}}\psi = \boldsymbol{i}(\hat{l}_x\psi) + \boldsymbol{j}(\hat{l}_y\psi) + \boldsymbol{k}(\hat{l}_z\psi), \tag{31.4}$$

т. е. вектор с составляющими $\hat{l}_x\psi$, $\hat{l}_y\psi$ и $\hat{l}_z\psi$. Таким образом, произвольной волновой функции ψ соответствует вектор, определяемый выражением (31.4). Возникает, однако, вопрос, существует ли такая функция ψ, для которой все три проекции вектора (31.4) имеют определенные значения, т. е. одновременно выполняются все три равенства:

$$\hat{l}_x\psi = l_x\psi, \quad \hat{l}_y\psi = l_y\psi, \quad \hat{l}_z\psi = l_z\psi. \tag{31.5}$$

Для ответа на этот вопрос надо найти правила коммутации операторов $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$. Перемножая операторы $\hat{l}_x$ и $\hat{l}_y$ и сохраняя

порядок их расположения, получим

$$\hat{l}_x\hat{l}_y = -\hbar^2\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right) =$$

$$= -\hbar^2\left(z\frac{\partial}{\partial y}x\frac{\partial}{\partial z} - y\frac{\partial}{\partial z}x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}z\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial x}\right) =$$

$$= -\hbar^2\left(zx\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial z} - yx\frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial x} + yz\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial x} + y\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Аналогично

$$\hat{l}_y\hat{l}_x = -\hbar^2\left(zy\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial z} - xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} + xz\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial y} + x\frac{\partial}{\partial y}\right).$$

Операции дифференцирования по двум независимым переменным перестановочны, т. е., например, $\partial^2/\partial x\,\partial y = \partial^2/\partial y\,\partial x$. Поэтому почленным вычитанием предыдущих равенств получим

$$\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x = -\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) = i\hbar\hat{l}_z$$

Аналогично получаются и два остальных правила коммутации. Итак,

$$\begin{aligned}\hat{l}_y\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{l}_y &= i\hbar\hat{l}_x,\\ \hat{l}_z\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{l}_z &= i\hbar\hat{l}_y,\\ \hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x &= i\hbar\hat{l}_z\end{aligned} \qquad (31.6)$$

Таким образом, *любые две проекции оператора момента не коммутируют между собой. Поэтому не существует состояния, в котором бы все три и даже какие-либо две из трех проекций l_x, l_y, l_z имели определенные значения* (см § 30, пункт 7). Исключением является только случай, когда все три проекции одновременно равны нулю. Значит *не существует состояния, в котором бы и сам вектор момента импульса имел определенное значение, т. е. был бы полностью определен как по величине, так и по направлению.* Иными словами, *оператор момента $\hat{\mathbf{l}}$ не имеет собственных функций и соответствующих им векторных собственных значений.* Связь векторного оператора момента с реальной действительностью в общем виде устанавливается *статистически* — с помощью формулы (30.21), которая позволяет находить средние значения, получаемые при измерении самого момента импульса, а не соответствующего ему оператора.

2. Какими же физическими величинами (а не их операторами) характеризуется в квантовой механике момент импульса частицы? Для решения этого вопроса выразим прежде всего операторы проекций момента импульса через сферические (полярные) координаты. Вопрос этот может быть просто решен аналитически. Но аналитическое решение довольно громоздко. Мы предпочитаем привести геометрическое решение. Начало коор-

динат прямоугольной XYZ и сферической систем координат поместим в общей точке O (рис. 57). В сферических координатах положение точки A характеризуется расстоянием ее r от точки O и двумя углами ϑ (полярный угол) и φ (азимут). В точке A проведем касательную AB к меридиану ZAN и касательную AC к соответствующей параллели. Введем вспомогательную прямоугольную систему координат $\xi\eta\zeta$ с осями $O\xi$ и $O\eta$, параллельными соответственно AB и AC, и осью $O\zeta$, направленной вдоль радиуса OA. Предполагая, что (классическая) частица находится в точке A, получаем для нее $\xi = \eta = 0$, $\zeta = r$. Поэтому, заменяя в формулах (31.2) x, y, z на ξ, η, ζ, можем написать

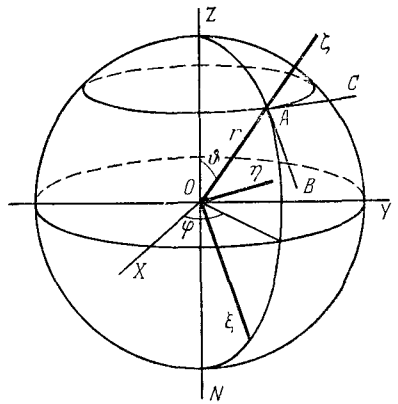


Рис. 57

$$\hat{l}_\xi = i\hbar r \frac{\partial}{\partial \eta},$$

$$\hat{l}_\eta = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad \hat{l}_\zeta = 0.$$

Но, как видно из рис. 57, $d\xi = r\,d\vartheta$ (при постоянных r и η), $d\eta = r \sin\vartheta\, d\varphi$ (при постоянных r и ξ). Поэтому

$$\hat{l}_\xi = i \frac{\hbar}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \hat{l}_\eta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \quad \hat{l}_\zeta = 0.$$

Теперь легко перейти к исходной прямоугольной системе координат XYZ, пользуясь обычным правилом преобразования проекций вектора. Применимость такого правила к операторам обусловлена тем, что направляющие косинусы, определяющие расположение координатных систем XYZ и $\xi\eta\zeta$ относительно друг друга, следует рассматривать как величины постоянные, на которые операторы $\partial/\partial\vartheta$ и $\partial/\partial\varphi$ не действуют. Запишем нужные направляющие косинусы в виде таблицы:

	ξ	η	ζ
X	$\cos\vartheta\cos\varphi$	$-\sin\varphi$	
Y	$\cos\vartheta\sin\varphi$	$\cos\varphi$	
Z	$-\sin\vartheta$	0	$\cos\vartheta$

Тогда

$$\hat{l}_x = \hat{l}_\xi \cos\vartheta \cos\varphi - \hat{l}_\eta \sin\varphi,$$
$$\hat{l}_y = \hat{l}_\xi \cos\vartheta \sin\varphi + \hat{l}_\eta \cos\varphi,$$
$$\hat{l}_z = -\hat{l}_\xi \sin\vartheta,$$

или

$$\hat{l}_x = i\hbar\left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \operatorname{ctg}\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$
$$\hat{l}_y = i\hbar\left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \operatorname{ctg}\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \qquad (31.7)$$
$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Отметим существенную разницу между классическим моментом импульса частицы $[\boldsymbol{rp}]$ и соответствующим ему квантовым оператором момента (31.3). Классический момент зависит от радиуса-вектора $\boldsymbol{r}$, т. е. от выбора начала координат O, относительно которого берется момент импульса. Оператор момента, как видно из формул (31.7), не содержит $\boldsymbol{r}$, а зависит только от углов ϑ и φ. Это значит, что оператор момента (31.3) не зависит от выбора начала координат, а зависит только от направления координатных осей. Поэтому его лучше называть *оператором углового* или *вращательного момента* частицы. При рассмотрении углового момента, в отличие от классического момента импульса, не надо указывать, относительно какого начала он берется. Разумеется, не зависят от выбора начала координат и собственные значения операторов проекций и квадрата углового момента, о которых говорится ниже.

3. Теперь поставим вопрос, может ли одна из проекций углового момента иметь определенное значение? Ясно, что если вопрос решается в положительном (или отрицательном) смысле *для какой-либо одной из проекций, то он должен решаться* в том же смысле и для каждой из остальных двух проекций, а также для проекции углового момента вдоль любого произвольно избранного направления. Это непосредственно следует из изотропии пространства, т. е. из эквивалентности всех направлений в пространстве. Не могут иметь в одном и том же состоянии определенные значения проекции углового момента вдоль двух *различных направлений. Избранное направление можно поэтому* взять произвольно. Такое направление обычно принимают за ось Z, так как в этом случае оператор $\hat{l}_z$ выражается наиболее простой формулой. Для решения поставленного вопроса служит уравнение

$$\hat{l}_z\psi = l_z\psi,$$

или

$$-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = l_z\psi, \qquad (31.8)$$

где l_z — постоянная. Его решением является

$$\psi = C(r, \vartheta) \exp\left(i \frac{l_z}{\hbar} \varphi\right). \tag{31.9}$$

В силу требуемой однозначности ψ эта функция должна возвращаться к своему исходному значению, когда аргумент φ получает приращение 2π, ибо такое приращение возвращает исходную точку в начальное положение. Таким образом, должно быть

$$\exp\left(i \frac{l_z}{\hbar} \varphi\right) = \exp\left\{i \frac{l_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)\right\}.$$

Так как показательная функция периодична с периодом $2\pi i$, то это равенство может выполняться только при условии

$$i \frac{l_z}{\hbar} 2\pi = m \cdot 2\pi i,$$

или

$$l_z = m\hbar, \tag{31.10}$$

где m — целое положительное или отрицательное число, включая и нуль ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$). Равенство (31.10) означает, что проекция углового момента на любое направление квантуется. Для сокращения за единицу углового момента обычно принимают постоянную $\hbar$. При таком соглашении говорят, что проекция углового момента на избранное направление может принимать только целочисленные значения $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ Проекцию углового момента на ось Z принято обозначать через m_z. Таким образом, $m_z = m$.

Правило (31.10) по своей форме аналогично соответствующему правилу квантования момента импульса (13.6) в теории Бора. Однако между этими двумя правилами есть глубокое различие. В формуле (13.6) под L следует понимать полный момент импульса частицы (электрона), тогда как в (31.10) речь идет только об одной проекции момента импульса на какое-либо направление, а самого вектора момента импульса, как точно определенной величины, вообще не существует.

4. Нетрудно непосредственно проверить, что собственная функция оператора $\hat{l}_z$, т. е. функция (31.9), не может быть одновременно собственной функцией ни оператора $\hat{l}_x$, ни оператора $\hat{l}_y$. Допустим противоположное, что (31.9) является собственной функцией, например, оператора $\hat{l}_x$. Для этой функции имеем

$$\hat{l}_x \psi = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial C}{\partial \vartheta} + im \operatorname{ctg}\vartheta \cos\varphi\, C\right) e^{im\varphi}.$$

Этот результат не может быть представлен в виде $l_x\psi$, как мы предположили (l_x — постоянное число). Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть частный случай, когда $\varphi = 0$. Тогда

$$\hat{l}_x \psi = -\hbar m \operatorname{ctg}\vartheta\, \psi.$$

С другой стороны, по нашему предположению должно быть

$$\hat{l}_x\psi = l_x\psi.$$

И оба эти соотношения должны соблюдаться при любых значениях угла ϑ, что, очевидно, невозможно. Такое же рассуждение применимо для оператора $\hat{l}_y$. Это подтверждает прежний результат, что не существует волновой функции Ψ, которая была бы одновременно собственной функцией операторов $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$. Исключением является только случай, когда функция Ψ сферически симметрична, т. е. зависит только от r. В этом случае Ψ будет собственной функцией всех трех операторов $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$, а все три проекции углового момента m_x, m_y, m_z обратятся в нуль.

5. Второй величиной наряду с проекцией m_z, характеризующей величину углового момента, является *квадрат полного углового момента*. Его принято обозначать через l^2. Но это не есть квадрат вектора l (которого не существует), а *собственное значение квадрата оператора углового момента*, т. е.

$$\hat{l}^2 = (\hat{l}_x\boldsymbol{i} + \hat{l}_y\boldsymbol{j} + \hat{l}_z\boldsymbol{k})^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2. \tag{31.11}$$

Поэтому общепринятое обозначение l^2 неудачно, но мы не будем его менять. Однако истинный смысл величины l^2, как собственного значения квадрата оператора углового момента $\hat{l}^2$, надо постоянно иметь в виду.

Чтобы убедиться, что величины l^2 и m_z могут быть измерены в одном и том же состоянии, надо показать, что операторы $\hat{l}^2$ и $\hat{l}_z$ коммутируют друг с другом. Для этого пишем

$$\hat{l}^2\hat{l}_z = (\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2)\hat{l}_z = \hat{l}_x(\hat{l}_x\hat{l}_z) + \hat{l}_y(\hat{l}_y\hat{l}_z) + \hat{l}_z^3,$$

или в силу соотношений коммутации (31.6)

$$\hat{l}^2\hat{l}_z = \hat{l}_x(\hat{l}_z\hat{l}_x - i\hbar\hat{l}_y) + \hat{l}_y(\hat{l}_z\hat{l}_y + i\hbar\hat{l}_x) + \hat{l}_z^3.$$

Аналогично

$$\hat{l}_z\hat{l}^2 = (\hat{l}_x\hat{l}_z + i\hbar\hat{l}_y)\hat{l}_x + (\hat{l}_y\hat{l}_z - i\hbar\hat{l}_x)\hat{l}_y + \hat{l}_z^3.$$

Почленным вычитанием находим

$$\hat{l}^2\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{l}^2 = 0, \tag{31.12}$$

что и требовалось доказать. Разумеется, такое же соотношение коммутации справедливо и для операторов $\hat{l}_x$ и $\hat{l}_y$.

Итак, *существует состояние, в котором одновременно имеют определенные значения квадрат углового момента l^2 и одна из его проекций на избранное направление.* Обычно это направление принимают за ось Z.

Рассмотрим какое-либо состояние Ψ, в котором величины l^2 и m_z (а следовательно, и m_z^2) одновременно имеют определенные

значения. Докажем, что в этом состоянии всегда (за исключением случая $l^2 = 0$) $l^2 > m_z^2$. С этой целью рассмотрим операторное равенство

$$\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2.$$

Для оператора $\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2$ функция Ψ является собственной с собственным значением $l^2 - m_z^2$. То же значение имеет и соответствующая средняя величина. Поэтому, производя усреднение по формуле (30.21), получим

$$l^2 - m_z^2 = \int \Psi^* (\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2) \Psi \, dV.$$

Но интеграл справа существенно положителен, так как он представляет среднее значение существенно положительной величины $l_x^2 + l_y^2$ в состоянии Ψ. Итак,

$$l^2 > m_z^2. \tag{31.13}$$

Поэтому угловой момент не может ориентироваться точно вдоль оси Z. В любом состоянии он всегда содержит проекции l_x и l_y, которые, однако, в рассматриваемом состоянии остаются неопределенными. Это — уже известный нам факт, согласно которому не существует состояния, в котором все три проекции l_x, l_y, l_z имеют определенные значения.

Про этот факт иногда говорят, что в собственном состоянии, где l^2 имеет определенное значение, угловой момент сохраняет свою длину, равную $\sqrt{l^2}$, но его направление испытывает флуктуации. Вряд ли этот способ выражения можно признать удачным, ибо он предполагает, что существует какой-то вектор $\boldsymbol{l}$, имеющий в каждый момент времени определенную длину и направление, но это направление беспорядочно и непрерывно меняется во времени. На самом деле, как мы видели, такого вектора не существует, а потому картина его флуктуаций не соответствует действительности.

6. Остается определить собственные значения l^2 оператора квадрата углового момента $\hat{l}^2$. Это можно сделать с помощью одних только правил коммутации (31.6). Приведем сначала эти правила к другому виду, более удобному для нашей цели. Введем два оператора:

$$\hat{l}_+ = \hat{l}_x + i\hat{l}_y, \quad \hat{l}_- = \hat{l}_x - i\hat{l}_y. \tag{31.14}$$

Тогда из (31.6) нетрудно получить

$$\hat{l}_+\hat{l}_- - \hat{l}_-\hat{l}_+ = 2\hbar\hat{l}_z, \quad \hat{l}_z\hat{l}_+ - \hat{l}_+\hat{l}_z = \hbar\hat{l}_+, \quad \hat{l}_z\hat{l}_- - \hat{l}_-\hat{l}_z = -\hbar\hat{l}_-. \tag{31.15}$$

Далее

$$\hat{l}^2 = \left(\frac{\hat{l}_+ + \hat{l}_-}{2}\right)^2 + \left(\frac{\hat{l}_+ - \hat{l}_-}{2i}\right)^2 + \hat{l}_z^2$$

или

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_+\hat{l}_- + \hat{l}_z^2 - \hbar\hat{l}_z = \hat{l}_-\hat{l}_+ + \hat{l}_z^2 + \hbar\hat{l}_z. \qquad (31.16)$$

Так как l^2 есть величина ограниченная, то из (31.13) следует, что m_z^2, а потому и m_z суть также величины ограниченные. Обозначим через l наибольшее положительное значение проекции m_z при заданном значении квадрата момента l^2. Пусть Ψ — общая волновая функция операторов $\hat{l}^2$ и $\hat{l}_z$, причем собственное значение оператора $\hat{l}_z$ равно m. В этом предположении

$$\hat{l}^2\Psi = l^2\Psi, \quad \hat{l}_z\Psi = \hbar l\Psi. \qquad (31.17)$$

Из соотношений коммутации (31.15) для такой функции получаем

$$\hat{l}_z\hat{l}_\pm\Psi = (\hat{l}_\pm\hat{l}_z \pm \hbar\hat{l}_\pm)\Psi = \hbar(l \pm 1)\,l_\pm\Psi.$$

Отсюда видно, что функции $\hat{l}_+\Psi$ и $\hat{l}_-\Psi$ являются собственными функциями оператора $\hat{l}_z$, имеющими собственные значения $\hbar(l+1)$ и $\hbar(l-1)$ соответственно. Но величина $\hbar(l+1)$ не может быть собственным значением оператора $\hat{l}_z$, так как по предположению наибольшее собственное значение этого оператора равно $\hbar l$. Таким образом, равенство

$$\hat{l}_z\hat{l}_+\Psi = \hbar(l+1)\hat{l}_+\Psi$$

невозможно. Но это равенство логически следует из соотношений коммутации (31.15) и уравнения $\hat{l}_z\Psi = l\Psi$. Избежать противоречия можно только тогда, когда $\hat{l}_+\Psi = 0$, ибо в этом случае указанное равенство, конечно, будет удовлетворено. Но из этого следует, что $\hat{l}_-\hat{l}_+\Psi = 0$, или в силу соотношения (31.16)

$$(\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hbar\hat{l}_z)\Psi = 0.$$

Но в силу (31.17) $\hat{l}_z^2\Psi = \hbar^2 l^2\Psi$, $\hbar\hat{l}_z\Psi = \hbar^2 l\Psi$, так что

$$(\hat{l}^2 - \hbar^2 l^2 - \hbar^2 l)\Psi = 0,$$

или

$$\hat{l}^2\Psi = \hbar^2 l(l+1)\Psi.$$

Значит Ψ есть собственная функция оператора квадрата углового момента с собственным значением

$$l^2 = \hbar^2 l(l+1). \qquad (31.18)$$

7. Пусть квадрат углового момента l^2 имеет определенное значение $l(l+1)$. Во скольких состояниях может реализоваться такая ситуация, если в них проекция m также имеет определенное значение? Очевидно, в таких состояниях m может принимать следующие значения:

$$m = -l, -(l-1), \ldots, -1, 0, +1, \ldots, +(l-1), +l,$$

т. е. всего таких состояний будет $2l+1$.

Полученные результаты, определяющие возможные значения l_z и l^2, называют *пространственным квантованием*. Этот термин заимствован из старой теории Бора, в которой пространственное квантование определяло возможные направления вектора углового момента $\boldsymbol{l}$ в пространстве. С точки зрения квантовой механики термин «пространственное квантование» вряд ли удачен, так как «вектор» $\boldsymbol{l}$ принципиально не имеет определенных направлений в пространстве. Для наглядности пространственное квантование обычно представляют графически на *векторных диаграммах*. По оси Z откладывают возможные значения m, рассматривая их как проекции вектора $\boldsymbol{l}$ длины $\sqrt{l(l+1)}$, имеющего дискретные направления в пространстве. В качестве

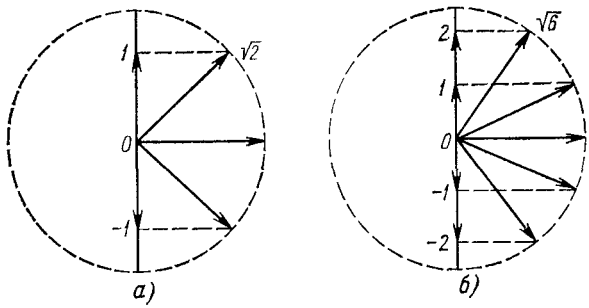


Рис. 58

примера на рис. 58 приведены векторные диаграммы для случаев $l=1$ и $l=2$ (за единицу углового момента принята постоянная Планка $\hbar$). Эти диаграммы нельзя понимать буквально. Они правильно передают только два факта: возможные значения проекции m и возможные значения квадрата углового момента l^2.

Квантовое число l по причинам, которые выяснятся ниже, называют *орбитальным квантовым числом*, а число m — магнитным квантовым числом.

8. В классической механике кинетическая энергия вращающегося твердого тела определяется формулой

$$\mathscr{E}=l^2/2I,$$

где I — момент инерции тела относительно соответствующей оси вращения. Такая же формула справедлива и в квантовой механике. Различие состоит в том, что здесь величина l^2 квантуется, принимая дискретные значения $l^2=\hbar^2 l(l+1)$. Неизменяемая вращающаяся система в квантовой механике называется *ротатором*. Таким образом, энергетические уровни ротатора дискретны и определяются формулой

$$\mathscr{E}_r=\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1). \qquad (31.19)$$

Такой формулой мы уже пользовались при качественном рассмотрении вращательной теплоемкости молекул (см. т. II, § 69).

Впрочем, необходимо заметить, что идеализированное представление о ротаторе, как и представление об идеально твердом теле, несовместимо с принципом неопределенностей Гейзенберга. В самом деле, в модели идеально твердого тела его размеры в любом направлении (например, в направлении оси X) строго определены и не могут меняться во времени, т. е. неопределенность координаты $\Delta x = 0$. Но тогда для импульса в том же направлении из соотношения неопределенностей следует, что $\Delta p_x = \infty$. В теле неизбежно возникнут колебания, меняющие величину момента инерции I. Например, вращающуюся молекулу можно для некоторых целей рассматривать как жесткий ротатор и пользоваться формулой (31.19), если изменения I, связанные с вращением, невелики.

§ 32. Сложение угловых моментов

1. Понятие углового момента можно распространить и на системы частиц. Ради простоты будем предполагать, что система состоит только из двух частиц: 1 и 2. Координаты (радиус-вектор) первой частицы обозначим через $\boldsymbol{r}_1$, второй — через $\boldsymbol{r}_2$. Оператором углового момента $\hat{\boldsymbol{l}}$ системы называют сумму операторов угловых моментов ее частей $\hat{\boldsymbol{l}}_1$ и $\hat{\boldsymbol{l}}_2$:

$$\hat{\boldsymbol{l}} = \hat{\boldsymbol{l}}_1 + \hat{\boldsymbol{l}}_2. \tag{32.1}$$

Так же определяется и оператор проекции углового момента системы на избранное направление. Например,

$$\hat{l}_z = \hat{l}_{1z} + \hat{l}_{2z}. \tag{32.2}$$

Будем предполагать, что частицы не взаимодействуют между собой. Тогда волновая функция первой частицы $\Psi_1(\boldsymbol{r}_1)$ будет одна и та же независимо от того, есть вторая частица или нет. Эту функцию можно умножить на произвольную постоянную, которая может зависеть от $\boldsymbol{r}_2$ как от параметра. В частности, за нее можно принять волновую функцию $\Psi_2(\boldsymbol{r}_2)$ второй частицы. Тогда волновая функция первой частицы представится произведением $\Psi = \Psi_1(\boldsymbol{r}_1)\Psi_2(\boldsymbol{r}_2)$. Но очевидно из тех же соображений, что в таком же виде представится и волновая функция второй частицы. Поэтому $\Psi = \Psi_1\Psi_2$ можно рассматривать как волновую функцию системы невзаимодействующих частиц 1 и 2. При этом для нее будет сохранена нормировка

$$\int |\Psi|^2 dV_1 dV_2 = \int |\Psi_1|^2 dV_1 \int |\Psi_2|^2 dV_2 = 1. \tag{32.3}$$

2. Если ограничиться действием операторов только на функцию $\Psi = \Psi_1\Psi_2$, то из доказанного следует, что операторы $\hat{\boldsymbol{l}}_1$ и $\hat{\boldsymbol{l}}_2$

перестановочны. В самом деле, поскольку оператор $\hat{l}_1$ действует только на функцию Ψ_1 и не действует на функцию Ψ_2, а оператор $\hat{l}_2$, наоборот, действует только на Ψ_2 и не действует на Ψ_1, можно написать

$$\hat{l}_1\hat{l}_2\Psi = \hat{l}_1\hat{l}_2(\Psi_1\Psi_2) = \hat{l}_1(\Psi_1\hat{l}_2\Psi_2) = (\hat{l}_2\Psi_2)(\hat{l}_1\Psi_1) = (\hat{l}_1\Psi_1)(\hat{l}_2\Psi_2).$$

К тому же результату приводит и действие оператора $\hat{l}_2\hat{l}_1$. Значит, для функций вида $\Psi = \Psi_1\Psi_2$ справедливо операторное равенство $\hat{l}_1\hat{l}_2 = \hat{l}_2\hat{l}_1$, что и доказывает наше утверждение. Таким же путем докажем для функций того же вида и перестановочность операторов проекций углового момента в случае системы независимых частиц, например $\hat{l}_{1x}$ и $\hat{l}_{2x}$. Из доказанного следует, что правила коммутации (31.6) и все следствия из них для отдельной частицы распространяются без всяких изменений и на системы независимых частиц.

Ввиду коммутации операторов $\hat{l}_1$ и $\hat{l}_2$ оператор квадрата углового момента $\hat{l}^2$ будет равен

$$\hat{l}^2 = (\hat{l}_1 + \hat{l}_2)^2 = \hat{l}_1^2 + 2(\hat{l}_1\hat{l}_2) + \hat{l}_2^2. \tag{32.4}$$

Теперь выясним, как коммутирует оператор квадрата углового момента $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$ с оператором одной из проекций его, например $\hat{l}_x = \hat{l}_{1x} + \hat{l}_{2x}$. Очевидно, операторы $\hat{l}_{1x}$ и $\hat{l}_{2x}$ коммутируют с $\hat{l}_1^2$ и с $\hat{l}_2^2$. Остается только проверить коммутативность операторов $\hat{l}_1\hat{l}_2$ и $\hat{l}_x$. Имеем

$$(\hat{l}_1\hat{l}_2)\hat{l}_x = (\hat{l}_{1x}\hat{l}_{2x} + \hat{l}_{1y}\hat{l}_{2y} + \hat{l}_{1z}\hat{l}_{2z})(\hat{l}_{1x} + \hat{l}_{2x}) =$$
$$= (\hat{l}_{1x}\hat{l}_{2x} + \hat{l}_{1y}\hat{l}_{2y} + \hat{l}_{1z}\hat{l}_{2z})\hat{l}_{1x} + (\hat{l}_{1x}\hat{l}_{2x} + \hat{l}_{1y}\hat{l}_{2y} + \hat{l}_{1z}\hat{l}_{2z})\hat{l}_{2x}.$$

Аналогично

$$\hat{l}_x(\hat{l}_1\hat{l}_2) = \hat{l}_{1x}(\hat{l}_{1x}\hat{l}_{2x} + \hat{l}_{1y}\hat{l}_{2y} + \hat{l}_{1z}\hat{l}_{2z}) + \hat{l}_{2x}(\hat{l}_{1x}\hat{l}_{2x} + \hat{l}_{1y}\hat{l}_{2y} + \hat{l}_{1z}\hat{l}_{2z}).$$

Если воспользоваться правилами коммутации (31.6) и тем обстоятельством, что операторы $\hat{l}_1$ и $\hat{l}_2$ действуют на волновые функции разных частиц, то последнее выражение легко привести к предыдущему. Итак, оператор $\hat{l}^2 = (\hat{l}_1 + \hat{l}_2)^2$ коммутирует с операторами проекций $\boldsymbol{l}$ на любое направление. Поэтому существует состояние системы, в котором l^2 и одна из проекций на любое направление имеют определенные значения.

3. Состояние первой частицы можно характеризовать значениями l_1 и m_1, второй — значениями l_2 и m_2. Число l_1 определяет квадрат углового момента первой частицы $l_1(l_1+1)$, число l_2 — квадрат такого же момента второй частицы $l_2(l_2+1)$. Числа m_1 и m_2 определяют проекции на ось Z угловых моментов $\boldsymbol{l}_1$ и $\boldsymbol{l}_2$ (в единицах $\hbar$). Очевидно, совокупность чисел l_1, l_2, m_1, m_2

характеризует некоторое состояние системы обеих независимых частиц. Волновую функцию такого состояния будем обозначать через $\varphi_{l_1 l_2 m_1 m_2}$. Определим число состояний такого типа, т. е. число линейно независимых функций φ при заданных значениях l_1 и l_2. При заданном l_1 число m_1 может принимать $(2l_1+1)$ значений (см. § 31, пункт 7), при заданном l_2 число значений m_2 равно $(2l_2+1)$. Таким образом, при заданных l_1 и l_2 искомое число состояний с волновыми функциями типа φ равно $(2l_1+1)(2l_2+1)$. Из таких $(2l_1+1)(2l_2+1)$ состояний путем их линейных комбинаций можно составить любое состояние системы с заданными l_1 и l_2.

Но линейно независимые состояния, из которых может быть составлено любое состояние системы с заданными l_1 и l_2, можно выбрать и иначе. Должно оставаться постоянным лишь общее число таких линейно независимых состояний, т. е. это число по-прежнему должно быть равно $(2l_1+1)(2l_2+1)$. Ввиду справедливости для всей системы правил коммутации (31.6) существуют при заданных l_1 и l_2 состояния всей системы с определенными значениями квадрата $l(l+1)$ полного углового момента l и его проекции m на ось Z. Волновые функции таких состояний будем обозначать через $\psi_{l_1 l_2 l m}$. Из них путем линейных комбинаций можно составить волновую функцию любого состояния с заданными l_1 и l_2. Поэтому число линейно независимых функций типа $\psi_{l_1 l_2 l m}$ с заданными l_1 и l_2 должно быть равно $(2l_1+1)(2l_2+1)$.

Убедимся в этом путем прямого вычисления. Из формулы (32.2) непосредственно следует, что если проекции m_1 и m_2 имеют определенные значения, то и проекция m также имеет определенное значение m, причем $m = m_1 + m_2$. Ради определенности будем предполагать, что $l_1 > l_2$. Тогда при заданных l_1 и l_2 возможные положительные значения m, получаемые таким путем, представятся следующей таблицей:

m_1	m	m
l_1	l_2	l_1+l_2
l_1 l_1-1	l_2-1 l_2	l_1+l_2-1
l_1 l_1-1 l_1-2	l_2-2 l_2-1 l_2	l_1+l_2-2
. . . .	. . . . .	. . . . .
l_1	$-l_2$	l_1-l_2

Отберем теперь всевозможные состояния (при заданных l_1 и l_2), для которых максимальные значения проекции m соответ-

ственно равны (l_1+l_2), (l_1+l_2-1), ... Это будут состояния с определенным значением l, равным

$$l=(l_1+l_2),\quad l_1+(l_2-1),\quad \ldots,\quad l_1-l_2.$$

Число таких состояний равно $2l_2+1$. В каждом из этих состояний m может принимать $(2l+1)$ значений. Таким образом, число всевозможных состояний (при заданных l_1 и l_2) с линейно независимыми функциями типа $\psi_{l_1l_2lm}$ будет

$$2(l_1+l_2)+1+2(l_1+l_2-1)+1+\ldots+2(l_1-l_2)+1.$$

Это — арифметическая прогрессия с разностью -2 и общим числом членов $2l_2+1$. Ее сумма равна

$$\frac{2(l_1+l_2)+1+2(l_1-l_2)+1}{2}(2l_2+1)=(2l_1+1)(2l_2+1),$$

что и требовалось доказать.

4. Полученные результаты относятся не только к сложению угловых моментов двух невзаимодействующих частиц. Они распространяются без всяких изменений и на произвольные сложные системы, состоящие из двух невзаимодействующих частей 1 и 2. Квадраты их угловых моментов (если они имеют определенные значения) определяются выражениями $L_1(L_1+1)$ и $L_2(L_2+1)$, где L_1 и L_2 — целые положительные числа. Соответствующие проекции на ось Z (если таковые также имеют определенные значения) могут принимать значения:

$$M_1=-L_1,\quad -(L_1-1),\quad \ldots,\quad +(L_1-1),\quad +L_1,$$
$$M_2=-L_2,\quad -(L_2-1),\quad \ldots,\quad +(L_2-1),\quad +L_2.$$

Тогда квадрат результирующего углового момента всей системы может принимать значения $L(L+1)$, где L меняется в пределах

$$L=L_1+L_2,\quad L_1+L_2-1,\quad \ldots,\quad L_1-L_2, \tag{32.5}$$

причем предполагается, что $L_1>L_2$. Соответствующие проекции на ось Z могут принимать целочисленные значения от $M=-L$ до $M=+L$. Полученный результат называется *правилом сложения угловых моментов.*

В полученном состоянии сложной системы имеют определенные значения также скалярные произведения $\boldsymbol{L}_1\boldsymbol{L}_2$, $\boldsymbol{L}\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}\boldsymbol{L}_2$, т. е. собственные значения соответствующих операторов $\hat{\boldsymbol{L}}_1\hat{\boldsymbol{L}}_2$, $\hat{\boldsymbol{L}}\hat{\boldsymbol{L}}_1$ и $\hat{\boldsymbol{L}}\hat{\boldsymbol{L}}_2$. Это следует из формулы (32.4), если написать ее для операторов $\hat{\boldsymbol{L}}$, $\hat{\boldsymbol{L}}_1$, $\hat{\boldsymbol{L}}_2$. Например,

$$\hat{\boldsymbol{L}}_1\hat{\boldsymbol{L}}_2=\tfrac{1}{2}[\hat{\boldsymbol{L}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}_1^2-\hat{\boldsymbol{L}}_2^2], \tag{32.6}$$

или, переходя к собственным значениям,

$$\boldsymbol{L}_1\boldsymbol{L}_2=\tfrac{1}{2}[L(L+1)-L_1(L_1+1)-L_2(L_2+1)]. \tag{32.7}$$

Аналогично

$$\boldsymbol{L}\boldsymbol{L}_1 = {}^1/_2 [L(L+1) + L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)], \qquad (32.8)$$

$$\boldsymbol{L}\boldsymbol{L}_2 = {}^1/_2 [L(L+1) + L_2(L_2+1) - L_1(L_1+1)]. \qquad (32.9)$$

5. Изложенные результаты принято представлять на векторных диаграммах. Складываемые векторы $\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}_2$ изображаются стрелками с длинами $\sqrt{L_1(L_1+1)}$ и $\sqrt{L_2(L_2+1)}$, а результирующий вектор $\boldsymbol{L}$ — стрелкой с длиной $\sqrt{L(L+1)}$. В качестве примера на рис. 59 приведена векторная диаграмма для $L_1 = 2$ и $L_2 = 1$ при различных углах между векторами $\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}_2$. Получается всего три возможных случая, в соответствии с тем, что L может принимать значения $L_1 + L_2 = 3$, $L_1 + L_2 - 1 = 2$ и $L_1 + L_2 - 2 = 1$. Такая диаграмма правильно передает длины всех векторов и их скалярные произведения. Но она не отражает истинную квантовую природу угловых моментов, поскольку последние, имея определенные длины, не имеют определенных направлений в пространстве.

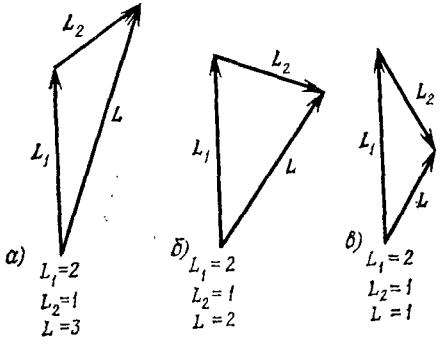


Рис. 59

Если системы 1 и 2 не взаимодействуют и нет внешних сил, то сохраняется не только результирующий угловой момент системы $\boldsymbol{L}$, но и оба момента $\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}_2$. При наличии взаимодействия между системами 1 и 2 моменты $\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}_2$ в отдельности не сохраняются, а сохраняется только общий момент $\boldsymbol{L}$ (при отсутствии внешних сил). Если взаимодействие слабое, то по аналогии с классической механикой следует ожидать, что длины векторов $\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}_2$ при этом практически не будут изменяться. На векторной диаграмме векторы $\boldsymbol{L}_1$ и $\boldsymbol{L}_2$ будут совершать прецессию, т. е. вращаться вокруг вектора $\boldsymbol{L}$ с одной и той же угловой скоростью. К такому же выводу приводит и последовательное квантовое рассмотрение.

§ 33. Квантование водородного атома в общем случае

1. В § 27 была рассмотрена задача о квантовании водородного (или водородоподобного) атома в предположении, что волновая функция ψ радиально симметрична, т. е. зависит только от r. В таком случае угловой момент электрона в атоме равен нулю, так как оператор момента действует только на угловые

переменные ϑ и φ, но не действует на r. Уравнение же Шредингера для стационарных состояний записывается в виде

$$\hat{H}_r\psi = \mathscr{E}\psi, \tag{33.1}$$

где оператор $\hat{H}_r$ определяется выражением

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + U(r) \tag{33.2}$$

и описывает только радиальное квантовое движение электрона в атоме. Учтем теперь зависимость функции ψ также от угловых координат ϑ и φ. Для этого к оператору $\hat{H}_r$ надо добавить оператор $\frac{1}{2mr^2}\hat{l}^2$, соответствующий кинетической энергии вращения электрона вокруг ядра:

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \frac{1}{2mr^2}\hat{l}^2. \tag{33.3}$$

Ясно, что оператор $\hat{H}_r$ коммутирует с операторами $\hat{l}^2$ и $\hat{l}_z$, поскольку последние не действуют на r, а действуют только на угловые переменные ϑ и φ. То же относится к оператору $(1/2mr^2)\hat{l}^2$, так как наличие множителя $1/2mr^2$ не отражается на такой коммутации. Следовательно, и полный оператор $\hat{H}$ коммутирует с $\hat{l}^2$ и $\hat{l}_z$, и стационарное состояние электрона в водородном или водородоподобном атоме можно характеризовать его энергией $\mathscr{E}$, квадратом углового момента l^2 и его проекцией l_z на избранное направление — ось Z.

Уравнение Шредингера для стационарных состояний теперь запишется в виде

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(\mathscr{E} - U - \frac{\hat{\boldsymbol{L}}^2}{2mr^2}\right)\psi = 0. \tag{33.4}$$

Здесь применяется частное дифференцирование по r, поскольку волновая функция ψ может зависеть не только от r, но и от угловых переменных ϑ и φ. Но какова бы ни была зависимость от ϑ и φ, для стационарных состояний с определенным значением квадрата углового момента $\hat{\boldsymbol{L}}^2\psi = \boldsymbol{L}^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi$. Поэтому в таких случаях

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(\mathscr{E} - U - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right)\psi = 0. \tag{33.5}$$

Это уравнение отличается от уравнения (33.1) наличием в скобках дополнительного члена $-\hbar^2 l(l+1)/(2mr^2)$. Формально уравнение (33.5) имеет вид уравнения Шредингера в радиально-симметричном силовом поле с потенциальной силовой функцией

$$U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

На второе слагаемое этого выражения можно смотреть как на потенциальную функцию электрона в поле центробежной силы, причем само уравнение (33.5) можно рассматривать как уравнение движения электрона во «вращающейся» системе отсчета.

Поскольку, однако, независимые переменные ϑ и φ в уравнение (33.5) не входят, волновая функция ψ должна иметь вид $f(\vartheta, \varphi)\psi(r)$. Во всех вычислениях функция $f(\vartheta, \varphi)$ будет всюду входить в виде множителя, который не зависит от r, т. е. ведет себя как постоянная. Поэтому ради краткости множитель $f(\vartheta, \varphi)$ мы будем всюду опускать, т. е. рассуждать так, как если бы функция ψ зависела только от r. Это, очевидно, не нарушает общности рассуждений и их результатов.

2. До сих пор явный вид потенциальной функции $U(r)$ не использовался. Имея теперь в виду водородоподобный атом, положим $U(r) = -Ze^2/r$ и введем такие же обозначения, как в § 27, т. е.

$$\beta^2 = -2m\mathscr{E}/\hbar^2, \quad q = 2mZe^2/\hbar^2. \tag{33.6}$$

Тогда уравнение (33.5) запишется в виде

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \left(\frac{q}{r} - \beta^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\psi = 0. \tag{33.7}$$

Для его исследования применяем такой же метод, что и для исследования уравнения (27.1), т. е. вводим новую функцию $u(r)$ с помощью соотношения

$$\psi = \frac{u(r)}{r} e^{-\beta r}. \tag{33.8}$$

Тогда

$$\frac{d^2u}{dr^2} - 2\beta\frac{du}{dr} + \left[\frac{q}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = 0. \tag{33.9}$$

Ищем решение этого уравнения в виде ряда

$$u = \sum_{k=\gamma}^{\infty} a_k r^k \tag{33.10}$$

и путем сравнения коэффициентов находим

$$\begin{gathered}\gamma(\gamma-1) - l(l+1) = 0, \\ [k(k+1) - l(l+1)]\, a_{k+1} = (2\beta k - q)\, a_k \quad \text{при} \quad k \neq \gamma.\end{gathered} \tag{33.11}$$

Из первого уравнения получается либо $\gamma = l+1$, либо $\gamma = -l$. Значение $\gamma = -l$ должно быть отброшено по тем же соображениям, которые применялись при решении аналогичного вопроса в § 27. Таким образом, следует воспользоваться значением $\gamma = l+1$.

Для исследования сходимости ряда (33.10) из формулы (33.11) находим

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\beta k - q}{k(k+1) - l(l+1)}.$$

Асимптотически

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\beta}{k+1}.$$

Это выражение в точности совпадает с соответствующим выражением из § 27. Поэтому, как и раньше, заключаем, что ряд (33.10) должен обрываться. Из условия обрыва получаем прежнюю формулу (27.8) для энергии атома:

$$\mathscr{E} = -mZ^2e^4/(2\hbar^2n^2). \tag{33.12}$$

3. Из изложенного следует, что значения энергии в стационарных состояниях водородоподобного атома зависят только от главного квантового числа n. Но состояния с заданным n (т. е. с заданной энергией $\mathscr{E}$) могут отличаться одно от другого различными значениями квантовых чисел l и m (не путать с массой). Таким образом, одному и тому же значению $\mathscr{E}$ соответствуют несколько различных квантовых состояний. В этом случае говорят, что состояние с энергией $\mathscr{E}$ *вырождено*. Энергетический уровень $\mathscr{E}$ называют также вырожденным.

Число независимых состояний, суперпозицией которых может быть получено заданное состояние с энергией $\mathscr{E}$, называется *степенью* или *кратностью вырождения*. Найдем степень вырождения для водородоподобного атома в состоянии с заданным главным квантовым числом n.

Рассмотрим сначала состояния, в которых (наряду с n) имеет определенное значение и число l. Воспользуемся формулой $\gamma = l+1$, которая до сих пор еще не принималась во внимание. Имея в виду, что ряд (33.10) должен обрываться на члене n-й степени, запишем его в виде конечной суммы:

$$u = \sum_{k=l+1}^{n} a_k r^k = r^{l+1} \sum_{\alpha=0}^{\alpha=n-l-1} a_{l+\alpha+1} r^\alpha. \tag{33.13}$$

Отсюда видно, что главное квантовое число n имеет смысл старшего показателя степени в полиноме (33.13). Число l называется *орбитальным квантовым числом*. Оно определяет квадрат углового момента,

$$\boldsymbol{l}^2 = l(l+1) \text{ (в единицах } \hbar^2).$$

Фиксируя n, подсчитаем число квантовых состояний, отличающихся одно от другого значениями l. Наименьшее значение l есть $l=0$, наибольшее $l=n-1$, так как в этом случае сумма (33.13) сводится к одному члену. Следовательно, при заданном n число l может принимать значения

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ (n-1), \tag{33.14}$$

т. е. всего n значений и соответствующих им квантовых состояний с определенными n и l. Функция u, как видно из (33.13),

имеет $n_r = n - l - 1$ узлов, если исключить из рассмотрения узел $r = 0$. Но число узлов, как известно (см. § 25, пункт 1), определяет номер волновой функции с заданным n. Поэтому главное квантовое число n можно также определить соотношением

$$n = n_r + l + 1. \tag{33.15}$$

Квантовое число n_r было введено еще Зоммерфельдом в старой квантовой теории и получило название *радиального квантового числа*.

Заметим теперь, что в состоянии с определенным l может иметь различные значения квантовое число m, определяющее проекцию углового момента на ось Z (оно называется *магнитным*). Именно:

$$m = -l, -(l-1), \ldots, -1, 0, +1, \ldots, +(l-1), +l, \tag{33.16}$$

т. е. всего $2l + 1$ значений. Поэтому полное число квантовых состояний, с помощью которых может реализоваться состояние с заданным n, равно

$$N = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l + 1) = n^2. \tag{33.17}$$

В действительности, как будет показано в § 36, это число следует удвоить из-за наличия спина электрона. Таким образом, кратность вырождения энергетического уровня в водородоподобном атоме равна $2n^2$.

§ 34. Энергетические уровни и спектральные серии щелочных металлов

1. В атомах щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) электронная оболочка содержит один наружный (валентный) электрон, сравнительно слабо связанный с ядром атома. То же относится к ионизованным атомам, если только они содержат по одному наружному (валентному) электрону (однократно ионизованный атом гелия, двукратно ионизованный атом лития, трехкратно ионизованный атом бериллия и т. д.). Переходы между энергетическими уровнями валентного электрона сопровождаются излучением или поглощением квантов сравнительно низких частот — из оптической области спектра. Остальные $Z - 1$ электронов (Z — заряд ядра, выраженный в элементарных зарядах) вместе с ядром образуют сравнительно прочный остов, в электрическом поле которого движется валентный электрон. Изменения энергии квантовых уровней остова сравнительно велики и порождают рентгеновские спектры. Этот вопрос здесь рассматриваться не будет. Мы сосредоточим внимание только на излучении и поглощении света, связанных с поведением валентного электрона.

При такой постановке вопроса атом щелочного металла может рассматриваться как *одноэлектронный атом*, в котором роль ядра играет указанный остов. Последний можно характеризовать каким-то эффективным зарядом $Z_a e$. Для нейтрального атома $Z_a = Z - 1$, для однократно ионизованного $Z_a = Z - 2$, для двукратно ионизованного $Z_a = Z - 3$ и т. д. Если удалить валентный электрон, то распределение электрических зарядов в остове и его электрическое поле сделаются сферически симметричными.

2. Стационарные состояния валентного электрона в таком поле определяются теми же тремя квантовыми числами, что и в атоме водорода, а именно *главным квантовым числом* n, *орбитальным квантовым числом* l и *магнитным квантовым числом* m. Квантовое число l определяет квадрат углового момента электрона

$$l^2 = \hbar^2 l(l+1),$$

магнитное число m определяет проекцию углового момента на избранное направление, обычно принимаемое за ось Z:

$$m_z = l_z m \hbar.$$

При заданном l число m может принимать $2l+1$ значений, а именно

$$m = -l, \ -(l-1), \ \ldots, \ -1, \ 0, \ +1, \ \ldots, \ (l-1), \ l.$$

Главное квантовое число определяется формулой $n = n_r + l + 1$, где n_r — так называемое *радиальное квантовое число*, равное числу узлов волновой функции ψ вдоль радиуса (точка $r = 0$ за узел не считается). При заданном n число l может принимать следующие значения:

$$l = 0, \ 1, \ 2, \ \ldots, \ (n-1).$$

Таким образом, получается всего n^2 независимых квантовых состояний, с помощью которых может быть реализовано любое состояние с заданным значением главного квантового числа n. Мы увидим дальше, что три квантовых числа n, l, m должны быть дополнены четвертым — *спиновым* — квантовым числом m_s, которое может принимать два значения $m_s = \pm 1/2$. От этого общее число независимых квантовых состояний удваивается. Но от спина электрона мы в этом параграфе отвлечемся.

Различные состояния электрона в атоме принято обозначать малыми буквами латинского алфавита в зависимости от значения числа l и в соответствии со следующей схемой:

Квантовое число l	0	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение состояния	s	p	d	f	g	h	i	k

Говорят, например, об s-состояниях и s-электронах, p-состояниях и p-электронах и т. д. Такая терминология сложилась под влиянием ранних спектроскопических исследований, когда еще не существовало представления не только о квантовых состояниях, но и о строении самого атома.

3. Обращаемся к рассмотрению поведения валентного электрона в электрическом поле ядерно-электронного остова. Внешний электрон, действуя на остов, искажает распределение зарядов и электрическое поле остова. В первом приближении поле остова можно рассматривать как наложение поля точечного заряда $Z_a e$ и поля точечного диполя, расположенных в центре атома. При этом ось диполя направлена к внешнему электрону. Поэтому движение последнего происходит так, как если бы поле остова, хотя и искажалось электроном, но сохранялось сферически симметричным. Соответствующая потенциальная функция может быть представлена в виде

$$U = -\frac{Z_a e^2}{r} - C\frac{Z_a e^2}{r^2}. \tag{34.1}$$

где C — постоянная. На это выражение следует смотреть как на разложение функции U по степеням $1/r$, оборванное на втором члене. В соответствии с этим член $-CZ_a e^2/r^2$ надо рассматривать как поправку к основному члену $-Z_a e^2/r$. Таким образом, в принятом приближении все отличие от водородоподобного атома состоит в том, что к потенциальной функции добавляется член $-C(Z_a e^2/r^2)$. В уравнении (33.5) этот член можно объединить с центробежной энергией и полученную сумму представить в виде

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - C\frac{Z_a e^2}{r^2} = \frac{\hbar^2 l^*(l^*+1)}{2mr^2}, \tag{34.2}$$

где постоянное число l^* определяется квадратным уравнением

$$l^*(l^*+1) = l(l+1) - \frac{2m}{\hbar^2} CZ_a e^2. \tag{34.3}$$

В результате мы снова придем к уравнению (33.7), в котором число l надо заменить числом l^*, т. е. к уравнению

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \left(\frac{q^*}{r} - \beta^2 - \frac{l^*(l^*+1)}{r^2}\right)\psi = 0, \tag{34.4}$$

причем теперь

$$q^* = 2mZ_a e^2/\hbar^2. \tag{34.5}$$

В отличие от l, число l^*, вообще говоря, не целое. Но это не имеет никакого значения для применения метода, изложенного в предыдущем параграфе. По-прежнему функцию $u(r)$ следует искать в виде ряда (33.10). Для l^* из (34.3) получается

выражение

$$l^* = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{2m}{\hbar^2} CZ_a e^2}. \qquad (34.6)$$

При этом положительную величину $(2m/\hbar^2)CZ_a e^2$ следует рассматривать как поправку к основному члену $(l+1/2)^2$. Когда эта поправка обращалась в нуль, мы видели, что перед квадратным корнем следует брать знак плюс. Следовательно, то же надо делать и тогда, когда поправка отлична от нуля. При отсутствии поправки $\gamma = l+1$, при наличии таковой $\gamma = l^* + 1$. Таким образом, все отличие атома щелочного металла от водородоподобного сводится к замене числа l на число l^*. Поэтому энергетические уровни атомов щелочных металлов и сходных с ними ионов должны определяться формулой

$$\mathscr{E} = -\frac{mZ_a^2 e^4}{2\hbar^2 (n_r + l^* + 1)^2}.$$

Вводя главное квантовое число (33.15), этой формуле можно придать вид

$$\mathscr{E} = -\frac{mZ_a^2 e^4}{2\hbar^2 (n+\Delta)^2}, \qquad (34.7)$$

где $\Delta = l^* - l$.

4. Величина поправки Δ, как видно из формулы (34.6), зависит от орбитального квантового числа l. Постоянная C также зависит от l. Качественно происхождение последней зависимости особенно ясно с точки зрения модельной теории Бора. Максимальному значению l в этой теории соответствует круговая орбита, минимальному — наиболее вытянутая эллиптическая орбита. В последнем случае орбита валентного электрона глубоко проникает внутрь атомного остова и поэтому сильно возмущает его поле. В случае круговых орбит такого проникновения нет, и возмущение получается меньше. Квантовая механика, отвергая в принципе наглядные классические траектории, по существу дает такое же объяснение. С ее точки зрения дело сводится к тому, что вероятность обнаружения электрона глубоко в атомном остове больше при малых l, чем при больших. В самом деле, при больших l плотность вероятности обнаружения электрона в атоме ближе к сферически симметричной, чем при малых. При максимальных значениях $l = n-1$ она становится просто сферически симметричной. При малых l дело обстоит наоборот.

В предыдущем параграфе было показано, что в водородном или водородоподобном атоме при одном и том же n различным значениям l, m соответствует один и тот же уровень энергии. Таким образом, энергия зависит только от n, т. е. имеет место *вырождение по обоим квантовым числам l и m*. Такое вырождение — случайное и связано с тем, что электрическое поле ядра

атома водорода, т. е. протона, — кулоново, поскольку протон можно рассматривать как точечный заряд. В атоме щелочного металла валентный электрон находится в электрическом поле атомного остова. Заряд последнего — не точечный, хотя и распределен в нем сферически симметрично. Электрическое поле остова уже не обратно пропорционально квадрату расстояния до центра остова. Благодаря этому и получается зависимость энергии электрона не только от главного квантового числа n, но и от орбитального числа l. Иными словами, в некулоновом центрально-симметричном поле вырождение по l снимается. Вырождение по m остается, так как энергия не может зависеть от m ввиду изотропии пространства. С этим и связано отличие спектральных термов щелочных металлов от термов атома водорода.

5. Уровням энергии (34.7), согласно формуле (12.3), в атомах щелочных металлов соответствуют спектральные термы

$$T = -\frac{\mathscr{E}}{ch} = -\frac{\mathscr{E}}{2\pi c\hbar} = \frac{Z_a^2 R}{(n+\Delta)^2}, \tag{34.8}$$

где

$$R = \frac{2m\pi^2 e^4}{ch^3} = \frac{me^4}{4c\pi\hbar^3}. \tag{34.9}$$

Такой вид термов для щелочных металлов (т. е. при $Z_a = Z - 1$) был эмпирически установлен Ридбергом в конце 19 века. Эти термы имеют водородоподобный вид. Они отличаются от водородных термов поправкой Δ, которая для водорода равна нулю. Замечательно (и это поразило первых исследователей), что R есть та же постоянная Ридберга, которая входит в выражения для водородных термов.

Спектральные термы щелочных атомов характеризуются двумя квантовыми числами: главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом l. Главное квантовое число ставится впереди и обозначается цифрой, за ним следует значение числа l, обозначаемое буквой, в соответствии с таблицей пункта 2. Например, $3s$ обозначает терм с $n = 3$, $l = 0$; символ $5d$ обозначает терм с $n = 5$, $l = 2$ и т. д. Таким образом, для щелочных металлов получаются следующие обозначения термов:

$$ns = \frac{R}{(n+s)^2}, \quad np = \frac{R}{(n+p)^2}, \quad nd = \frac{R}{(n+d)^2}, \tag{34.10}$$

и т. д. Численные значения поправки к числу n в правой части обозначены здесь через s, p, d, ... Их не надо смешивать с теми же символами, стоящими слева (здесь они обозначают соответственно $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$, ...). Такая терминология исторически сложилась еще при чисто эмпирических исследованиях спектральных закономерностей. Число Z_a здесь положено равным единице, так как имеются в виду не ионы, а нейтральные атомы.

6. Самый низкий уровень энергии водородоподобного атома занимает электрон с главным квантовым числом $n = 1$. Это же главное квантовое число может иметь еще один электрон (подробнее см. § 38). С присоединением его в случае $Z = 2$ получается нейтральный атом гелия. Больше двух электронов с главным квантовым числом $n = 1$ быть не может. Такие два электрона образуют замкнутую оболочку гелия — то, что выше было названо атомным остовом. Если присоединить третий электрон, то он начинает занимать следующую оболочку с главным квантовым числом $n = 2$. Тогда при $Z = 3$ получится щелочной элемент литий. Построение этой замкнутой оболочки заканчивается на элементе неоне. Далее идут щелочные элементы, с которых начинается построение следующих замкнутых оболочек: натрий ($n_{\text{мин}} = 3$), калий ($n_{\text{мин}} = 4$), рубидий ($n_{\text{мин}} = 5$), цезий ($n_{\text{мин}} = 6$).

7. Путем комбинаций различных термов возникают спектральные линии в соответствии с комбинационным принципом Ритца. Только не все комбинации, сопровождающиеся излучением (или поглощением) спектральных линий, разрешены. Уже эмпирически давно было замечено, что в щелочных металлах при излучении (и поглощении) света термы s комбинируют только с термами p; термы p комбинируют только с термами s и d, термы d комбинируют только с термами p и f, и т. д. На атомном языке это означает, что при соответствующих квантовых переходах, сопровождающихся излучением света, число l может меняться только на единицу:

$$\Delta l = \pm 1.$$

Этот и аналогичные результаты получили название *правил отбора*. Остальные комбинации *запрещены*. Это не значит, что соответствующие переходы вообще невозможны. Правила отбора относятся только к *дипольному излучению и поглощению света* и не относятся к другим процессам, которые могут происходить в атомах. Например, при ударе возможны переходы с какого-либо уровня s на уровни d, f, g и т. д. Однако при этом не происходит изменения дипольного момента атома, сопровождающееся излучением света. Более того, и «запрещенные переходы» могут сопровождаться испусканием спектральных линий. Но это не будет *дипольное излучение*, при котором меняется дипольный момент атома, а, например, *квадрупольное* или *октупольное* излучения, возникающие из-за изменения квадрупольного и октупольного моментов. К такого рода излучениям правило отбора $\Delta l = \pm 1$ не относится. Заметим еще, что на изменения главного квантового числа n никакие ограничения не накладываются.

Квантовая механика сняла покров таинственности, с которой до нее воспринимались правила отбора. Она поставила и

разрешила более общую задачу: найти *вероятность перехода* атомной системы с излучением света из одного квантового состояния в другое. Оказалось, что при несоблюдении правил отбора соответствующая вероятность обращается в нуль. Это и приводит к правилам отбора или, лучше, *правилам запрета* (для дипольного излучения света). Эти правила можно получить, и не прибегая к конкретному вычислению соответствующих вероятностей, а из общих соображений. Надо воспользоваться тем, что законы природы *зеркально симметричны*, т. е. *инвариантны относительно операции инверсии* — замене всех трех направлений координатных осей на иротивоположные. Но на этом вопросе мы остановимся в части 2, посвященной ядерной физике.

8. С учетом правила отбора $\Delta l = \pm 1$ легко понять, что в спектрах щелочных элементов должны получаться (и действительно получались на опыте еще до всякой теории) следующие *спектральные серии*:

главная серия

$$\tilde{\nu} = ns - mp; \tag{34.11}$$

первая побочная, или *диффузная*, *серия*

$$\tilde{\nu} = np - md; \tag{34.12}$$

вторая побочная, или *резкая*, *серия*

$$\tilde{\nu} = np - ms; \tag{34.13}$$

серия Бергмана, или *фундаментальная*, *серия*

$$\tilde{\nu} = nd - mf. \tag{34.14}$$

Здесь $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ — *спектроскопическое волновое число*. Число n в каждой серии сохраняется постоянным, число m в главной серии должно пробегать значения $m = n,\ n+1,\ n+2,\ \ldots$, а в остальных сериях — значения $m = n+1,\ n+2,\ \ldots$, чтобы получились все линии серий. Поправки Δ в переменных членах в пределах каждой серии остаются практически постоянными, но меняются от серии к серии.

Схема квантовых переходов и соответствующие им спектральные линии представлены на рис. 60 для лития и на рис. 61 для натрия. Длины волн спектральных линий даны в ангстремах (1 Å = 0,1 нм). В первом столбце (s) на рис. 60 изображены энергетические уровни лития в s-состоянии при различных значениях главного квантового числа, во втором — то же при различных n, но при одних и тех же значениях p, в третьем — при одних и тех же значениях d и т. д. В случае кулонова поля получились бы энергетические уровни, зависящие только от n, но не зависящие от l. Для щелочных металлов такое вырождение энергетических уровней снимается из-за отличия электрического поля от кулонова. Детали спектральной

диаграммы натрия, а также вопросы, касающиеся спектральной символики, выяснятся в § 40.

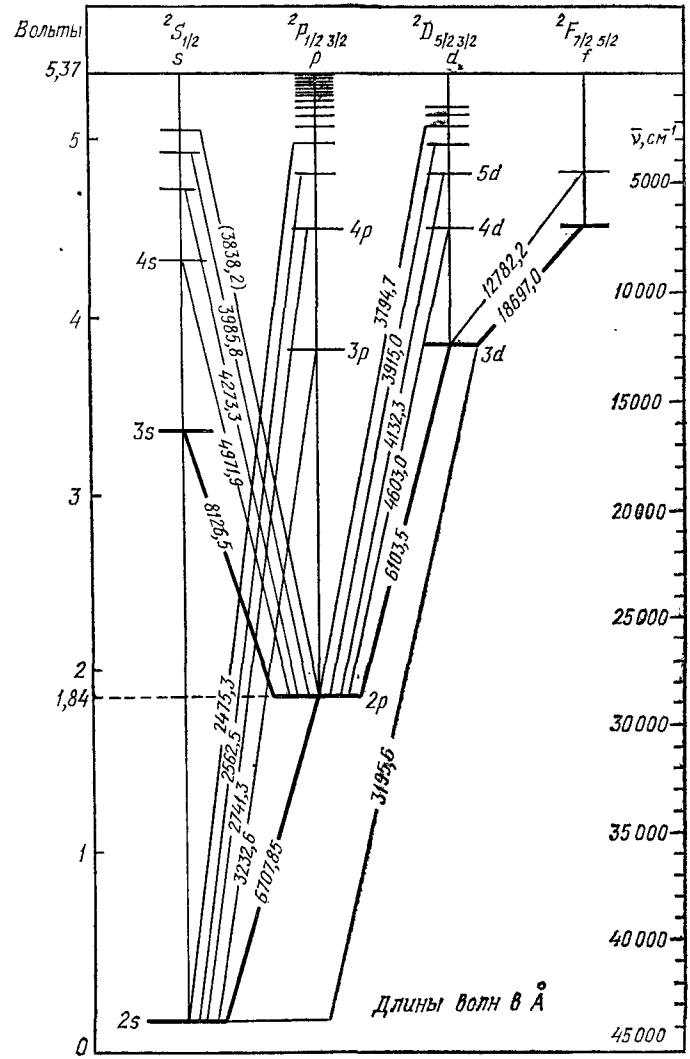


Рис. 60

Главная серия возникает в результате квантовых переходов валентного электрона из различных *p*-состояний на наиболее глубокий *s*-уровень. На этом уровне атом находится в невозбужденном состоянии и может переходить в энергетически более

высокие состояния. Поэтому главная серия наблюдается не только в *испускании*, но и в *поглощении*. На рис. 62 показана в спектре поглощения главная серия паров натрия. Приведена

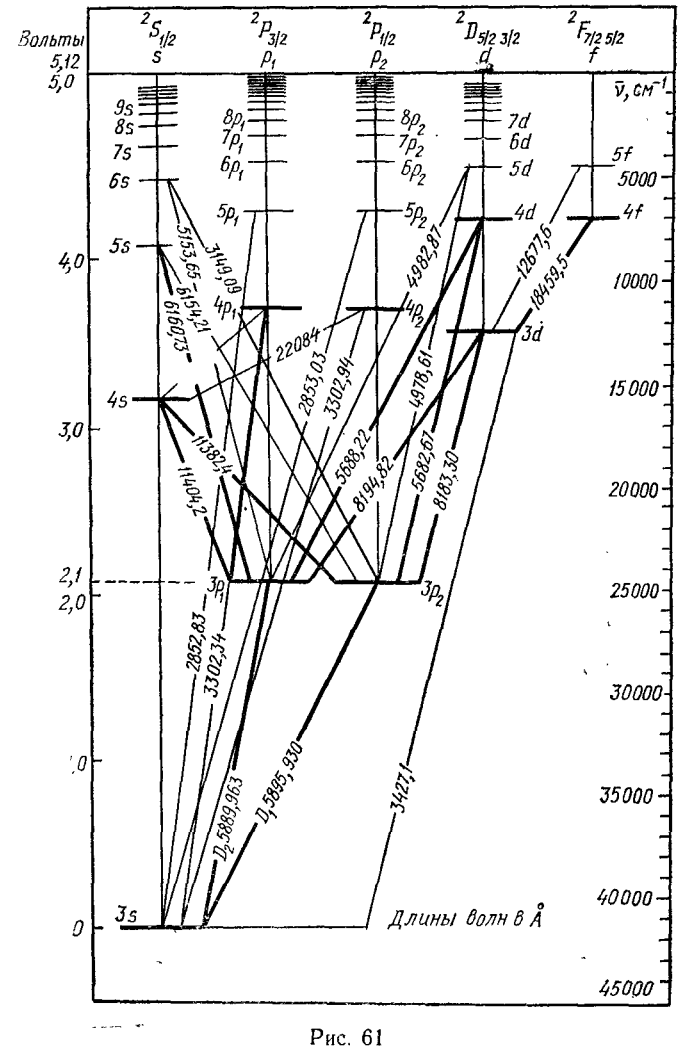


Рис. 61

только коротковолновая часть серии, начиная с пятого члена ($\lambda = 2594$ Å). Главная серия содержит наиболее характерную для рассматриваемого элемента резонансную линию

$$\bar{\nu}_{\text{рез}} = ns - np. \qquad (34.15)$$

Таковы, например, красная линия лития и желтая линия натрия.

Первая побочная (диффузная) серия возникает в результате переходов валентного электрона из различных d-состояний на наиболее глубокий p-уровень, вторая побочная (резкая) — из



Рис. 62

различных s-состояний на тот же самый глубокий p-уровень. Оправдание названий «диффузная» и «резкая» будет дано в § 40.

ЗАДАЧИ

1. Будут ли в принципе одинаковы спектральные линии атомов, ядра которых имеют одинаковые заряды, но отличаются размерами и формой?

Решение. Спектры будут несколько (хотя и очень мало) отличаться друг от друга, так как по волновой механике поведение электрона определяется волновым уравнением во всем пространстве, где существует силовое поле.

2. Для лития значение терма $2p$, вычисленное из пределов побочных серий, равно $2p = 28\,581{,}4$ см$^{-1}$. Длины волн линий $2p - 3d$ и $3d - 4f$ равны соответственно $\lambda_1 = 6103{,}77$ Å и $\lambda_2 = 18\,697{,}0$ Å. Вычислить длину волны $2p - 4f$.

Решение. Спектроскопические волновые числа линий $2p - 3d$ и $3d - 4f$ равны соответственно

$$1/\lambda_1 = \bar{\nu}_1 = 16\,383{,}3 \text{ см}^{-1}, \quad 1/\lambda_2 = \bar{\nu}_2 = 5\,348{,}4 \text{ см}^{-1}.$$

Отсюда $3d = 2p - \bar{\nu}_1 = 12\,198{,}1$ см$^{-1}$, $4f = 3d - \bar{\nu}_2 = 6849{,}7$ см$^{-1}$; $2p - 4f = 21\,731{,}7$ см$^{-1}$, $\lambda = 4602{,}8$ Å.

§ 35. Магнетизм атомов

1. Со времени Ампера (1775—1836) магнетизм был сведен к *электрическим токам*, которые, по его представлениям, циркулируют внутри мельчайших частиц вещества (атомов и молекул). Природа этих токов была установлена с появлением электронных представлений о строении вещества и теории Бора. Считалось, что *амперовы молекулярные токи* создаются электронами, вращающимися вокруг ядра атома. Однако классическая физика до введения квантовых представлений была не в состоянии объяснить не только движение электронов вокруг ядра, но и сам факт существования атомов. Методами статистической физики было строго показано, что *с классической точки зрения в установившемся состоянии вещество не может быть намагничено, т. е. не может иметь отличный от нуля маг-*

нитный момент (Бор, Лоренц, Ван-Лёвен; см. т. III, § 75). Это не значит, что его нельзя намагнитить вообще. Электрические заряды можно привести во вращение, т. е. возбудить в веществе круговые токи. А в таком случае появится магнитный момент, т. е. намагничивание вещества. Смысл приведенного утверждения состоит в том, что *если намагниченное вещество предоставить самому себе, поддерживая температуру его постоянной, то оно самопроизвольно придет в равновесное состояние, в котором всякая намагниченность исчезнет, даже если вещество помещено в магнитное поле.* Это не согласуется с фактами.

Понимание природы магнетизма пришло только после создания квантовой механики. Магнетизм, как и существование атомов и молекул, оказался *квантовым эффектом.* Классические теории намагничивания (Ланжевен) имели известный успех, и притом немалый, только потому, что они молчаливо вводили допущения *существенно квантового характера*, а именно существование у атомов готовых магнитных моментов, или стационарных орбит, по которым вращаются электроны. А это, в сущности, и должна была бы объяснить теория.

2. Поскольку электроны, образующие оболочку атома, заряжены и обладают массами, с их движением в оболочке (оно называется орбитальным) связан не только момент количества движения, но и *магнитный момент атома.* Связь между этими двумя моментами уже рассматривалась в т. III (§ 75)—в той мере, как это можно было сделать до введения квантовых представлений. Та же связь сохраняется и в квантовой механике. Но ее смысл, а потому и обоснование—несколько иные, чем в классической механике, так как понятие момента количества движения (углового момента) не может быть перенесено автоматически из классической теории в квантовую. Это делается посредством введения соответствующего оператора. Так же надо поступить и с понятием магнитного момента. Отправным пунктом при этом должно служить классическое рассмотрение, с которого мы и начнем.

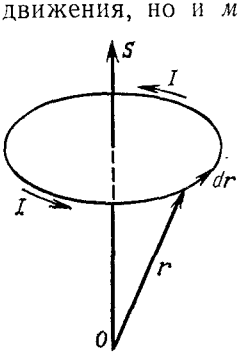


Рис. 63

Согласно электродинамике (см. т. III, § 75) замкнутый виток постоянного тока I (рис. 63) обладает магнитным моментом

$$\mathfrak{m} = \frac{I}{c} S, \tag{35.1}$$

где S — вектор площади, натянутой на контур тока. Этот вектор выражается формулой

$$S = \frac{1}{2} \oint [r\, dr]$$

и не зависит от выбора начала координат O, поскольку контур тока замкнут. Направление обхода контура предполагается совпадающим с направлением тока. Оно находится в правовинтовом соотношении с вектором $\boldsymbol{S}$. Таким образом, магнитный момент замкнутого постоянного тока можно представить в виде

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \oint I\,[\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}]. \tag{35.2}$$

Но ток I образуется движущимися зарядами. Последние и являются непосредственными создателями магнитного момента $\mathfrak{m}$. Каждый заряд, если он движется, создает магнитный момент. Полный магнитный момент тела образуется векторной суперпозицией магнитных моментов отдельных зарядов, движущихся в нем. Преобразуем поэтому контурный интеграл (35.2) в интеграл по всем движущимся зарядам тела. Пусть dq — заряд, проходящий за время dt через поперечное сечение витка с током (в случае постоянного тока эта величина не зависит от того, в каком месте взято сечение витка). Тогда $I = dq/dt$,

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \oint \frac{dq}{dt} [\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}] = \frac{1}{2c} \oint \left[\boldsymbol{r}\,\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right] dq.$$

В этой формуле интегрирование производится еще по $d\boldsymbol{r}$, так что интеграл остается контурным. Выберем, однако, элемент контура $d\boldsymbol{r}$ так, чтобы за время dt заряд dq перемещался на $d\boldsymbol{r}$. Тогда $d\boldsymbol{r} = \boldsymbol{v}\,dt$, и мы получим

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \int [\boldsymbol{r}\boldsymbol{v}]\,dq = \frac{1}{2\mu c} \int [\boldsymbol{r}\boldsymbol{p}]\,dq, \tag{35.3}$$

где $\boldsymbol{v}$ — скорость, $\boldsymbol{p}$ — импульс, а μ — масса, связанная с движущимся зарядом dq. (Для массы используется обозначение μ, так как через m обозначается магнитное квантовое число.)

Но при сделанном выборе dq есть как раз заряд, содержащийся в рассматриваемый момент времени на элементе контура $d\boldsymbol{r}$. При таком истолковании заряда dq время dt выпало из формулы (35.3). Из нее выпало и всякое упоминание о витке с постоянным током (поэтому-то и опущен кружок у знака интеграла). Осталась только система зарядов, каждый из которых, помимо своей величины, характеризуется положением и скоростью движения. Только это и существенно для создания магнитного момента тела. Как создается система зарядов и ее состояние — это не имеет значения.

Формула (35.3) и представляет магнитный момент тела как суперпозицию магнитных моментов движущихся зарядов. Ее можно обобщить и записать в виде

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c} \sum_i q_i\,[\boldsymbol{r}_i \boldsymbol{v}_i], \tag{35.4}$$

предполагая, что имеется в виду система точечных зарядов q_i, движущихся в рассматриваемый момент со скоростями v_i. Никаких предположений о характере движения при этом не вводится.

3. Классическое выражение (35.4) для магнитного момента системы движущихся зарядов зависит от выбора начала координат. Действительно, если a — радиус-вектор нового (штрихованного) начала относительно старого (нештрихованного), то для всех зарядов $r_i = r'_i + a$, так что

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{m}' + \frac{1}{2c}\sum_i q_i [a v_i].$$

Отсюда видно, что старый $\mathfrak{m}$ и новый $\mathfrak{m}'$ магнитные моменты только тогда будут всегда одинаковы, когда для любого вектора a векторное произведение $\left[a \sum q_i v_i\right]$ обращается в нуль. В частности, это имеет место для всякого замкнутого неподвижного витка постоянного тока, так как тогда $\sum q_i v_i = 0$.

4. Для одиночного точечного заряда, движущегося со скоростью v,

$$\mathfrak{m} = \frac{q}{2c}[rv] = \frac{q}{2\mu c}[rp], \tag{35.5}$$

где μ — масса, а p — импульс частицы, несущей этот заряд. Таким образом, классическая физика приводит к соотношению

$$\mathfrak{m} = \Gamma L, \tag{35.6}$$

где

$$\Gamma = q/2\mu c. \tag{35.7}$$

Эти формулы более примитивным путем уже были получены в т. III (см. § 75). Для электрона $q = -e$,

$$\Gamma = -e/2\mu_e c. \tag{35.8}$$

В этом случае отношение Γ магнитного момента электрона к механическому называется *гиромагнитным отношением* для орбитального движения электрона.

Заметим еще, что при выводе всех полученных соотношений применялась *нерелятивистская механика* (зависимость массы от скорости не учитывалась), а частицы считались точечными. Впрочем, частицы могут быть и протяженными, так как их можно мысленно разбить на малые части и рассматривать последние как точки. Однако чтобы отношение $\mathfrak{m}/L$ не изменилось, необходимо предположить, что заряды и массы распределены в пространстве по одному и тому же закону. Для заряженного шарика, например, вращающегося вокруг диаметра с нерелятивистской скоростью, классическая физика приводит к формулам (35.7) и (35.8) независимо от того, как распределены в нем заряды и массы; важно только, чтобы обе величины были рас-

пределены *одинаково*. Но, конечно, результат получится иной, если, например, заряд будет находиться в центре, а масса равномерно распределена по объему шарика.

5. Теперь следует классические представления заменить квантовыми. В квантовой механике формула (35.5) не может служить определением магнитного момента, поскольку не существует никакого состояния частицы, которое характеризовалось бы и ее точным положением $\boldsymbol{r}$, и ее точным импульсом $\boldsymbol{p}$. Как и в случае углового момента, от классической формулы (35.5) квантовая механика переходит к *операторному соотношению*

$$\hat{\mathfrak{m}} = \frac{q}{2c}[\hat{r}\hat{v}] = \frac{q}{2\mu c}[\hat{r}\hat{p}], \tag{35.9}$$

или

$$\hat{\mathfrak{m}} = \Gamma \hat{L}. \tag{35.10}$$

Изучение магнитного момента частицы тем самым сводится к изучению свойств оператора $\hat{\mathfrak{m}}$. Поскольку операторы $\hat{\mathfrak{m}}$ и $\hat{L}$ отличаются только постоянным множителем, их свойства совершенно аналогичны. В частности, оператор $\hat{\mathfrak{m}}$, как и $\hat{L}$, совершенно *не зависит от выбора начала координат*. Магнитный и угловой моменты квантуются по одинаковым правилам. Составляющие магнитного момента на любые два различных направления *не могут одновременно иметь определенные значения*. В стационарном состоянии определенные значения могут иметь квадрат магнитного момента и одна из его проекций на координатные оси. За таковую обычно принято принимать ось Z. Из формул (35.8) и (35.10) для орбитального движения электрона непосредственно вытекает

$$\mathfrak{m}_z = -\frac{e}{2\mu_e c} L_z = -\mathfrak{m}_\text{Б} m, \tag{35.11}$$

где

$$\mathfrak{m}_\text{Б} = \frac{e\hbar}{2\mu_e c} = 9{,}274 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1}. \tag{35.12}$$

Постоянная $\mathfrak{m}_\text{Б}$ носит название *магнетона Бора*. Магнетон Бора можно рассматривать как *квант магнитного момента* (точнее, его проекции на избранное направление).

Возможен другой способ вывода формулы (35.11). Из временного уравнения Шредингера получают уравнение непрерывности $\partial\rho/\partial t + \operatorname{div} \boldsymbol{j} = 0$, где ρ и $\boldsymbol{j}$ — плотность вероятности и плотность тока вероятности. По значению последней и по волновой функции находят плотность вероятности электрического тока в стационарном состоянии атома, а затем непосредственным интегрированием находят и средний магнитный момент, создаваемый этим током. Этот прямой способ рассуждения обладает тем принципиальным недостатком, что плотность тока вероятности $\boldsymbol{j}$ определяется нерелятивистским уравнением Шредингера *не однозначно*: к полученному выражению можно добавить любое слагаемое вида $\operatorname{rot} \boldsymbol{a}$ (поскольку $\operatorname{div}\operatorname{rot} \boldsymbol{a} \equiv 0$), не меняя значения полного потока вероятности через любую замкнутую поверхность, который только

и доступен наблюдению. Плотность самого электрического тока в атоме, в отличие от потока вероятности, конечно, — *величина наблюдаемая*, но для ее однозначного определения *одного нерелятивистского уравнения Шредингера недостаточно*. Неоднозначность можно устранить, но для этого надо перейти к *релятивистской теории*. В самом деле, величина ρ по своему смыслу есть величина *однозначная*. А в релятивистской теории скаляр ρ и три компоненты вектора j объединяются в один *релятивистски инвариантный четырехмерный вектор*, временной компонентой которого является ρ.

§ 36. Опыты Штерна и Герлаха. Спин электрона

1. Наличие у атомов магнитных моментов и их квантование было доказано прямыми опытами Штерна и Герлаха (1889—1979) в 1921 г. В сосуде с высоким вакуумом создавался с помощью диафрагм B и B' (рис. 64) резко ограниченный атомный пучок исследуемого элемента, испаряющегося в печи K. Пучок проходил через сильное магнитное поле $\boldsymbol{H}$ между полюсными наконечниками N и S электромагнита. Один из наконечников (N) имел вид призмы с острым ребром, а вдоль другого (S) была выточена канавка. Благодаря такой конструкции полюсных наконечников магнитное поле получалось *сильно неоднородным*. После прохождения через магнитное поле пучок попадал на фотопластинку P и оставлял на ней след.

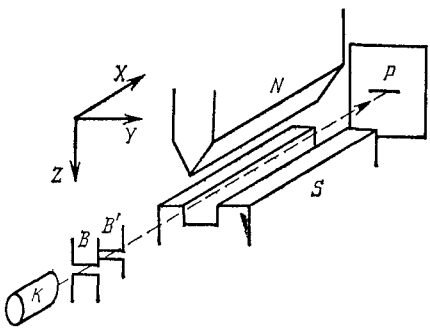


Рис. 64

Рассчитаем поведение атомного пучка сначала с классической точки зрения, предполагая, что никакого квантования магнитных моментов нет. Если $\mathfrak{m}$ — магнитный момент атома, то на атом в неоднородном магнитном поле действует сила

$$\boldsymbol{f} = (\mathfrak{m}\nabla)\boldsymbol{H}.$$

Направим ось Z вдоль магнитного поля (т. е. от N к S перпендикулярно к полюсным наконечникам). Тогда проекция силы в этом направлении будет

$$f_z = \mathfrak{m}_x \frac{\partial H_z}{\partial x} + \mathfrak{m}_y \frac{\partial H_z}{\partial y} + \mathfrak{m}_z \frac{\partial H_z}{\partial z}.$$

Первые два слагаемых в этом выражении не играют роли. В самом деле, по классическим представлениям атом в магнитном поле совершает прецессию вокруг оси Z, вращаясь с ларморовской частотой

$$\Omega = -eH/2\mu c$$

(заряд электрона обозначен $-e$). Поэтому проекции $\mathfrak{m}_x$ и $\mathfrak{m}_y$ совершают колебания с той же частотой, становясь попеременно то положительными, то отрицательными. Если угловая скорость прецессии достаточно велика, то силу f_z можно усреднить по времени. При этом первые два члена в выражении для f_z обратятся в нуль, и можно написать

$$\bar{f}_z = \mathfrak{m}_z \frac{\partial H_z}{\partial z}. \tag{36.1}$$

Чтобы составить представление о степени допустимости такого усреднения, произведем численную оценку. Период ларморовской прецессии равен

$$\tau = \frac{2\pi}{|\Omega|} = \frac{4\pi\mu c}{eH} \approx \frac{7\cdot 10^{-7}}{H} \text{ с},$$

где поле H измеряется в гауссах. Например, при $H = 1000$ Гс получаем $\tau \approx 7\cdot 10^{-10}$ с. Если скорость атомов в пучке равна $v = 100$ м/с $= 10^4$ см/с, то за это время атом пролетает расстояние $x \approx 7\cdot 10^{-6} \approx 10^{-5}$ см, пренебрежимо малое по сравнению со всеми характерными размерами установки. Это и доказывает применимость проведенного усреднения.

Но формула (36.1) может быть оправдана и с квантовой точки зрения. В самом деле, включение сильного магнитного поля вдоль оси Z приводит к состоянию атома только с одной определенной составляющей магнитного момента, а именно $\mathfrak{m}_z$. Остальные две составляющие $\mathfrak{m}_x$ и $\mathfrak{m}_y$ в этом состоянии не могут иметь определенных значений. При измерениях в этом состоянии $\mathfrak{m}_x$ и $\mathfrak{m}_y$ получили бы различные значения и притом их средние были бы равны нулю. Поэтому и при квантовом рассмотрении усреднение (36.1) оправдано.

2. Тем не менее следует ожидать различных результатов опыта с классической и с квантовой точек зрения. В опытах Штерна и Герлаха сначала получался след атомного пучка при выключенном магнитном поле, а затем при включенном. Если бы проекция $\mathfrak{m}_z$ могла принимать всевозможные непрерывные значения, как требует классическая теория, то сила $\bar{f}_z$ также принимала бы всевозможные непрерывные значения. Включение магнитного поля приводило бы только к *уширению пучка*. Не то следует ожидать по квантовой теории. В этом случае проекция $\mathfrak{m}_z$, а с ней и средняя сила $\bar{f}_z$ *квантованы*, т. е. могут принимать только ряд дискретных избранных значений. Если орбитальное квантовое число атома равно l, то по теории при расщеплении получится $2l+1$ пучков (т. е. оно равно числу возможных значений, которые может принимать квантовое число m). Таким образом, в зависимости от значения числа l следовало бы ожидать, что *пучок расщепится на 1, 3, 5, ... составляющих*. Ожидаемое число составляющих должно было бы быть *всегда нечетным*.

Опыты Штерна и Герлаха доказали квантование проекции $\mathfrak{m}_z$. Однако их результаты не всегда соответствовали теории, изложенной выше. В первоначальных опытах применялись пучки атомов серебра. В магнитном поле пучок расщеплялся на две составляющие. То же получалось для атомов водорода. Для атомов других химических элементов получалась и более сложная картина расщепления, однако число расщепленных пучков получалось *не только нечетным*, что требовалось теорией, *но и четным*, что противоречило ей. В теорию необходимо было внести коррективы.

3. К этому следует добавить результаты опытов Эйнштейна и де Гааза (1878—1966), а также опытов Барнета (1873—1956) по определению гиромагнитного отношения, которые были изложены в т. III (§ 78). Для железа, например, оказалось, что гиромагнитное отношение равно

$$\frac{\mathfrak{m}}{L} = \left|\frac{e}{\mu_0 c}\right|, \tag{36.2}$$

т. е. вдвое больше, чем требуется по теории.

Наконец, оказалось, что спектральные термы щелочных металлов имеют так называемую *дублетную структуру*, т. е. состоят из двух близко расположенных уровней. Для описания этой структуры трех квантовых чисел n, l, m оказалось недостаточно — потребовалось *четвертое квантовое число*. Это явилось главным мотивом, послужившим Уленбеку (р. 1900) и Гаудсмиту (1902—1979) в 1925 г. для введения гипотезы о *спине электрона* [1]). Сущность этой гипотезы состоит в том, что у электрона есть не только момент количества движения и магнитный момент, связанные с перемещением этой частицы как целого. Электрон имеет также *собственный* или *внутренний механический момент количества движения*, напоминая в этом отношении классический волчок. Этот собственный момент количества движения и называется *спином* (от английского слова to spin — вертеться). Соответствующий ему магнитный момент называется *спиновым магнитным моментом*. Эти моменты обозначаются соответственно через $\boldsymbol{L}_s$ и $\mathfrak{m}_s$ в отличие от орбитальных моментов $\boldsymbol{L}_l$ и $\mathfrak{m}_l$. Спин чаще обозначают просто через $\boldsymbol{s}$.

В опытах Штерна и Герлаха атомы водорода находились в s-состоянии, т. е. не обладали орбитальными моментами. Магнитный момент ядра пренебрежимо мал. Поэтому Уленбек и Гаудсмит предположили, что расщепление пучка обусловлено не орбитальным, а *спиновым магнитным моментом*. То же самое относится к опытам с атомами серебра. Атом серебра имеет единственный наружный электрон. Атомный остов ввиду его

[1]) Гипотеза о спине электрона ранее вводилась Кронигом (р. 1904), но его работа не была опубликована.

симметрии спиновым и магнитным моментами не обладает. Весь магнитный момент атома серебра создается только одним наружным электроном. Когда атом находится в нормальном, т. е. s-состоянии, то орбитальный момент валентного электрона равен нулю — весь момент является спиновым.

4. Сами Уленбек и Гаудсмит предполагали, что спин возникает из-за вращения электрона вокруг собственной оси. Существовавшая в то время модель атома получила еще большее сходство с Солнечной системой. Электроны (планеты) не только вращаются вокруг ядра (Солнца), но и вокруг собственных осей. Однако сразу же выяснилась несостоятельность такого классического представления о спине (см. задачу 1 к этому параграфу). Паули систематически ввел спин в квантовую механику, но исключил всякую возможность классического истолкования этой величины. В 1928 г. Дирак показал, что спин электрона автоматически содержится в его теории электрона, основанной на релятивистском волновом уравнении. В теории Дирака содержится также и спиновый магнитный момент электрона, причем для гиромагнитного отношения получается значение, согласующееся с опытом. При этом о внутренней структуре электрона ничего не говорилось — последний рассматривался как точечная частица, обладающая лишь зарядом и массой. Таким образом, *спин электрона оказался квантово-релятивистским эффектом, не имеющим классического истолкования.* Затем концепция спина, как внутреннего момента количества движения, была распространена на другие элементарные и сложные частицы и нашла подтверждение и широкие применения в современной физике.

5. Разумеется, в общем курсе физики нет возможности вдаваться в подробную и строгую теорию спина. Мы примем в качестве исходного положения, что спину $\boldsymbol{s}$ соответствует векторный оператор $\hat{\boldsymbol{s}}$, проекции которого $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ удовлетворяют таким же перестановочным соотношениям (31.2), что и проекции оператора орбитального момента, т. е.

$$\begin{aligned} \hat{s}_y\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_y &= i\hbar\hat{s}_x, \\ \hat{s}_z\hat{s}_x - \hat{s}_x\hat{s}_z &= i\hbar\hat{s}_y, \\ \hat{s}_x\hat{s}_y - \hat{s}_y\hat{s}_x &= i\hbar\hat{s}_z. \end{aligned} \tag{36.3}$$

Из них следует, что определенные значения в одном и том же состоянии могут иметь квадрат полного спина $\boldsymbol{s}^2$ и одна из его проекций на определенную ось (принимаемую обычно за ось Z). Если максимальное значение проекции s_z (в единицах $\hbar$) равно s, то число всех возможных проекций, соответствующих данному s, будет равно $2s + 1$. Опыты Штерна и Герлаха показали, что для электрона это число равно 2, т. е. $2s + 1 = 2$, откуда $s = 1/2$. Максимальное значение, которое может принимать

проекция спина на избранное направление (в единицах $\hbar$), т. е. число s, и принимается за значение спина частицы.

Спин частицы может быть либо целым, либо полуцелым. Для электрона, таким образом, спин равен 1/2. Из перестановочных соотношений (36.3) следует, что квадрат спина частицы равен $s^2 = s(s+1)$, а для электрона $s^2 = {}^1/_2\,({}^1/_2 + 1) = {}^3/_4$ (в единицах $\hbar^2$).

Измерения проекции магнитного момента $\mathfrak{m}_z$ по методу Штерна и Герлаха показали, что для атомов водорода и серебра величина $\mathfrak{m}_z$ равна магнетону Бора $\mathfrak{m}_\text{Б}$, т. е. (35.12). Таким образом, гиромагнитное отношение для электрона

$$\left|\frac{\mathfrak{m}_z}{L_z}\right| = \frac{\mathfrak{m}_\text{Б}}{\hbar/2} = \frac{e}{\mu_e c}$$

в согласии с (36.2).

ЗАДАЧИ

1. С классической точки зрения спин электрона пытались истолковать как момент количества движения, возникающий из-за вращения электрона вокруг своего диаметра. Электрон считался шариком, его масса определялась по релятивистской формуле $\mathscr{E} = \mu c^2$, причем принималось, что собственная энергия электрона имеет чисто электростатическое происхождение. Проанализировать трудности, возникающие при таком классическом истолковании спина.

Решение. Момент количества движения электрона при его вращении $L = \hbar/2 = I\omega$, где I — момент инерции электрона относительно диаметра, а ω — угловая скорость. Очевидно, $I < \mu r^2$, так как максимальное значение I получилось бы, если бы вся масса электрона была распределена по окружности, а именно по экватору вращающегося электрона. Таким образом,

$$\hbar/2 < \mu r^2\omega, \text{ откуда } v > \hbar/2\mu r.$$

где $v = \omega r$ — максимальная линейная скорость на поверхности электрона. Масса электрона $\mu = \mathscr{E}/c^2$. При определении собственной энергии электрона $\mathscr{E}$ возникает трудность. Величина $\mathscr{E}$ зависит от распределения полного заряда e электрона по его объему. Минимальное значение $\mathscr{E} = e^2/2r$ получится при распределении заряда e по поверхности электрона. При равномерном распределении заряда по объему электрона получилось бы $\mathscr{E} = {}^3/_5 e^2/r$. Примем, что $\mathscr{E} = e^2/r$. Тогда

$$v = \frac{\hbar}{2\mathscr{E}r/c^2} > \frac{\hbar c^2}{2e^2} = \frac{c}{2\alpha},$$

где $\alpha = e^2/\hbar c$ — безразмерная величина, называемая *постоянной тонкой структуры* ($\alpha \approx 1/137$). Таким образом, при сделанных предположениях $v > 68{,}5\,c$, т. е. v больше скорости света c, что невозможно.

2. Показать, что методом Штерна и Герлаха измерить магнитный момент электрона невозможно, если опыт производится со *свободным электроном*, а не с электроном, связанным с атомом.

Решение Поперечные размеры пучка частиц Δx во всех направлениях должны удовлетворять условию $\Delta x \gg \lambda$, где λ — длина волны де Бройля для этих частиц. В противном случае пучок быстро размоется из-за дифракции. В опыте Штерна и Герлаха производится отклонение (расщепление) пучка атомов (точнее, ионов с зарядом e) в направлении оси Z (рис. 64). Средняя сила, вызывающая это отклонение, определяется выражением (36.1). Если учесть уравнение $\partial H_y/\partial y + \partial H_z/\partial z = 0$ (в направлении оси X магнитное поле

можно считать равным нулю), то эту силу можно представить в виде

$$\bar{f}_z = -\mathfrak{m}_z \frac{\partial H_y}{\partial y}. \tag{36.4}$$

Если атом движется в плоскости ZX со скоростью v, то ввиду симметрии вектор $\boldsymbol{H}$ лежит в той же плоскости. Поэтому сила Лоренца $(e/c)[v\boldsymbol{H}]$ будет направлена вдоль оси Y. Она вызовет смещение пучка вправо или влево вдоль той же оси. В рассматриваемом вопросе это не имеет значения, существенно лишь смещение пучка вдоль оси Z. Но если частица смещена в сторону на Δy от плоскости ZX, то появится слагающая силы Лоренца и вдоль оси Z, а именно

$$(\bar{f}_{\text{Лор}})_z = -\frac{e}{c} v H_y.$$

В первом приближении $H_y = (\partial H_y/\partial y)\Delta y$, так что

$$(\bar{f}_{\text{Лор}})_z = -\frac{ev}{c}\frac{\partial H_y}{\partial y}\Delta y. \tag{36.5}$$

Смещения частицы $\Delta_1 z$ и $\Delta_2 z$, вызываемые силами (36.4) и (36.5), относятся как

$$\frac{\Delta_1 z}{\Delta_2 z} = \frac{\bar{f}_z}{(\bar{f}_{\text{пор}})_z} = \frac{\mathfrak{m}_z}{(ev/c)\,\Delta y}.$$

Считая, что атом — однозарядный ион, в качестве $\mathfrak{m}_z$ следует взять магнетон Бора (35.12). Тогда

$$\frac{\Delta_1 z}{\Delta_2 z} = \frac{\hbar}{2\mu_e v\,\Delta y}.$$

Если μ_a — масса атома, то

$$\frac{\Delta_1 z}{\Delta_2 z} = \frac{1}{4\pi}\frac{\mu_a}{\mu_e}\frac{\lambda}{\Delta y}, \tag{36.6}$$

где λ — длина волны де Бройля для атома: $\lambda = h/\mu_a v$.

В отсутствие магнитного поля щель, образуемая диафрагмами B и B', изобразится на пластинке P горизонтальной полоской. При включении неоднородного магнитного поля центр полоски сместится силой $\bar{f}_z$. Нецентральные точки полоски испытают дополнительные смещения под действием силы Лоренца. Максимальные дополнительные смещения, и притом в противоположные стороны, получат края полоски. В результате полоска на пластинке P перекосится. Для применимости метода Штерна и Герлаха необходимо, чтобы перекос был мал. Это значит, что должно выполняться условие $|\Delta_1 z| \gg |\Delta_2 z|_{\text{макс}}$, где $|\Delta_2 z|_{\text{макс}}$ — смещение края полоски, вызываемое силой Лоренца, т. е. ее значением при $|\Delta y| = |\Delta y|_{\text{макс}}$. Для свободного электрона $\mu_a = \mu_e$, и (36.6) дает $\Delta_1 z/\Delta_2 z = \lambda/(4\pi\,\Delta y)$. В этом случае условию $|\Delta_1 z| \gg |\Delta_2 z|_{\text{макс}}$ удовлетворить невозможно, поскольку должно быть $|\Delta y|_{\text{макс}} \gg \lambda$. Но удовлетворить ему оказывается возможным в случае атомов из-за того, что отношение μ_a/μ_e очень велико. Это и используется в методе Штерна и Герлаха.

§ 37. Эффект Садовского и спин фотона

1. В 1889 г. русский физик А. И. Садовский (1859—1921) теоретически предсказал, что свет, поляризованный по кругу или эллиптически, должен обладать моментом количества движения. Этот результат проще всего понять, исходя из закона сохране-

ния момента количества движения. Согласно этому закону полный момент количества движения замкнутой системы должен оставаться постоянным. Рассмотрим эффект Садовского сначала *с классической точки зрения.*

Допустим, что электрический заряд e вращается по окружности радиуса r вокруг другого неподвижного заряда той же величины, но противоположного знака. Как известно, при вращении по окружности полная энергия, складывающаяся из кинетической и потенциальной, равна $\mathscr{E} = -e^2/2r$, т. е. половине потенциальной энергии заряда. Вращение по окружности есть движение ускоренное, а потому по законам классической электродинамики заряд e должен излучать электромагнитные волны. При наличии излучения заряд уже не может двигаться точно по окружности. Он будет непрерывно приближаться к ее центру. Предположим, что за время одного оборота уменьшение расстояния r заряда до центра окружности очень мало по сравнению с r. Тогда движение заряда e все еще можно охарактеризовать как вращение по окружности, радиус которой непрерывно уменьшается. Изменения энергии $\mathscr{E}$ и радиуса r при этом связаны соотношением

$$d\mathscr{E} = \frac{e^2}{2r^2}\, dr.$$

Вращающийся заряд обладает моментом количества движения $L = \mu r^2\omega$, где μ — масса, а ω — круговая частота. При движении по окружности $\mu\omega^2 r = e^2/r^2$, откуда

$$\omega = e/(\mu r^3)^{1/2},$$

и следовательно,

$$L = e\,(\mu r)^{1/2}.$$

Значит,

$$dL = \frac{e\mu^{1/2}}{2r^{1/2}}\, dr, \quad \frac{d\mathscr{E}}{dL} = \frac{e}{(\mu r^3)^{1/2}} = \omega.$$

Итак, при движении заряда по окружности его энергия и момент количества движения уменьшаются, причем их изменения связаны соотношением

$$\frac{d\mathscr{E}}{dL} = \omega. \tag{37.1}$$

Полная энергия и момент количества движения замкнутой системы должны оставаться постоянными. Система состоит из вещества и его излучения, которые могут обмениваться друг с другом и энергией, и моментом количества движения. Поэтому из постоянства этих величин для всей системы следует, что при изменении r на dr излучение уносит энергию $-d\mathscr{E}$ и момент количества движения $-dL$.

Структура излучения, конечно, определяется процессами, происходившими в излучателе. Но если излучение уже отдели-

лось от излучателя, то теряется связь его с излучателем. Излучение продолжает существовать уже как самостоятельная система. Соотношение между его энергией и моментом количества движения поэтому есть *внутреннее свойство только самого отделившегося излучения.* Отсюда следует, что при рассмотренном нами способе возбуждения излучения его энергия $\mathscr{E}_{\text{изл}}$ и момент количества движения $L_{\text{изл}}$ должны быть связаны соотношением

$$\mathscr{E}_{\text{изл}}/L_{\text{изл}} = \omega = 2\pi c/\lambda. \qquad (37.2)$$

2. Излучение, отделившееся от излучателя, в нашем случае имеет довольно сложную структуру. Его интенсивность и поляризация по разным направлениям не одинаковы. В направлении, перпендикулярном к плоскости окружности, по которой вращается заряд e, излучение *поляризовано по кругу*, в плоскости окружности оно *поляризовано линейно*, а во всех остальных направлениях — *эллиптически.* Можно, конечно, преобразовать все излучение в плоскую бегущую волну, поляризованную по кругу. Для этого можно, например, поместить центр окружности, по которой вращается излучающий заряд, в фокусе бесконечного идеально отражающего параболического зеркала, чтобы плоскость окружности была перпендикулярна к оси зеркала. Получится *отраженная плоская волна, бегущая параллельно оси* параболического зеркала. Она возникает в результате интерференции отраженных волн различной поляризации. Но ввиду цилиндрической симметрии результирующая волна будет поляризована по кругу. Однако нельзя заранее утверждать, что при отражении от зеркала общий момент количества движения излучения не изменится.

Чтобы преодолеть эту трудность, воспользуемся идеализированной моделью излучателя, аналогичной той, которая применялась в т. III, § 83, для получения плоских электромагнитных волн. Там было показано, что бесконечная заряженная плоскость, приведенная в ускоренное движение, является источником двух плоских электромагнитных волн, распространяющихся от нее в разные стороны с одной и той же энергией. Чтобы исключить статическое электрическое поле зарядов, мы помещали ранее рядом с рассматриваемой плоскостью вторую неподвижную бесконечную плоскость, заряженную электричеством противоположного знака. Теперь изменим слегка эту модель и возьмем снова бесконечную плоскость, но уже неподвижную и находящуюся в вакууме. Разместим на ней равномерно и достаточно густо электрические диполи с электрическими моментами, параллельными этой плоскости. Пусть каждый диполь вращается в этой плоскости вокруг своего центра с одной и той же угловой скоростью ω и одинаковой начальной фазой. Такая плоскость, покрытая вращающимися диполями, возбудит опять две плоские волны, распространяющиеся в раз-

ные стороны, но уже поляризованные по кругу. В силу симметрии энергия и момент количества движения распределятся поровну между обеими волнами. Поэтому для каждой из этих двух волн в отдельности соотношение (37.2) сохранится.

3. Направление вращения векторов $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$, понятно, должно совпадать с направлением вращения диполя $\boldsymbol{p}$, т. е. в обеих волнах будет одно и то же. На рис. 65 направление вращения диполей $\boldsymbol{p}$ в плоскости указано стрелкой. В соответствии с указанным направлением моменты количества движения $\boldsymbol{L}_{изл}$ обеих волн направлены слева направо. Обе волны будут бегущими и уходящими, так что в обеих из них вектор Пойнтинга $\boldsymbol{S}$ направлен наружу. Значит, в волне, уходящей направо, вектор $\boldsymbol{S}$ направлен тоже направо, т. е. одинаково с вектором $\boldsymbol{L}_{изл}$. В волне же, уходящей налево, вектор $\boldsymbol{S}$ направлен налево, т. е. противоположно вектору $\boldsymbol{L}_{изл}$. Но волна, идущая вправо, поляризована по левому кругу (вращение векторов $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ совершается против часовой стрелки, если волна идет к глазу наблюдателя); волна же, идущая влево, поляризована по правому кругу (вращение векторов $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ совершается по часовой стрелке, если волна идет также к глазу наблюдателя). Таким образом, в левополяризованной волне вектор $\boldsymbol{L}_{изл}$ направлен в сторону распространения волны, а в правополяризованной — в сторону, противоположную направлению распространения волны. То же заключение, разумеется, справедливо и для волн, поляризованных эллиптически.

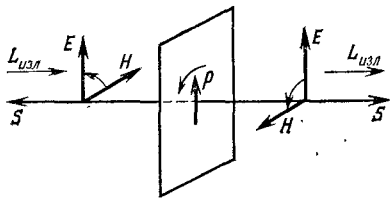


Рис. 65

Нелишне особо подчеркнуть, что взаимное расположение векторов $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ в бегущей волне однозначно определяет направление вектора Пойнтинга $\boldsymbol{S}$, а с ним и направление распространения волны. Но этим расположением еще не определяется вид поляризации волны, поляризованной по кругу или эллиптически: поляризация может быть и левой, и правой. Например, на рис. 66, *а* и 66, *б* векторы $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$ и $\boldsymbol{S}$ имеют одну и ту же ориентацию и обе волны распространяются в одну и ту же сторону, хотя направления вращения векторов $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$, отмеченные круговыми стрелками, в них противоположны: рис. 66, *а* соответствует левой, а рис. 66, *б* — правой круговой поляризации.

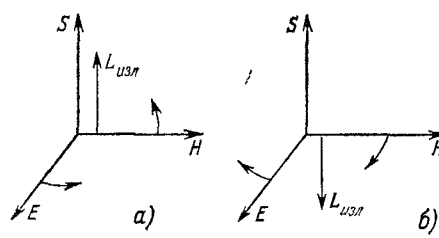


Рис. 66

Укажем теперь, насколько густо надо расположить диполи в излучающей плоскости, чтобы получились только плоские волны, распространяющиеся перпендикулярно к этой плоскости. Для этого надо учесть, что волны, излучаемые отдельными диполями, конечно, интерферируют между собой. Требуется, чтобы при интерференции они взаимно гасили друг друга во всех направлениях, за исключением направлений, перпендикулярных к излучающей плоскости. Для этого достаточно, чтобы *расстояние между диполями было меньше длины волны* λ. Тогда вдали от плоскости возникнут только плоские уходящие волны. Лишь вблизи самой плоскости на них наложатся *неоднородные волны*, не играющие роли в рассматриваемом нами вопросе, так как эти волны быстро затухают в тонком приграничном слое, толщина которого порядка расстояния между диполями.

В итоге получается, что *всякая плоская электромагнитная волна частоты* ω, *поляризованная по кругу, несет момент количества движения, связанный с энергией волны соотношением* (37.2). *Если поляризация левая, то вектор* $\boldsymbol{L}_{\text{изл}}$ *направлен в сторону распространения волны, если правая, то эти направления противоположны.* Это и есть основной результат, полученный А. И. Садовским.

Случай эллиптической поляризации сводится к случаю круговой поляризации. Действительно, волну, поляризованную по эллипсу, можно разложить на две волны, поляризованные по кругу: одну — по правому, другую — по левому.

4. Момент количества движения излучения можно найти и более непосредственно, исходя из свойств *только самого излучения.* Последнее, как известно, обладает количеством движения, объемная плотность которого дается выражением $\boldsymbol{g}_{\text{эл}} = \boldsymbol{S}/\omega$, где $\boldsymbol{S}$ — вектор Пойнтинга (см. т. III, § 81). Если взять момент вектора $\boldsymbol{g}_{\text{эл}}$ и проинтегрировать по всему пространству, занятому излучением, то и получится момент количества движения излучения. Это делается в задаче в конце этого параграфа, где указанная процедура проводится применительно к излучению электрического диполя Герца, дипольный момент которого, не меняясь по величине, равномерно вращается в одной плоскости. При этом, конечно, речь идет о моменте количества движения всего излучения, испускаемого источником в различных направлениях. Но в качестве источника излучения можно снова взять бесконечную плоскость с распределенными на ней достаточно густо диполями Герца, как это делалось в пункте 2. Таким путем можно получить уже плоскую волну с круговой поляризацией. Для нее можно ввести и понятие вектора плотности потока момента количества движения излучения $\boldsymbol{M}$. На основании формулы (37.2) этот вектор определяется формулой

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{S}/\omega. \tag{37.3}$$

5. При поглощении световой волны, поляризованной по кругу, на единицу площади тела будет действовать вращающий момент $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{S}/\omega$, если только волна падает на поверхность тела нормально. Чтобы составить представление о величине эффекта, предположим, что плотность потока энергии в поляризованной по кругу плоской световой волне равна $S = 1$ Вт/см^2 $= 10^7$ эрг/(см^2·с). (Это примерно в 7 раз больше плотности потока солнечного излучения вблизи Земли за пределами ее атмосферы.) Тогда для видимого излучения $\lambda = 500$ нм формула (37.3) дает

$$M = S/\omega = \lambda S/2\pi c = 2{,}7 \cdot 10^{-9} \text{ дин/см},$$

а для волны $\lambda = 1$ см той же интенсивности

$$M = 5{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ дин/см}$$

Если волна проходит через кристаллическую пластинку в полволны, вырезанную параллельно оптической оси, то она превращается из право- в левополяризованную и наоборот. В соответствии с этим величина M удваивается. При заданной мощности излучения эффект возрастает с увеличением длины волны. Но он все же очень мал и экспериментально был обнаружен только в 1935 г. американским физиком Бетом, и притом не только для радиоволн, но и для видимого света.

6. Перейдем теперь к рассмотрению эффекта Садовского с *квантовой точки зрения.* Одна из особенностей здесь состоит в том, что испускание и последующее распространение света происходят не непрерывными порциями, а *неделимыми квантами — фотонами.* В соответствии с этим отпадает необходимость в искусственной концентрации излучения в определенном направлении, какая применялась при классическом рассмотрении. Многофотонные процессы, когда в одном акте излучения испускается не один, а несколько фотонов, как процессы маловероятные, рассматриваться не будут. Другая особенность заключается в том, что *у квантового вектора момента количества движения не могут одновременно иметь определенные значения все три проекции его на координатные оси.*

При переходе атома из одного стационарного состояния в другое испускается *один фотон* с энергией $\mathscr{E} = \hbar\omega$. Проекция момента количества движения атома на избранное направление (ось Z) при орбитальном движении электрона может принимать значения $m\hbar$. Пусть при излучении фотона эта проекция изменилась на $\hbar$. В таком случае в акте излучения атом потерял энергию $\hbar\omega$ и проекцию момента количества движения $\hbar$. В соответствии с законами сохранения энергия и момент количества движения, потерянные атомом, *перейдут к излучению.* Поэтому следует заключить, что проекция момента количества движения излученного фотона равна $\hbar$. Внутренний момент количества

движения фотона, т. е. момент, не связанный с его орбитальным движением, называется *спином фотона*. Говорят, что спин фотона целочисленный и равен единице (т. е. на самом деле $\hbar$), хотя значение $\hbar$ относится *не к полному моменту*, а только *к его проекции на избранное направление*. Если проекция (в единицах $\hbar$) равна s, то, как для всякого квантового момента количества движения, квадрат вектора спина фотона определяется выражением $s(s+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$. Отношение величин $\mathscr{E} = \hbar\omega$ и $L_z = \hbar$ дается формулой

$$\mathscr{E}/L_z = \hbar\omega/\hbar = \omega. \tag{37.4}$$

Это соотношение по форме совпадает с классическим (37.2), хотя между ними и есть существенное различие. В классической формуле (37.2) L означает *полный момент* количества движения излучения, тогда как в квантовой формуле (37.4) $L_z = \hbar$ дает только *проекцию момента* на избранное направление.

7. Масса покоя фотона равна нулю. Поэтому не существует системы отсчета, относительно которой фотон находился бы в покое. Его внутренний момент количества движения, или спин, поэтому нельзя определять как момент частицы, находящейся в состоянии покоя. *Фотон может существовать только в движении и притом со скоростью света с в любой системе отсчета.*

Строгое решение вопроса о моменте количества движения фотона может быть дано только в *релятивистской квантовой теории*. Нерелятивистская теория фотона принципиально невозможна, поскольку скорость фотона всегда равна скорости света c. В нашем курсе излагать релятивистскую теорию не представляется возможным. Ограничимся только замечанием, что, как и всякая квантовомеханическая величина, момент количества движения фотона определяется через соответствующий *оператор*. Оказывается, что оператор момента количества движения фотона состоит из двух слагаемых. Одно слагаемое имеет вид $[\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}}]$, где $\hat{\boldsymbol{p}}$ — *оператор импульса фотона*. Оно называется *орбитальным*. Дополнительное слагаемое называется *спиновым* или *оператором спина фотона*. Собственное значение проекции оператора $[\hat{\boldsymbol{r}}\hat{\boldsymbol{p}}]$ на избранное направление называется *орбитальным моментом количества движения фотона*. Собственное значение проекции оператора спина на то же направление есть *спиновый момент количества движения или просто спин фотона*.

Будем предполагать, что орбитального момента у фотона нет, так что весь его момент является спиновым. Наглядным оправданием этого может служить замечание, что обычно длина волны, излучаемой атомом, очень велика по сравнению с размерами последнего. Фотон же не может быть локализован в области пространства, линейные размеры которой меньше длины световой волны λ. С другой стороны, размеры излучающего атома очень малы по сравнению с λ. Поэтому фотон излучается

атомом практически всегда «центрально». Фотон при этом не получает никакого орбитального момента количества движения, он уносит *только спиновый момент*. Чтобы у фотона появился дополнительный орбитальный момент, излучение должно произойти с далекой периферии атома — с расстояний порядка λ. Волновая функция атома на таких расстояниях, а с ней и вероятность излучения фотона ничтожны.

8. То обстоятельство, что фотон существует только в состоянии движения со скоростью c, проявляется еще в том, что в любой системе отсчета для него есть *только одно избранное направление — направление движения*. На это направление и проектируется вектор спина фотона. А так как спин фотона $s = 1$, то казалось бы, что относительно этого направления спин может ориентироваться $2s + 1 = 3$ способами: в первом проекция спина направлена по движению, во втором против движения, в третьем равна нулю. В действительности третья возможность не осуществляется.

Не вдаваясь в подробности, заметим, что к этому заключению приводит опыт. Из поперечности электромагнитных волн следует, что для получения любой поляризации волны достаточно наложения только двух, а не трех волн с различными поляризациями. В согласии с принципом соответствия следует ожидать, что в квантовой теории для получения любого состояния фотона достаточно суперпозиции только двух независимых состояний его. Какие же состояния фотона могут быть приняты в качестве независимых? Для этого рассмотрим связь между поляризацией и спином фотона.

9. Понятие *поляризации* (как и всякое другое понятие) в фотонной теории лишено того ясного наглядного смысла, которым оно отличается в классической теории. Поскольку, однако, поляризация света существует и проявляется на опыте, необходимо установить, что соответствует ей в фотонной теории. *Единственной направленной величиной, характеризующей внутренние свойства фотона, является спин.* С другой стороны, в классической теории момент количества движения $\boldsymbol{L}$ волны, поляризованной по кругу, направлен по или против распространения волны. *Поэтому естественно считать фотон поляризованным по кругу, если он находится в состоянии с определенным значением проекции спина на направление распространения.* Если спин направлен в сторону распространения света, то поляризация фотона называется *левой*; в противном случае ее называют *правой* [1]).

[1]) Такое определение правой и левой поляризаций соответствует тому, что принято в классической оптике. В квантовой электродинамике применяется противоположное соглашение: правой поляризации соответствует спин, направленный в сторону распространения фотона, левой — спин, направленный противоположно.

В классической оптике любая поляризация (линейная или эллиптическая) бегущей плоской волны может быть получена путем суперпозиции двух (когерентных) поляризованных по кругу плоских волн, распространяющихся в том же направлении, поляризация одной из которых правая, а другой левая. Так и состояние фотона с круговой поляризацией, распространяющегося в определенном направлении, следует рассматривать как его собственное состояние, которому соответствуют собственные значения проекции спина $s_z = +1, 0, -1$. Путем линейной суперпозиции таких состояний может быть получен фотон любой поляризации. Но состояние с $s_z = 0$ не осуществляется. Поэтому *состояние фотона с любой поляризацией, распространяющегося в определенном направлении, может быть получено линейной суперпозицией только двух состояний*: состояния с $s_z = +1$ и состояния с $s_z = -1$.

Суперпозиция таких состояний, конечно, *не будет классической*. Она понимается в том же смысле, как и суперпозиция квантовомеханических состояний частицы, характеризуемых волновыми функциями. А так как состояния фотона с $s_z = +1$ и с $s_z = -1$ являются собственными, то квадраты модулей коэффициентов при этих состояниях в суперпозиции определяют относительные вероятности самих состояний. Это проявляется, например, в том, что при измерении проекции s_z (скажем, по величине вращающего момента, сообщаемого телу при поглощении фотона) может с соответствующей вероятностью получиться либо $s_z = +1$, либо $s_z = -1$. Никакой промежуточный результат получиться не может.

ЗАДАЧА

Твердый диполь с электрическим моментом $\boldsymbol{p}$ равномерно вращается вокруг своего центра с постоянной угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}$, причем вектор $\boldsymbol{p}$ все время расположен в одной плоскости. Согласно классической электродинамике он излучает, как диполь Герца. Излучение обладает количеством движения, объемная плотность которого определяется выражением

$$\boldsymbol{g}_{эл} = (1/4\pi c)\,[\boldsymbol{EH}] \tag{37.5}$$

(см. т. III, § 84). Излучение уносит и момент количества движения. Для вычисления полного момента, уносимого излучением, достаточно знать $\boldsymbol{g}_{эл}$ на бесконечно удаленной сфере с центром в месте нахождения диполя. Откуда может взяться такой момент, если вдали от диполя (в волновой зоне) поля $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ связаны между собой, как в плоской волне, и оба перпендикулярны к радиусу-вектору $\boldsymbol{r}$, проведенному от диполя к точке наблюдения, так что вектор $\boldsymbol{g}_{эл}$ направлен вдоль $\boldsymbol{r}$, а потому момент $[\boldsymbol{r}\boldsymbol{g}_{эл}]$ равен нулю?

Решение. Утверждение, что в волновой зоне поля $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ убывают с расстоянием как $1/r$, — приближенное и выполняется только асимптотически при $r \to \infty$. Такое приближение достаточно для вычисления полной энергии или полного импульса, уносимых излучением, так как тогда вектор $[\boldsymbol{EH}]$ будет меняться как $1/r^2$. Высшие степени величины $1/r$ учитывать не надо, поскольку при интегрировании по сфере они ничего не внесут, если выполнить предельный переход $r \to \infty$. Но плотность момента количества движения $\boldsymbol{l}_{эл} = [\boldsymbol{r}\boldsymbol{g}_{эл}]$ получается из $\boldsymbol{g}_{эл}$ векторным умножением на $\boldsymbol{r}$. Величину

$\boldsymbol{g}_{эл}$ на удаленной сфере, понятно, достаточно вычислить также с точностью до членов $1/r^2$ включительно, а для этого надо учесть в выражении для $\boldsymbol{g}_{эл}$ и члены третьей степени по $(1/r)$. Чтобы это сделать, достаточно пользоваться следующими формулами для поля излучения диполя Герца в волновой зоне в вакууме:

$$\boldsymbol{E} = \left[\frac{3(\dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r})}{cr^4}\boldsymbol{r} - \frac{\dot{\boldsymbol{p}}}{cr^2}\right]_{t-r/c} - \left[\frac{(\ddot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r})}{c^2r^3}\boldsymbol{r} - \frac{\ddot{\boldsymbol{p}}}{c^2r}\right]_{t-r/c},$$
$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{cr^3}[\dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r}]_{t-r/c} + \frac{1}{c^2r^2}[\ddot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r}]_{t-r/c}. \tag{37.6}$$

Они получаются из формул (141.10) тома III, если их написать для вакуума и в соответствии с этим положить $\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E}$, $v = c$. При этом в первой формуле (141.10) отброшен первый член, пропорциональный $1/r^3$, так как на $\boldsymbol{g}_{эл}$ он может повлиять только в члене порядка $1/r^4$. Из формул (37.6) надо найти $[\boldsymbol{EH}]$ в нужном нам приближении, опуская при этом члены, коллинеарные с $\boldsymbol{r}$, поскольку они не играют роли при вычислении $[\boldsymbol{r}\boldsymbol{g}_{эл}]$. Таким путем, опуская значок $t - r/c$, получаем

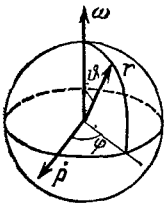


Рис. 67

$$\boldsymbol{g}_{эл} = \frac{1}{2\pi c^4 r^4}(\dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r})\,\ddot{\boldsymbol{p}} + (\ldots)\,\boldsymbol{r}, \tag{37.7}$$

$$\boldsymbol{l}_{эл} = \frac{1}{2\pi c^4 r^4}(\dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r})[\boldsymbol{r}\ddot{\boldsymbol{p}}]. \tag{37.8}$$

Преобразуем эту формулу, воспользовавшись тем, что вектор $\boldsymbol{p}$ не меняет своей длины, а изменяется только из-за вращения. В таком случае $\boldsymbol{p} = [\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{p}]$. То же относится и к $\dot{\boldsymbol{p}}$, т. е. $\ddot{\boldsymbol{p}} = [\boldsymbol{\omega}\dot{\boldsymbol{p}}]$. В результате формула (37.8) преобразуется:

$$\boldsymbol{l}_{эл} = \frac{1}{2\pi c^4 r^4}(\dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r})[\boldsymbol{r}[\boldsymbol{\omega}\dot{\boldsymbol{p}}]] = \frac{1}{2\pi c^4 r^4}(\dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r})\{(\dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r})\boldsymbol{\omega} - (\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{r})\dot{\boldsymbol{p}}\}. \tag{37.9}$$

Чтобы найти полный момент излучения, испускаемого диполем в единицу времени, надо это выражение умножить на c и результат проинтегрировать по всей поверхности бесконечно удаленной сферы. Ясно, что из-за симметрии вращения вокруг $\boldsymbol{\omega}$ при таком интегрировании получится вектор, направленный вдоль $\boldsymbol{\omega}$. А так как вектор $\dot{\boldsymbol{p}} = [\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{p}]$ перпендикулярен к $\boldsymbol{\omega}$, то последний член в (37.9) можно опустить. Тогда

$$\boldsymbol{l}_{эл} = \frac{1}{2\pi c^4 r^4}(\dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{r})^2\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2\pi c^4 r^2}\dot{\boldsymbol{p}}^2\cos^2\varphi\cdot\boldsymbol{\omega}. \tag{37.10}$$

При интегрировании можно поступать так, как если бы вектор $\dot{\boldsymbol{p}}$ оставался неподвижным, и выбрать сферическую систему координат, указанную на рис. 67. В этом случае элемент поверхности сферы будет $dS = r^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$. В результате для момента импульса излучения получим

$$\boldsymbol{L}_{изл} = \frac{\boldsymbol{\omega}\dot{\boldsymbol{p}}^2}{2\pi c^3}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin^3\vartheta\cos^2\varphi\,d\vartheta\,d\varphi = \frac{2}{3c^3}\dot{\boldsymbol{p}}^2\boldsymbol{\omega}. \tag{37.11}$$

Энергия, излучаемая диполем в единицу времени, равна $\mathscr{E}_{изл} = (2/3c^3)\ddot{\boldsymbol{p}}^2$ (см. т. III, § 141). А так как $\ddot{\boldsymbol{p}}^2 = \omega^2\dot{\boldsymbol{p}}^2$, то получается

$$L_{изл} = \mathscr{E}_{изл}/\omega. \tag{37.12}$$

§ 38. Четыре квантовых числа электрона и тонкая структура спектральных термов

1. Наличие у электрона внутреннего момента количества движения (спина) означает, что для электрона (в отличие от точечной классической частицы) трех степеней свободы недостаточно для характеристики его состояния. Электрон в атоме обладает дополнительной — четвертой — степенью свободы, называемой *спиновой*. Заметим, что пока что мы имеем в виду водородоподобный атом, а также вообще многоэлектронный атом или ион с *одним* наружным (валентным или оптическим) электроном. Такой электрон сейчас и предполагается в нашем рассмотрении. В квантовой механике его состояние описывается четырьмя квантовыми числами: 1) *главным квантовым числом* n; 2) *орбитальным кванговым числом* l; 3) *орбитальным магнитным квантовым числом*, которое мы теперь будем обозначать через m_l, и 4) *спиновым квантовым числом* m_s.

Смысл первых трех квантовых чисел n, l, m_l уже был выяснен в § 33. Спиновое же число m_s определяет проекции вектора спина $\boldsymbol{s}$ на выделенное направление. Если атом уже находится в состоянии с определенным значением орбитального момента $\boldsymbol{l}$ (т. е. с определенными $\boldsymbol{l}^2$ и l_z), то выделенное направление (ось Z) при $\boldsymbol{l}^2 \neq 0$ определяется вектором $\boldsymbol{l}$. Спин $\boldsymbol{s}$ может быть ориентирован либо по $\boldsymbol{l}$, либо против $\boldsymbol{l}$. Это означает, что проекция вектора $\boldsymbol{s}$ на это выделенное направление может принимать только два значения: $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$, или $m_s\hbar$, где $m_s = \pm 1/2$. При $\boldsymbol{l} = 0$ (т. е. когда атом находится в s-состоянии) весь момент количества движения атома чисто спиновый: $\boldsymbol{s}$. Если состояние атома таково, что одна из проекций s_x, s_y, s_z имеет определенное значение (равное $\pm\hbar/2$), то соответствующая ось и определяет выделенное направление в атоме.

2. Орбитальный момент количества движения $\boldsymbol{l}$ и спиновый момент $\boldsymbol{s}$ складываются в полный момент количества движения $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}$ по правилам векторного сложения (см. § 32). Проекция полного момента на избранное направление может принимать значения $m_j\hbar$, где $m_j = m_l + m_s = m_l \pm 1/2$ называется *квантовым числом проекции полного момента*. Ясно, что операторы проекций полного момента на координатные оси удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям (31.6), что и операторы проекций орбитального момента. Отсюда следует, что определенные значения в одном и том же состоянии могут иметь квадрат полного момента $\boldsymbol{j}^2$ и одна из его проекций на координатные оси. Отсюда же следует, что

$$\boldsymbol{j}^2 = \hbar^2 j(j+1),$$

где j — максимальное значение, которое может принимать кван-

товое число m_j. Иногда j называют *внутренним квантовым числом.*

Поскольку j есть максимальное значение числа m_j, а l — максимальное значение числа m_l, то из соотношения $m_j = m_l \pm 1/2$ следует

$$j = l \pm 1/2. \tag{38.1}$$

Знак «плюс» соответствует случаю, когда спин электрона ориентирован в направлении орбитального момента, а «минус» — когда он ориентирован противоположно. В обоих случаях число j полуцелое, поскольку l всегда целое.

При заданном j возможно $2j + 1$ квантовых состояний, отличающихся одно от другого значениями квантового числа m_j:

$$m_j = -j, -(j-1), \ldots, +(j-1), +j. \tag{38.2}$$

Число этих состояний у атомов с одним валентным электроном всегда четное, поскольку j полуцелое.

3. Вместо квантовых чисел n, l, m_l, m_s для характеристики состояния одноэлектронного атома можно применять и другие четверки квантовых чисел, например n, l, j, m_s. В спектроскопии принято пользоваться числами n, l, j, $2s + 1$ и заменять число l соответствующей буквой латинского алфавита в соответствии с таблицей, приведенной ранее в § 34 (пункт 2). Сначала пишут численное значение главного квантового числа n, за ним букву, заменяющую число l, число j пишут справа от этой буквы в виде нижнего индекса, а в качестве верхнего индекса слева от той же буквы пишут число $2s + 1$, называемое *мультиплетностью уровня.* Оно показывает, сколькими способами спин может ориентироваться относительно направления орбитального момента l. В случае атома с одним валентным электроном значок $2s + 1$ по существу излишен, так как для электрона $s = 1/2$, а потому всегда $2s + 1 = 2$. Но если бы спин частицы имел другое значение, то указание мультиплетности $2s + 1$ приобрело бы существенное значение. То же самое можно сказать относительно аналогичного числа в случае атома с несколькими валентными электронами (см. пункт 10).

Рассмотрим, например, состояние

$$3^2s_{1/2}$$

(называемое «три, дублет $s_{1/2}$». Смысл этого названия раскрывается в пункте 4). В этом состоянии $n = 3$, $l = 0$, $j = 1/2$. Полный момент количества движения — чисто спиновый. В формуле $j = l \pm 1/2$ знак минус надо исключить, поскольку $j > 0$, так что в рассматриваемом случае $j = l + 1/2$. Состояние чисто формально называется дублетом, так как при $l = 0$ все направления для ориентации спина равноправны. По существу это есть

синглет. Это, разумеется, относится ко всем s-состояниям (т. е. состояниям с $l = 0$).

В качестве второго примера возьмем состояние «четыре, дублет $d_{3/2}$», т. е.

$$4^2 d_{3/2}.$$

В этом состоянии $n = 4$, $l = 2$, $j = 3/2$, причем $j = l - 1/2$, т. е. спиновый момент ориентирован против направления орбитального момента. Но в состоянии $4^2d_{5/2}$ $j = l + 1/2$, т. е. ориентации спина и орбитального момента одинаковы. Таким образом, состояние d действительно является дублетом. То же справедливо для всех остальных состояний: p, f, g, ... (за исключением только состояния s).

4. Основное взаимодействие между электроном атома и ядром есть *электростатическое взаимодействие* их зарядов. Но так как электрон движется относительно атомного ядра, то возникает дополнительное взаимодействие, обусловленное спином электрона и зарядом ядра. Его называют *спин-орбитальным взаимодействием.* В существовании спин-орбитального взаимодействия можно убедиться наглядно, воспользовавшись представлениями полуклассической теории Бора. Простейшей является модель атома водорода, в которой электрон вращается по круговой орбите. Перейдем в ней к системе отсчета, в которой электрон покоится, т. е. сама система движется вместе с электроном. В такой системе отсчета ядро движется и создает магнитное поле $\boldsymbol{H}$, воздействующее на спиновый магнитный момент $\mathfrak{m}_s$ покоящегося в этой системе электрона. Поскольку заряды протона и электрона численно равны и противоположны по знаку, движущееся ядро в движущейся системе отсчета создает в месте нахождения электрона такое же магнитное поле, как и вращающийся электрон в покоящейся системе отсчета в месте нахождения ядра. Поэтому спин-орбитальное взаимодействие можно формально рассматривать как взаимодействие между спиновым и орбитальным магнитными моментами электрона.

Спиновый магнитный момент электрона $\mathfrak{m}_s$ может ориентироваться либо вдоль орбитального магнитного поля, либо противоположно. В первом случае потенциальная энергия взаимодействия электрона и ядра атома уменьшается, во втором увеличивается. Поэтому из-за спин-орбитального взаимодействия каждый энергетический уровень атома расщепляется на два подуровня. Исключением является случай, когда атом находится в s-состоянии, поскольку в этом состоянии у атома нет орбитального магнитного момента, так что спин-орбитальное взаимодействие пропадает. Расщепление энергетического уровня в результате спин-орбитального взаимодействия называется *тонкой структурой уровня.* Совокупность подуровней, на которые расщепился рассматриваемый уровень, называется *мультиплетом.*

В зависимости от числа подуровней, из которых состоит мультиплет, различают *дублеты*, *триплеты*, *квартеты*, *квинтеты*,... Простые уровни, не расщепляющиеся на подуровни, называются *синглетами*. Такие же термины употребляются и для совокупностей спектральных линий, получающихся путем расщепления из одной линии (см. § 40).

Таким образом, в случае атомов или ионов с одним валентным электроном спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что все энергетические уровни, за исключением s-уровней, становятся дублетами, s-уровень остается синглетным. Теперь понятен смысл названий, которые употреблялись выше в пункте 3. Например, уровень $4^2d_{3/2}$ был назван «четыре, дублет $d_{3/2}$». Употребление термина «дублет» для синглетных уровней s, как уже подчеркивалось, чисто условное. Оно применяется для того, чтобы не выделять эти уровни среди действительно дублетных уровней p, d, f, ... Впрочем, синглетные уровни s формально можно рассматривать как дублеты, состоящие из двух слившихся подуровней. Понятен также физический смысл мультиплетности $2s+1$: она определяет число подуровней в мультиплете, возникающем из-за спин-орбитального взаимодействия.

5. Легко оценить по порядку величины дополнительную потенциальную энергию, возникающую из-за спин-орбитального взаимодействия. Возьмем для этого атом водорода в основном состоянии и воспользуемся тем механизмом возникновения спин-орбитального взаимодействия, который был описан в пункте 4. Перейдем снова к системе отсчета, движущейся вместе с электроном. Магнитное поле в месте нахождения электрона, создаваемое в этой системе протоном, движущимся со скоростью $\boldsymbol{v}$, определяется формулой $\boldsymbol{H}=e[\boldsymbol{vr}]/cr^3$, где $\boldsymbol{r}$ — радиус-вектор электрона относительно протона. По абсолютной величине $H=\alpha e/r^2$, где $\alpha=v/c$. Согласно (13.19) последняя величина есть *постоянная тонкой структуры*, определяемая формулой (13.18), т. е. $\alpha=e^2/\hbar c$. В магнитном поле $\boldsymbol{H}$ электрон обладает потенциальной энергией $-(\mathfrak{m}_s\boldsymbol{H})$, причем вектор $\mathfrak{m}_s$ может быть направлен либо по $\boldsymbol{H}$, либо против. По абсолютной величине эта энергия равна $\mathfrak{m}_sH=\mathfrak{m}_БH$, где $\mathfrak{m}_Б=e\hbar/(2\mu_ec)$ — магнетон Бора. Сравним ее с полной энергией атома водорода в основном состоянии. Согласно формуле (13.20) она дается выражением $\mathscr{E}_1=-\alpha^2\mu_ec^2/2$. В качестве r следует взять боровский радиус, определяемый формулой (13.16), т. е. $r_Б=\hbar^2/\mu_ee^2$. В результате получим

$$\mathfrak{m}_БH/\mathscr{E}_1=\alpha^2=5{,}325\cdot10^{-5}. \tag{38.3}$$

6. Поскольку $\alpha=v/c$ (где v — скорость электрона на первой боровской орбите), *спин-орбитальное взаимодействие есть эффект, квадратичный относительно параметра* α. Поэтому его

теория должна быть *релятивистской*. Этого и следовало ожидать, так как сам *спин есть квантово-релятивистский эффект, исчезающий в нерелятивистском приближении. Зависимость массы от скорости также приводит к тонкому расщеплению энергетических уровней* уже в рамках полуклассической теории Бора, как это впервые показал Зоммерфельд. Дело в том, что в боровской нерелятивистской теории всем эллиптическим орбитам электрона (включая и круговую) с одной и той же большой осью соответствует *одна и та же энергия*. Учет зависимости массы от скорости *снимает такое вырождение* — величина энергии начинает зависеть и от эксцентриситета эллипса. Это и приводит к тонкому расщеплению энергетического уровня. Таким образом, уточняя приведенное выше определение тонкой структуры, следует сказать, что *она вызывается не только спин-орбитальным взаимодействием, но и зависимостью массы электрона от скорости*. Оба расщепления — второго порядка по параметру α, а потому должны рассматриваться одновременно.

Наиболее последовательно тонкая структура может быть рассчитана и исследована на основе *релятивистской квантовой теории Дирака*, в которой автоматически учитывается и спин электрона, и зависимость массы от скорости.

В случае водородоподобного атома решение волнового релятивистского уравнения Дирака приводит к следующей формуле для энергии в стационарном состоянии:

$$\mathscr{E} = -\frac{(Ze^2)^2 \mu_e}{2\hbar^2 n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right]. \qquad (38.4)$$

В квадратных скобках опущены члены четвертой и высших степеней по α. Благодаря малости постоянной α^2 поправка к нерелятивистской формуле (13.8) получается очень малой, так что рассматриваемое расщепление уровней оправдывает название «тонкой структуры».

Заметим, что энергии уровней в водородоподобных атомах по теории Дирака вырождены по l, т. е. они зависят (и притом в любом приближении) только от главного квантового числа n и квантового числа полного момента j, но не зависят от орбитального числа l (об отступлениях от этого результата говорится в § 44). Иначе говоря, в водороде и водородоподобных атомах уровни с одинаковыми квантовыми числами n и j, но различными l совпадают. Такое совпадение имеет место только у водорода и водородоподобных атомов. Для остальных одноэлектронных атомов, например атомов щелочных металлов, совпадения нет.

7. Величина тонкого расщепления энергетических уровней для легких атомов не превышает 10^{-5} эВ и сильно возрастает с увеличением заряда ядра. Для тяжелых атомов она может достигать десятых долей эВ, так что в этих случаях нет смысла

называть расщепление «тонким». (Напомним, что энергия ионизации атома водорода из основного состояния составляет 13,6 эВ.)

Для полноты заметим, что, помимо тонкой структуры, в спектре водорода и многих других атомов наблюдается еще так называемая *сверхтонкая структура*. Она возникает из-за взаимодействия магнитных моментов электронов со слабыми магнитными полями атомных ядер. Формула, аналогичная (38.4), к сверхтонкому расщеплению неприменима. Сверхтонкая структура будет рассмотрена в части 2.

8. Чтобы не возвращаться к вопросу о квантовых числах и не излагать дважды правил отбора при излучении света, рассматриваемых в следующем параграфе, остановимся кратко на *сложных*, т. е. *многоэлектронных*, *атомах*. Подробный разбор затрагиваемых здесь вопросов относится к специальным курсам спектроскопии. В общем курсе физики об этих вопросах можно дать лишь общее предварительное представление, совсем не претендуя при этом на полноту и достаточную убедительность изложения.

В случае многоэлектронных атомов каждый (i-й) электрон электронной оболочки атома можно было бы характеризовать орбитальным $\boldsymbol{l}_i$ и спиновым $\boldsymbol{s}_i$ векторами момента количества движения. Однако опыт показывает, что при рассмотрении наиболее важных вопросов можно обойтись значительно менее подробной характеристикой, объединяя (связывая) определенным образом по правилу векторного сложения орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов. Если бы нас интересовал только полный момент количества движения атома **J**, то порядок сложения векторов $\boldsymbol{l}_i$ и $\boldsymbol{s}_i$ не имел бы значения, так как окончательный результат не зависит от порядка расположения слагаемых. В действительности наряду с $\boldsymbol{J}$ существенны также другие моменты и соответствующие им квантовые числа. Такие моменты получаются из $\boldsymbol{l}_i$ и $\boldsymbol{s}_i$ путем выделения соответствующих групп слагаемых. Какие группы надо выделить и произвести в них сложение $\boldsymbol{l}_i$ и $\boldsymbol{s}_i$ — это зависит от относительной величины различных взаимодействий между электронами атома. Наиболее важной и распространенной является так называемая *нормальная связь*, или *связь Рассела — Саундерса*, предложенная этими американскими астрофизиками в 1925 г. Она осуществляется, когда электростатическое взаимодействие электронов — их отталкивание по закону Кулона — велико по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием, т. е. взаимодействием между орбитальными и спиновыми магнитными моментами электронов. Это, как правило, имеет место в легких и не слишком тяжелых атомах.

9. Нормальная связь заключается в том, что орбитальные и спиновые моменты электронов электронной оболочки в от-

дельности складываются по правилам векторного сложения в *общие орбитальный и спиновый моменты атома*, обозначаемые соответствующими прописными (большими) буквами $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$, т. е.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{L} &= \boldsymbol{l}_1 + \boldsymbol{l}_2 + \boldsymbol{l}_3 + \ldots, \\ \boldsymbol{S} &= \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2 + \boldsymbol{s}_3 + \ldots \end{aligned} \tag{38.5}$$

Состояние электронной оболочки атома и характеризуется суммарными моментами $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$, а также полным моментом количества движения атома, который, конечно, зависит от угла между векторами $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$. Его можно получить по формуле

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}. \tag{38.6}$$

Векторам $\boldsymbol{J}$, $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$ соответствуют квантовые числа J, L, S, определяющие квадраты длин этих векторов по формулам (в единицах $\hbar$)

$$\boldsymbol{J}^2 = J(J+1), \quad \boldsymbol{L}^2 = L(L+1), \quad \boldsymbol{S}^2 = S(S+1). \tag{38.7}$$

Ясно, что при четном числе электронов в атоме квантовые числа S и J целые, а при нечетном — полуцелые. Квантовое число L всегда целое. Как всегда, квантовые числа J, L, S имеют смысл наибольших значений, которые могут принимать проекции векторов $\boldsymbol{J}$, $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$ на избранное направление. Соответствующие проекции, следовательно, могут принимать значения (в единицах $\hbar$):

$$\begin{aligned} m_J &= -J, -(J-1), \ldots, +(J-1), +J, \\ m_L &= -L, -(L-1), \ldots, +(L-1), +L, \\ m_S &= -S, -(S-1), \ldots, +(S-1), +S. \end{aligned} \tag{38.8}$$

В частности, при заданных L и S квантовое число J может принимать следующие значения:

$$J = |L+S|, \quad |L+S-1|, \ldots, \quad |L-S|. \tag{38.9}$$

Конечно, при определении векторов $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$, $\boldsymbol{J}$ достаточно ограничиться только наружными, валентными электронами, если внутренние оболочки атома *полностью заполнены электронами*, так как в этом случае моменты количества движения внутренних электронов, как орбитальные, так и спиновые, полностью *скомпенсированы*, т. е. полные моменты внутренних оболочек равны нулю.

Электроны в атоме подвергаются действию электрического поля ядра, обладающего центральной симметрией. Благодаря этому вектор полного момента $\boldsymbol{J}$ точно сохраняется. Но векторы $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ в отдельности не сохраняются, а изменяются из-за спин-орбитального взаимодействия. При этом, однако, длины векторов $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$, а значит, и квантовые числа L и S остаются практически неизменными. Практически сохраняются также проек-

ции векторов $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ на направление вектора $\boldsymbol{J}$. Благодаря этому картину временного изменения $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ можно наглядно представить как прецессию (вращение) этих векторов вокруг неизменного направления вектора $\boldsymbol{J}$, и притом с общей угловой скоростью. Аналогом этого может служить свободная прецессия оси фигуры и угловой скорости $\boldsymbol{\omega}$ симметричного гироскопа вокруг неизменного направления вектора момента количества движения (см. т. I, § 49). Различие состоит в том, что в случае гироскопа направления оси фигуры и вектора $\boldsymbol{\omega}$ могут меняться непрерывно, тогда как в случае атома они квантуются. Это происходит из-за того, что проекции векторов $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ на направление вектора $\boldsymbol{J}$ могут принимать только квантованные значения $m_L\hbar$ и $m_S\hbar$, где m_L и m_S — соответствующие квантовые числа, которые могут принимать значения в соответствии с формулами (38.8).

10. В спектроскопии состояние наружных (валентных) электронов атома суммарно характеризуют квантовым числом L, причем вместо численного значения L применяют соответствующую букву латинского алфавита. Именно, поступают так же, как в случае одного электрона (см. § 34, пункт 2). Только вместо строчных букв применяют такие же, но *прописные* (большие) буквы латинского алфавита. Иначе говоря, пользуются следующей схемой:

Квантовое число L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Обозначение состояния	S	P	D	F	G	H	I	K	L

и далее по алфавиту с пропусками букв P и S.

В качестве нижнего индекса справа от соответствующей буквы ставят квантовое число полного момента J, а в качестве верхнего индекса слева — число $2S+1$, называемое *мультиплетностью уровня*. По этому числу можно вычислить не только спин S, но и число уровней, на которые расщепляется рассматриваемый уровень из-за спин-орбитального взаимодействия. Впрочем, число $2S+1$ дает число компонент в расщепившемся уровне только в случае, когда $S \leqslant L$. В противоположном случае, когда $S \geqslant L$, число компонент в расщепившемся уровне определяется числом возможных проекций вектора $\boldsymbol{L}$ на более длинный вектор $\boldsymbol{S}$, т. е. оно равно $2L+1$. Правда, и в этом случае, хотя и чисто формально, число $2S+1$ называют мультиплетностью уровня.

Например, когда наружная оболочка атома состоит из двух электронов, то возможны два случая: 1) спины электронов направлены противоположно, а потому $S=0$; 2) спины электронов параллельны, тогда $S=1$.

В первом случае $J = L$, $2S + 1 = 1$, т. е. все уровни *синглетны*. Соответственно различным значениям L получаются следующие уровни:

$L = J$	0	1	2	3	4	5	6
Уровни	$^1S_0$	$^1P_1$	$^1D_2$	$^1F_3$	$^1G_4$	$^1H_5$	$^1I_6$

Во втором случае $2S + 1 = 3$, т. е. все уровни *триплетны*, за исключением, конечно, уровней s, которые всегда *синглетны*. Здесь возможны три случая: $J = L - 1$, $J = L$, $J = L + 1$. В соответствии с этим получается таблица

L	0		1			2			3			4		
J	0	1	0	1	2	1	2	3	2	3	4	3	4	5
Уровни	$^3S_0$	$^3S_1$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^3D_1$	$^3D_2$	$^3D_3$	$^3F_2$	$^3F_3$	$^3F_4$	$^3G_3$	$^3G_4$	$^3G_5$

Читателю рекомендуется разобрать аналогичный вопрос, когда наружная оболочка атома содержит три электрона.

Конечно, квантовыми числами J, L, S состояние электронной оболочки атома характеризуется еще не полностью. Для большей полноты в спектроскопии часто указываются *электронные конфигурации* наружной оболочки атома, т. е. числа электронов в ней, находящихся в состояниях s, p, d, ...

11. В заключение еще раз подчеркнем, что *нормальная связь не является единственно возможной*. Это — *только один из крайних случаев связи*. Другим крайним случаем является так называемая (j, j)-связь, осуществляющаяся, когда магнитное спин-орбитальное взаимодействие велико по сравнению с электростатическим взаимодействием различных электронов между собой. В (j, j)-связи орбитальный и спиновый моменты каждого электрона складываются в один полный момент $\boldsymbol{j}_i = \boldsymbol{l}_i + \boldsymbol{s}_i$. Этими моментами и соответствующими им квантовыми числами и характеризуется состояние электронной оболочки атома. Понятно, что полный момент всего атома $\boldsymbol{J}$ не зависит от расположения слагаемых $\boldsymbol{l}_i$ и $\boldsymbol{s}_i$ и может быть получен векторным сложением по формуле

$$\boldsymbol{J} = \sum \boldsymbol{j}_i. \tag{38.10}$$

Резко выраженная связь (j, j) встречается в тяжелых атомах, но достаточно редко Осуществляются различные более сложные промежуточные виды связи. В настоящем курсе применяется исключительно наиболее важная и часто встречающаяся нормальная связь.

§ 39. Правила отбора при излучении и поглощении света

1. Если атом находится в возбужденном стационарном состоянии, то он может перейти в энергетически более низкое состояние с излучением фотона. Наоборот, атом может поглотить фотон и в результате этого перейти на более высокий энергетический уровень. Однако не все переходы такого рода могут осуществляться в действительности. *Разрешенные переходы*, сопровождающиеся излучением или поглощением фотона, подчиняются так называемым *правилам отбора*, *неразрешенные* или *запрещенные — правилам запрета*. Такие правила были установлены в спектроскопии чисто эмпирически и производили впечатление какой-то таинственности. Правда, некоторые из них нашли истолкование уже в боровской теории атома на основе принципа соответствия. С развитием квантовой механики покров таинственности с правил отбора был снят. Выяснилось, что каждое из правил отбора выражает какой-то *закон сохранения* — точный или приближенный.

2. Наиболее важные правила отбора при излучении или поглощении света являются следствиями *закона сохранения момента количества движения*. Будем рассматривать только *однофотонные процессы* и исключим из рассмотрения крайне маловероятные случаи, когда при излучении испускаются два фотона или больше. Закон сохранения момента количества движения при излучении атомом одного фотона можно записать в виде

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}' + \boldsymbol{s}_{\text{ф}}, \tag{39.1}$$

где $\boldsymbol{J}$ — момент количества движения атома до излучения фотона (в единицах $\hbar$), $\boldsymbol{J}'$ — после излучения, а $\boldsymbol{s}_{\text{ф}}$ — вектор спина фотона. В дальнейшем индекс «ф» для краткости будет опускаться. Закон (39.1) записан в символической форме, поскольку в одном и том же состоянии все три компоненты квантовомеханического вектора $\boldsymbol{J}$ не могут иметь определенные значения. Однако это не вносит никаких неопределенностей в дальнейшие рассуждения, поскольку в них речь идет не о самих векторах $\boldsymbol{J}, \boldsymbol{J}', \boldsymbol{s}$, а о соответствующих им квантовых числах J, J', s. Разумеется, квантовые числа в обеих частях равенства (39.1) должны быть одинаковы. Это и используется в дальнейшем, причем квантовые числа правой части (39.1) получаются по правилу векторного сложения (см. § 32).

Впрочем, есть частный случай, когда и в квантовой механике вектор $\boldsymbol{J}$ определен однозначно. Это — случай, когда квантовое число полного момента $J = 0$. Тогда $\boldsymbol{J}^2 = J(J+1) = 0$, т. е. сам вектор $\boldsymbol{J}$, а с ним и все его проекции имеют определенные значения. В этом отношении вектор $\boldsymbol{J}$ ведет себя так же, как и в классическом случае. Поэтому переходы из квантового состояния с $J = 0$ в другое состояние также с $J = 0$ (так назы-

ваемые 0 — 0-переходы) *абсолютно запрещены.* В противном случае из-за наличия спина у фотона момент количества движения атома, по крайней мере в одном из этих состояний, был бы отличен от нуля, а этого по предположению не должно быть.

3. Строгий квантовомеханический вывод правил отбора потребовал бы введения понятий и математических методов, выходящих за пределы нашего курса. Поэтому мы поступим не вполне последовательно и применим модельный *метод векторных диаграмм*, условный смысл которых уже отмечался ранее в § 32 (пункт 5). Такой прием не является настоящим выводом — его скорее следует рассматривать как способ запоминания и осмысливания правил отбора. Оправданием метода может служить только то, что он приводит к правильным результатам. В рассматриваемом методе символы $\boldsymbol{J}$ и $\boldsymbol{s}$ рассматриваются как обычные *классические векторы.* Только длины этих векторов считаются равными не J и s, а $\sqrt{J(J+1)}$ и $\sqrt{s(s+1)}$. (Впрочем, если принять $|\boldsymbol{J}|=J$ и $|\boldsymbol{s}|=s$, то получатся те же правила отбора.) Рис. 68, *а* выражает закон сохранения момента импульса при излучении фотона в рассматриваемой векторной модели: $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}'+\boldsymbol{s}$.

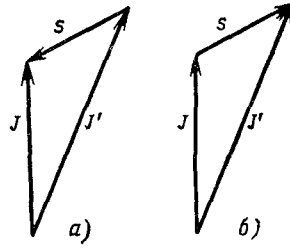


Рис. 68

Рассмотрим сначала случай излучения фотона, когда ни один из векторов $\boldsymbol{J}$ и $\boldsymbol{J}'$ не обращается в нуль, причем $|\boldsymbol{J}'|\geqslant|\boldsymbol{J}|$. Всякая сторона треугольника короче суммы длин остальных двух сторон. Возьмем из двух сторон $\boldsymbol{J}$ и $\boldsymbol{J}'$ более длинную, т. е. воспользуемся неравенством $|\boldsymbol{J}'|\leqslant|\boldsymbol{J}|+|\boldsymbol{s}|$ или

$$\sqrt{J'(J'+1)}\leqslant\sqrt{J(J+1)}+\sqrt{s(s+1)}. \qquad (39.2)$$

Так как для фотона $s=1$, то последнее слагаемое равно $\sqrt{2}$. Квантовые числа J и J' целые, когда число электронов в атоме четное, и полуцелые, когда оно нечетное. Приращение $\Delta J \equiv J'-J$ может поэтому равняться только положительному целому числу или нулю, так как при излучении фотона число электронов в атоме не меняется. Заменяя в неравенстве (39.2) J' на $J+\Delta J$ и возводя его в квадрат, получим

$$\Delta J^2+(2J+1)\Delta J-2\leqslant 2\sqrt{2J(J+1)}. \qquad (39.3)$$

При фиксированном J и при $\Delta J\geqslant 0$ левая часть этого неравенства возрастает с возрастанием ΔJ, так как ее производная по ΔJ существенно положительна. При $\Delta J=0$ неравенство (39.3) выполняется. Неравенство (39.3) выполняется и при

$\Delta J = 1$, так как в этом случае оно переходит в очевидное неравенство $J \leqslant \sqrt{2J(J+1)}$. Но уже при $\Delta J = 2$ неравенство (39.3) не выполняется. В этом случае оно переходит в $2(J+1) \leqslant \sqrt{2J(J+1)}$, а такое неравенство неверно, в чем легко убедиться, возводя его в квадрат. Неравенство (39.3) тем более не выполняется при больших значениях ΔJ.

Случай $J' \leqslant J$ сводится к предыдущему заменой J на J' и наоборот.

Таким образом, когда ни одно из квантовых чисел J и J' не равно нулю, получается правило отбора при излучении фотона

$$\Delta J \equiv J' - J = \pm 1 \quad \text{или} \quad 0. \tag{39.4}$$

Когда одно из квантовых чисел J или J' обращается в нуль, треугольник на рис. 68 вырождается в два равных отрезка прямых, направленных одинаково или противоположно. Тогда в (39.4) случай $\Delta J = 0$ исключается. Возможны только переходы с $\Delta J = \pm 1$.

Случай, когда оба числа J и J' равны нулю, невозможен, на что было указано уже выше.

Правила отбора при *поглощении* фотона получаются так же, как и при излучении. В этом случае $\boldsymbol{J} + \boldsymbol{s} = \boldsymbol{J}'$, а вместо рис. 68, *а* надо пользоваться рис. 68, *б*.

Сформулируем теперь правила отбора, которым должны удовлетворять квантовые числа m_j и m'_j проекций полного момента импульса атома до и после излучения или поглощения фотона. При этом нет необходимости переходить к векторной модели, а можно написать сразу

$$\Delta m_j \equiv m'_j - m_j = \pm 1 \quad \text{или} \quad 0. \tag{39.5}$$

Эти правила, конечно, должны выполняться при одновременном выполнении предыдущих правил отбора. В частном случае, когда проекции m_j и m'_j максимальны, они совпадают с J и J', а правила (39.5) переходят в (39.4). Однако возможны и такие случаи, когда по крайней мере одна из этих проекций меньше соответствующего квантового числа J.

4. В связи с изложенным отметим следующее. В § 37 указывалось, что спин фотона может ориентироваться вдоль направления его распространения только двумя способами. Это означает, что любое состояние поляризации фотона может быть осуществлено путем линейной комбинации двух состояний, в одном из которых поляризация правая, а в другом левая. Между тем при спине s число состояний с различными проекциями вектора $\boldsymbol{s}$ на избранное направление должно было бы равняться $2s + 1$. Поэтому казалось бы, что спин фотона должен быть 1/2. Но в таком случае при излучении и поглощении фотона квантовое число J полного момента количества движения атомной обо-

лочки должно было бы меняться на $\pm 1/2$, т. е. из целого переходить в полуцелое и наоборот. Это находится в противоречии с уже отмеченным фактом, что при излучении и поглощении фотона число электронов в атоме не меняется, а *квантовое число J всегда целое при четном числе электронов и полуцелое — при нечетном.* В пункте 8 § 37 уже указывалось, что из трех возможных проекций спина при $s = 1$ в случае фотона одна не осуществляется из-за поперечности электромагнитных волн.

5. Выведенные правила отбора для однофотонных процессов основаны на строгом законе сохранения момента количества движения. Посмотрим теперь, какие правила отбора связаны с поведением векторов $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$. Излучение электромагнитных волн обусловлено *электромагнитными свойствами электрона*, т. е. его зарядом и магнитным моментом. Излучение фотона возникает либо в результате изменения движения заряда (изменение вектора $\boldsymbol{L}$), либо в результате поворота спинового магнитного момента, либо в результате обоих этих процессов сразу. Излучение, вызванное поворотом спина, конечно, — существенно релятивистский эффект. Теория показывает, что при излучении света в оптическом диапазоне взаимодействие фотона с зарядом электрона на несколько порядков сильнее взаимодействия его с магнитным моментом. Это позволяет считать, что излучение фотона в рассматриваемом диапазоне не связано с изменением $\boldsymbol{S}$, т. е.

$$\Delta \boldsymbol{S} = 0. \tag{39.6}$$

Иными словами, излучение и поглощение света не слишком коротких волн происходит так, как если бы спина вообще не было, а весь магнитный момент атома был только орбитальным. Поэтому можно воспользоваться полученными выше результатами, заменив полный момент $\boldsymbol{J}$ на орбитальный момент $\boldsymbol{L}$. Таким образом, при однофотонных процессах излучения и поглощения не слишком коротких волн должны приближенно выполняться следующие правила отбора:

$$\Delta L \equiv L' - L = \pm 1 \quad \text{или} \quad 0, \tag{39.7}$$

причем когда одно из чисел L и L' обращается в нуль, значение $\Delta L = 0$ исключается. Значение $\Delta L = 0$ невозможно также для атомов с *одним валентным электроном*, например для атомов водорода и щелочных металлов. Однако этот запрет связан не с законом сохранения момента количества движения, а с *законом сохранения четности волновой функции.* На этом вопросе мы остановимся в части 2. Здесь же отметим только, что правило отбора $\Delta L = \pm 1$ уже было использовано нами в § 34 для объяснения спектральных серий щелочных металлов.

6. Когда $\Delta J = \pm 1$, то излучается фотон с *круговой поляризацией.* Когда же $\Delta J = 0$, то поляризация получается *линейной.*

Казалось бы, что это не согласуется с тем фактом, что спин фотона равен 1. Квантовая механика находит оригинальный выход из этого затруднения. Она утверждает, что в рассматриваемом случае излучается фотон в состоянии с *неопределенным спином.* Однако это состояние является суперпозицией двух состояний с круговой поляризацией — правой и левой, представленных с равной вероятностью. При измерении момента импульса, который передает фотон телу при поглощении, с одинаковой вероятностью может получиться только либо $+1$, либо -1.

Наконец, особо подчеркнем, что все полученные здесь правила отбора связаны со свойствами фотона и относятся к квантовым переходам с излучением или поглощением только одного фотона. На многофотонные процессы излучения и поглощения они не распространяются. Они не распространяются и на такие квантовые переходы, которые осуществляются не с помощью электромагнитного излучения, а, например, вызываются электронными ударами в газовых разрядах, возникают при тепловом возбуждении атомов и пр.

Возможны и излучательные переходы с нарушением правил отбора, приведенных выше. Они называются *запрещенными переходами.* Их вероятность много меньше вероятности разрешенных переходов. Интенсивность *запрещенных спектральных линий*, как правило, много меньше интенсивности разрешенных.

§ 40. Тонкая структура спектральных линий водорода и щелочных металлов

1. В § 38 было показано, что из-за спин-орбитального взаимодействия и зависимости массы электрона от скорости спектральные термы расщепляются. Это расщепление называется *тонкой структурой* спектральных термов или энергетических уровней. В настоящем параграфе рассматриваются только атомы с *одним* валентным электроном. В соответствии с этим термы обозначаются строчными (малыми) буквами латинского алфавита. Энергия уровня зависит от квантовых чисел n, l, j, но в отсутствие магнитного и электрического полей не может зависеть от магнитного квантового числа m_j, так как в этом случае все направления в пространстве совершенно эквивалентны. Только в случае водорода и водородоподобных атомов имеет место *случайное вырождение* по l из-за того, что электрическое поле ядра, в котором движется единственный электрон атома, — *кулоновское.* В этом случае энергия уровня зависит только от квантовых чисел n и j, но не зависит от l. Она определяется формулой (38.4).

От *тонкой структуры термов* следует отличать *тонкую структуру спектральных линий*, т. е. расщепление спектральной линии на несколько близко расположенных компонент. Это расщеп-

ление определяется разрешенными переходами между различными подуровнями расщепившихся энергетических уровней, т. е. правилами отбора (39.4) и (39.7). Для одноэлектронных атомов в отсутствие внешних полей они сводятся к следующим двум:

$$\Delta l = \pm 1, \tag{40.1}$$

$$\Delta j = \pm 1 \quad \text{или} \quad 0. \tag{40.2}$$

2. В качестве примера рассмотрим тонкую структуру линии L_α серии Лаймана водорода:

$$\bar{\nu} = 1s - 2p,$$

где $\bar{\nu} = 1/\lambda$ обозначает спектроскопическое волновое число (см. § 11). Терм $1s$ синглетный, терм $2p$ — дублет и состоит из двух

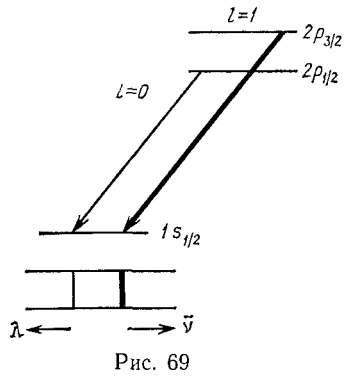


Рис. 69

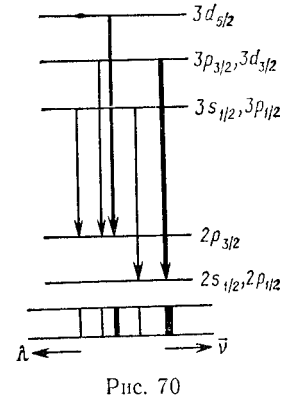


Рис. 70

подтермов $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ (рис. 69). Правила отбора (40.1) и (40.2) допускают переход с обоих уровней $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ на уровень $1s_{1/2}$. Поэтому линия L_α должна быть дублетом, т. е. состоять из двух спектральных линий. Линия $1s_{1/2} - 2p_{3/2}$ более интенсивна, чем линия $1s_{1/2} - 2p_{1/2}$, и изображена на рис. 69 вместе с соответствующим переходом $2p_{3/2} \to 1s_{1/2}$ более жирно. Расстояние между обеими линиями, как нетрудно подсчитать с помощью формулы (38.4), составляет $\Delta\bar{\nu} = 0{,}365$ см$^{-1}$, или в длинах волн $\Delta\lambda = 5{,}3 \cdot 10^{-4}$ нм. Длина волны самой линии L_α составляет $\lambda = 121{,}6$ нм. Для разрешения тонкой структуры линии L_α спектральный прибор должен иметь разрешающую способность не менее

$$\lambda/\Delta\lambda = 121{,}6\ (5{,}3 \cdot 10^{-4}) \approx 2{,}23 \cdot 10^5.$$

Аналогичную дублетную структуру имеют и остальные линии серии Лаймана водорода: L_β, L_γ, L_δ.

В качестве второго примера рассмотрим тонкую структуру линии H_α серии Бальмера водорода (рис. 70). Главному квантовому числу $n = 2$ соответствуют состояния $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. Поскольку энергия не зависит от орбитального числа l, первым двум состояниям соответствует одна и та же энергия, т. е. энергетический уровень, состоящий из двух слившихся уровней. Таким образом, при квантовом числе $n = 2$ получаются два уровня, из которых один слившийся. При $n = 3$ число различных уровней равно трем, причем один уровень, $3d_{5/2}$, простой, а два уровня, ($3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$) и ($3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$), слившиеся. Линия H_α возникает при квантовых переходах с верхних уровней ($n = 3$) на нижние ($n = 2$). Переходы, удовлетворяющие правилам отбора (40.1) и (40.2), а также соответствующие им спектральные линии с указанием их примерной относительной интенсивности изображены на рис. 70. Таким образом, линия H_α, а также все остальные линии серии Бальмера H_β, H_γ, H_δ, ... состоят из пяти компонент.

3. Тонкая структура уровней и спектральных линий щелочных металлов и сходных с ними ионов в основном обусловлена *спин-орбитальным взаимодействием*, а не зависимостью массы

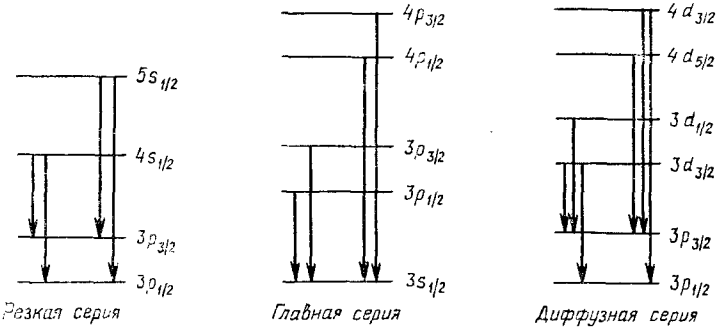


Рис. 71

электрона от скорости. Это связано с тем, что расщепление вследствие спин-орбитального взаимодействия быстро возрастает с увеличением Z. При больших Z расщепление уровней из-за зависимости массы электрона от скорости ничтожно по сравнению с расщеплением из-за спин-орбитального взаимодействия. Картина тонкого расщепления у щелочных металлов выглядит проще, чем у водорода. У водорода эта картина осложнена вырождением по l. У щелочных металлов это вырождение снимается, и закономерности тонкого расщепления предстают в чистом виде.

Происхождение тонкой структуры в спектральных сериях натрия пояснено на схематическом рис. 71. Главная серия воз-

никает в результате переходов на наиболее глубокий уровень $3s_{1/2}$ с вышележащих p-уровней. Уровень $3s_{1/2}$ простой, а все p-уровни двойные, причем расстояние между компонентами этих уровней убывает с возрастанием главного квантового числа n. Поэтому и сами спектральные линии главной серии получаются двойными — *дублетами*. Расстояние между компонентами дублета уменьшается с возрастанием его номера (т. е. с увеличением частоты). Главная серия возникает и в спектре поглощения, так как в нормальном состоянии атомы натрия находятся на наиболее низком уровне, т. е. на $3s_{1/2}$. Наиболее интенсивной является желтая резонансная линия натрия, возникающая при переходах $3p_{1/2} \to 3s_{1/2}$ и $3p_{3/2} \to 3s_{1/2}$. Этим переходам соответствуют длины волн $\lambda_1 = 589{,}6$ и $\lambda_2 = 589{,}0$ нм с разностью между ними $\Delta\lambda = 0{,}6$ нм.

Заметим, что с возрастанием Z расщепление спектральных линий щелочных металлов сильно увеличивается. Так, резонансная линия рубидия состоит из двух компонент $\lambda_1 = 794{,}8$ и $\lambda_2 = 780{,}0$ нм с расстоянием между ними $\Delta\lambda = 14{,}8$ нм. Для цезия соответствующие значения равны $\lambda_1 = 894{,}4$ и $\lambda_2 = 852{,}1$ нм, т. е. $\Delta\lambda = 42{,}3$ нм. Для таких расщеплений термин «тонкая структура» вряд ли является подходящим.

Линии резкой серии также являются *дублетами*, они возникают в результате переходов с простых s-уровней на лежащий ниже двойной $3p$-уровень, состоящий из подуровней $3p_{1/2}$ и $3p_{3/2}$. Поэтому расстояния между компонентами дублетов одни и те же для всей серии, причем сами компоненты являются *резкими* линиями. По этой причине и сама серия получила название *резкой*.

Диффузная серия возникает при переходах на двойной уровень $(3p_{1/2}, 3p_{3/2})$ с вышележащих также двойных уровней $(3d_{3/2}, 3d_{1/2})$, $(4d_{5/2}, 4d_{3/2})$ и т. д. Ее спектральные линии являются *триплетами*, так как переходы типа $3d_{5/2} \to 3p_{1/2}$, в которых число j меняется на 2, запрещены правилами отбора (40.2). Расстояния между подуровнями различных d-уровней значительно меньше соответствующих расстояний для p-уровней. По этой причине при недостаточной разрешающей силе спектрального аппарата компоненты триплета не разрешаются, а сами линии получаются размытыми. Понятно поэтому, почему рассматриваемая серия получила название *диффузной*.

ЗАДАЧА

Рассчитать тонкую структуру спектральной линии H_α серии Бальмера водорода.

Решение. Энергетические уровни атома водорода определяются формулой (38.4), в которой следует положить $Z = 1$, т. е.

$$\mathscr{E}_{n,\,j} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right]. \qquad (40.3)$$

Заменяя здесь массу электрона μ на приведенную массу, перепишем эту формулу так:

$$\mathscr{E}_{n,\,j} = -\frac{R_{\text{H}}}{n^2}\left[1 + \frac{\sigma^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right)\right], \tag{40.4}$$

где R_{H} — постоянная Ридберга для водорода, определяемая выражениями (13.10) и (13.9):

$$R_{\text{H}} = 109\,677{,}576 \text{ см}^{-1}$$

Энергетические уровни здесь измеряются в обратных сантиметрах. Квадрат постоянной тонкой структуры равен $\alpha^2 = 5{,}3251 \cdot 10^{-5}$. Происхождение линии H_α представлено на рис. 70. В соответствии с этим получаем

$$\mathscr{E}_{2,1/2} = -27\,419{,}395 \cdot 1{,}00001664 = -27\,419{,}850 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathscr{E}_{2,3/2} = -27\,419{,}395 \cdot 1{,}00000333 = -27\,419{,}485 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathscr{E}_{3,1/2} = -12\,186{,}397 \cdot 1{,}0000197 = -12\,186{,}639 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathscr{E}_{3,3/2} = -12\,186{,}397 \cdot 1{,}0000067 = -12\,186{,}478 \text{ см}^{-1},$$

$$\mathscr{E}_{3,5/2} = -12\,186{,}397 \cdot 1{,}0000022 = -12\,186{,}423 \text{ см}^{-1}.$$

Взяв разности этих чисел в соответствии с рис. 70, находим спектроскопические волновые числа (в см^{-1}) и длины волн (в нм) для пяти компонент, на которые расщепляется линия H_α водорода:

$\tilde{\nu}$, см^{-1}	λ, нм
15 233,372	656,4534
15 233,211	656,4604
15 233,067	656,4660
15 233,007	656,4692
15 232,846	656,4761

Заметим, что длины волн и спектроскопические волновые числа здесь отнесены к вакууму (а не к воздуху, как это обычно делается в спектроскопии).

§ 41. Простой и сложный эффект Зеемана

1. В кулоновском поле (в нерелятивистском приближении) все энергетические уровни электрона *вырождены* — энергия зависит только от главного квантового числа n, но не зависит от орбитального числа l. По этой причине все спектральные линии атома водорода *одиночные* (синглеты). Атомы щелочных металлов можно рассматривать как одноэлектронные атомы, в которых электрон движется в центрально-симметричном, но уже *не кулоновом* поле. Вырождение по l снимается — энергия уровня зависит не только от n, но и от l. С этим связано происхождение спектральных серий щелочных металлов. Наличие спин-орбитального взаимодействия приводит к *тонкой структуре* спек-

тральных линий. Но в отсутствие внешних полей все направления в пространстве эквивалентны, а потому энергии уровней *не зависят от магнитного квантового числа* m, хотя при заданном J число m_J может принимать $2J+1$ значений. Кратность соответствующего вырождения равна, таким образом, $2J+1$. *Магнитное поле снимает и это вырождение*: каждый энергетический уровень расщепляется на $2J+1$ подуровней. Этим объясняется *эффект Зеемана*, подробно рассмотренный в т. IV (§ 92) с классической точки зрения. Однако до открытия спина электрона из-за наличия правил отбора квантовая теория, как и классическая, объясняла только *простой эффект Зеемана.*

В самом деле, если атом обладает магнитным моментом $\mathfrak{m}$, то его энергия в магнитном поле $\boldsymbol{B}$ равна $\mathscr{E}=\mathscr{E}_0-(\mathfrak{m}\boldsymbol{B})$, где $\mathscr{E}_0$ — энергия в отсутствие магнитного поля. Если нет спина, то магнитный момент обусловлен только орбитальным движением электронов. Его проекция на направление магнитного поля составляет целое число магнетонов Бора, т. е. $m_L\mathfrak{m}_B = m_L(e\hbar/2\mu_e c)$. Следовательно,

$$\mathscr{E}=\mathscr{E}_0-m_L(e\hbar B/2\mu_e c)=\mathscr{E}_0-\hbar\Omega m_L, \tag{41.1}$$

где

$$\Omega = eB/2\mu_e c \tag{41.2}$$

— *ларморовская частота.* Каждый уровень расщепляется в магнитном поле на $2L+1$ подуровней. В результате квантовых переходов между различными уровнями излучаются спектральные линии с частотами

$$\omega=\omega_0-\Omega\,\Delta m_L,$$

где $\omega_0 \equiv \Delta\mathscr{E}_0/\hbar$ — частота линии, излучаемой в отсутствие магнитного поля. В силу правил отбора $\Delta m_L = 0$ или ± 1. Таким образом, частота излучаемой линии будет

$$\omega=\omega_0 \quad \text{или} \quad \omega_0\pm\Omega, \tag{41.3}$$

т. е. получается *лорентцевский триплет.* В соответствии с классической теорией переходам $\Delta m_L = 0$ соответствуют колебания вдоль (π-компоненты), а переходам $\Delta m_L = \pm 1$ — поперек магнитного поля (σ-компоненты).

2. Учет *спина электрона* позволил объяснить и *сложный эффект Зеемана.* Будем исходить из векторной модели, предполагая, что осуществляется *нормальная связь* (связь Рассела — Саундерса, см. § 38, пункт 3). В ней атом характеризуется орбитальным моментом количества движения $\boldsymbol{L}$, спиновым моментом $\boldsymbol{S}$ и общим моментом количества движения $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$. В операторной форме $\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}}$, $\hat{J}^2=\hat{L}^2+\hat{S}^2+2(\hat{\boldsymbol{L}}\hat{\boldsymbol{S}})$. Будем рассматривать состояние, в котором квадраты моментов имеют определенные значения, т. е. равны соответственно $J(J+1)$, $L(L+1)$, $S(S+1)$. В том же состоянии имеет определенное

значение и скалярное произведение $(\boldsymbol{LS})$, а именно

$$\boldsymbol{LS} = {}^1/_2 [\boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{L}^2 - \boldsymbol{S}^2] = {}^1/_2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (41.4)$$

Моментам количества движения $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ соответствуют орбитальный и спиновый магнитные моменты $\mathfrak{m}_L = -g_l \boldsymbol{L}$, $\mathfrak{m}_s = -g_s \boldsymbol{S}$. (Знак минус поставлен потому, что заряд электрона отрицателен, а потому векторы $\mathfrak{m}_L$ и $\boldsymbol{L}$, а также $\mathfrak{m}_s$ и $\boldsymbol{S}$ направлены противоположно.) Примем за единицу момента количества движения величину $\hbar$, а за единицу магнитного момента — магнетон Бора $\mathfrak{m}_B$. В этих единицах для электрона $g_l = 1$, $g_s = 2$. То обстоятельство, что $g_l \neq g_s$, и обеспечивает сложный характер эффекта Зеемана. Однако мы временно не будем фиксировать численные значения g_l и g_s, имея в виду, что величины g_s для протона и нейтрона не равны соответствующей величине для электрона.

В отсутствие внешнего поля общий момент количества движения $\boldsymbol{J}$ сохраняется как по величине, так и по направлению (применяется векторная модель). Моменты же $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ из-за спин-орбитального взаимодействия не сохраняются. Однако в рассматриваемом состоянии сохраняются их длины. В результате они совершают *регулярную прецессию* вокруг неизменного направления вектора $\boldsymbol{J}$ и притом с одной и той же угловой скоростью, так как векторы $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$, $\boldsymbol{J}$ должны все время лежать в одной плоскости. С той же угловой скоростью будут прецессировать и соответствующие им магнитные моменты $\mathfrak{m}_L = -g\boldsymbol{L}$ и $\mathfrak{m}_S = -g_s \boldsymbol{S}$, а также общий магнитный момент $\mathfrak{m} = -g_l \boldsymbol{L} - g_s \boldsymbol{S}$. Действительно, ввиду неравенства g_l и g_s вектор $\mathfrak{m}$ не коллинеарен вектору $\boldsymbol{J}$, а потому также должен менять направление (рис. 72, где принято во внимание, что ввиду отрицательного заряда электрона направления векторов $\boldsymbol{L}$ и $\mathfrak{m}_L$, а также векторов $\boldsymbol{S}$ и $\mathfrak{m}_S$ противоположны).

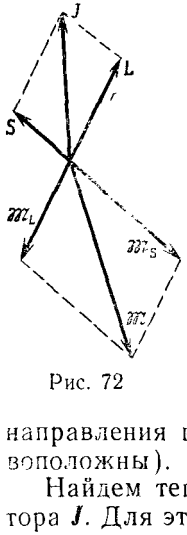


Рис. 72

Найдем теперь проекцию $\mathfrak{m}_J$ вектора $\mathfrak{m}$ на направление вектора $\boldsymbol{J}$. Для этого прежде всего находим скалярное произведение

$$(\mathfrak{m}\boldsymbol{J}) = (-g_l \boldsymbol{L} - g_s \boldsymbol{S})(\boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}) = -g_l \boldsymbol{L}^2 - g_s \boldsymbol{S}^2 - (g_l + g_s)(\boldsymbol{LS}),$$

или ввиду соотношения (41.4)

$$(\mathfrak{m}\boldsymbol{J}) = -g\boldsymbol{J}^2, \quad (41.5)$$

где через g обозначена величина

$$g = \frac{g_l + g_s}{2} + \frac{g_l - g_s}{2} \frac{\boldsymbol{L}^2 - \boldsymbol{S}^2}{\boldsymbol{J}^2},$$

или в более подробной записи

$$g = \frac{g_l + g_s}{2} + \frac{g_s - g_l}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}. \qquad (41.6)$$

В частности, для электрона $g_l = 1$, $g_s = 2$, и выражение (41.6) переходит в

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \qquad (41.7)$$

В этом случае g является *рациональной дробью*. Величина g называется *множителем Ланде* (1888—1975).

Таким образом, на основании (41.5) можно написать $\mathfrak{m}_\parallel |\boldsymbol{J}| = -g|\boldsymbol{J}|^2$, откуда видно, что проекция вектора $\mathfrak{m}$ на направление вектора $\boldsymbol{J}$ имеет определенное значение, а именно $\mathfrak{m}_\parallel = -g|\boldsymbol{J}|$. Перпендикулярная проекция $\mathfrak{m}_\perp$, как и должно быть, определенного значения не имеет. В векторной модели она совершает прецессию вокруг вектора $\boldsymbol{J}$. При рассмотрении процессов, происходящих медленно по сравнению с этой прецессией, от наличия перпендикулярной составляющей можно отвлечься, считая, что полный магнитный момент атома сводится к одной только его проекции $\mathfrak{m}_\parallel$. В этом приближении

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{m}_\parallel = -g\boldsymbol{J}. \qquad (41.8)$$

Именно такой магнитный момент атома проявляется, например, в опытах Штерна и Герлаха.

Формулы (41.6) и (41.7) могут быть получены и последовательно квантовомеханически. Для этого надо только ввести *оператор проекции магнитного момента* $\mathfrak{m}_\parallel$ и определить его собственные значения. Но мы не будем этого делать, предпочитая наглядный, хотя и непоследовательный вывод, приведенный в тексте. Заметим только, что не представляет затруднений распространить этот наглядный метод на случай $(j-j)$-связи, а также на промежуточные виды связи. В этих случаях для g получаются формулы, отличающиеся от (41.6) и (41.7). Из-за этого характер расщепления спектральных линий в сложном эффекте Зеемана получается несколько иным, чем в случае нормальной связи. Интересующихся этим вопросом мы отсылаем к специальным курсам спектроскопии, например к книге М. А. Ельяшевича (р. 1908) «Атомная и молекулярная спектроскопия», Физматгиз, М., 1962.

3. До сих пор предполагалось, что магнитного поля нет. Допустим теперь, что атом помещен в однородное магнитное поле $\boldsymbol{B}$. Тогда не будет сохраняться и полный момент атома $\boldsymbol{J}$. Он под действием поля $\boldsymbol{B}$ начнет совершать *вынужденную прецессию*. Рассмотрим сначала случай слабого поля, когда эта прецессия совершается медленно по сравнению с прецессией, связанной со спин-орбитальным взаимодействием. Иными словами, магнит-

ное поле $\boldsymbol{B}$ должно быть настолько слабым, чтобы вызываемое им зеемановское расщепление спектральных линий было мало по сравнению с расстояниями между компонентами тонкой структуры спектральных линий. В этом случае эффект Зеемана получается *сложным*. Для одиночных линий (синглетов) указанное условие никогда не может выполняться. Для таких линий всякое магнитное поле является *сильным*, и наблюдаемый на них эффект Зеемана всегда простой.

В случае слабого поля дополнительная энергия, приобретаемая атомом в магнитном поле, может быть вычислена в предположении, что полный магнитный момент атома дается выражением (41.8), или в обычных единицах

$$\mathfrak{m} = -g\frac{e\hbar}{2\mu c}\boldsymbol{J}. \tag{41.9}$$

Таким образом,

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 - (\mathfrak{m}\boldsymbol{B}) = \mathscr{E}_0 + gm_J\Omega\hbar, \tag{41.10}$$

где $\mathscr{E}_0$ — энергия атома в отсутствие магнитного поля. Эта формула показывает, на какие энергетические уровни расщепляется каждый уровень атома при внесении его в слабое магнитное поле. Она же с учетом правил отбора определяет возможные радиационные переходы между уровнями, а следовательно, и длины волн соответствующих им спектральных линий. Очевидно, из правил отбора надо принять во внимание только следующее:

$$\Delta m_J = \pm 1 \quad \text{или} \quad 0, \tag{41.11}$$

так как само собой разумеется, что спектральная линия, о зеемановском расщеплении которой идет речь, не запрещена, т. е. всем остальным правилам отбора удовлетворяет. Одним словом, формулы (41.10) и (41.11) составляют основу для понимания явления Зеемана, как сложного, так и простого.

4. Происхождение сложного эффекта Зеемана проследим на примере спектральной линии щелочного металла, соответствующей переходу с дублетного уровня ($^2p_{1/2}$, $^2p_{3/2}$) на синглетный уровень $^2s_{1/2}$. В частности, при $n = 3$ получается всем известный желтый дублет натрия. Но мы не будем фиксировать главное квантовое число, чтобы подчеркнуть, что характер зеемановского расщепления от него не зависит. Рассчитаем сначала множитель Ланде по формуле (41.7). Для уровня $p_{3/2}$ $l = 1$, $j = 3/2$, $s = 1/2$ получаем $g = 4/3$. Аналогично для уровня $p_{1/2}$ $g = 2/3$, а для уровня $s_{1/2}$ $g = 2$. Согласно (41.10) смещения подтермов, на которые расщепляются соответствующие термы, равны gm_J, если за единицу принять лоренцевское расщепление, т. е. за

единицу частоты принять ларморовскую частоту Ω. Соответствующие значения приведены в следующей таблице:

$p_{3/2}$	m_j	$-3/2$	$-1/2$	$+1/2$	$+3/2$
	gm_j	-2	$-2/3$	$+2/3$	$+2$
$p_{1/2}$	m_j		$-1/2$	$+1/2$	
	gm_j		$-1/3$	$+1/3$	
$s_{1/2}$	m_j		$-1/2$	$+1/2$	
	gm_j		-1	$+1$	

Расчет расщепления дублета $p_{1/2} \to s_{1/2}$; $p_{3/2} \to s_{1/2}$ в слабом магнитном поле приведен в табл. 3. Номера соответствующих

Таблица 3

Переходы $m_j^{(1)} \to m_j^{(2)}$	Поляризация	$(gm_j)^1 - (gm_j)^2$	Номер линии
Расщепление линии $p_{1/2} \to s_{1/2}$			
$-1/2 \to +1/2$	σ	$-1/3 - 1 = -4/3$	1
$-1/2 \to -1/2$	π	$-1/3 - (-1) = 2/3$	3
$+1/2 \to +1/2$	π	$1/3 - 1 = -2/3$	2
$+1/2 \to -1/2$	σ	$1/3 - (-1) = 4/3$	4
Расщепление линии $p_{3/2} \to s_{1/2}$			
$-3/2 \to +1/2$ — переход запрещен			
$-3/2 \to -1/2$	σ	$-2 - (-1) = -1$	6
$-1/2 \to +1/2$	σ	$-2/3 - 1 = -5/3$	5
$-1/2 \to -1/2$	π	$-2/3 + 1 = 1/3$	8
$+1/2 \to +1/2$	π	$2/3 - 1 = -1/3$	7
$+1/2 \to -1/2$	σ	$2/3 + 1 = 5/3$	10
$+3/2 \to +1/2$	σ	$2 - 1 = 1$	9
$+3/2 \to -1/2$ — переход запрещен			

линий приведены в порядке возрастания частоты. Таблице соответствует схема спектральных переходов, представленная на рис. 73. На этой схеме в левом столбце изображены энергетические уровни $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$ в отсутствие магнитного поля ($\boldsymbol{B} = 0$). Правее показаны те же уровни, расщепившиеся в слабом магнитном поле $\boldsymbol{B}$, и все разрешенные переходы между ними,

создающие картину зеемановского эффекта в рассматриваемом случае. Мы видим, что линия $p_{1/2} \to s_{1/2}$ расщепилась на четыре компоненты, из которых крайние являются σ-компонентами, средние — π-компонентами. Вторая линия $p_{3/2} \to s_{1/2}$ расщепилась на шесть компонент: средние две являются π-компонентами, остальные четыре σ-компонентами. Расстояния между компонентами приведены в единицах лорентцевского расщепления, т. е. за единицу частоты принята ларморовская частота $eB/2\mu c$.

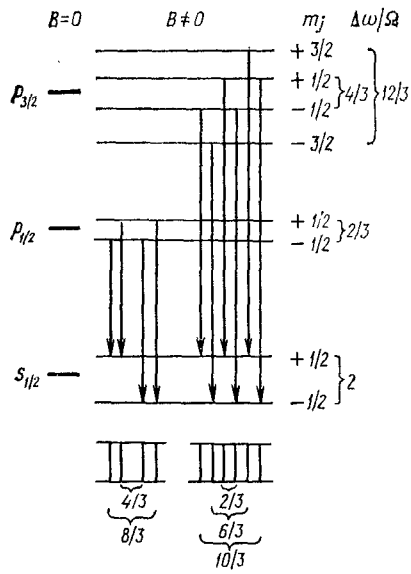


Рис. 73

5. Величины gm_j в формуле (41.10) являются небольшими рациональными числами. Поэтому из приведенной схемы происхождения сложного эффекта Зеемана непосредственно следует правило, эмпирически установленное Рунге (1856—1927) еще в то время, когда физическая природа сложного эффекта была не ясна. *Правило Рунге* утверждает, что расстояния между компонентами, получившимися в сложном эффекте Зеемана в результате расщепления в магнитном поле, являются *небольшими рациональными числами*, если за единицу расстояния принять нормальное лорентцевское расщепление Ω, получающееся в том же магнитном поле.

Второе правило было установлено также эмпирически до создания теории сложного эффекта Зеемана. Это — *правило Престона*, состоящее в том, что спектральные линии, имеющие *один и тот же сериальный символ*, дают *одинаковый тип магнитного расщепления* независимо от значений главных квантовых чисел. Под сериальным символом понимают выражение вида $^2P_{3/2}{}^2D_{5/2}$, в котором $^2D_{5/2}$ относится к состоянию, из которого, а $^2P_{3/2}$ — на которое совершается радиационный переход. При этом значения главных квантовых чисел как в исходном, так и конечном состояниях атома могут быть какими угодно. По правилу Престона, например, компоненты $^2S_{1/2}{}^2P_{1/2}$ дублетов главной серии щелочных металлов расщепляются в слабом магнитном поле одинаково независимо от значений главных квантовых чисел и от химических элементов, к которым они принадлежат. То же относится ко вторым компонентам тех же дублетов, а также к мультиплетам резкой и диффузной серий щелоч-

ных металлов. Отступления от правила Престона связаны либо с узостью мультиплетной структуры, когда расстояния между компонентами мультиплета порядка или меньше величины расщепления, вызываемого магнитным полем, либо с нарушением нормальной связи между L и S.

6. С возрастанием напряженности магнитного поля, когда воздействие магнитного поля на атом становится сравнимым или больше спин-орбитального взаимодействия, должна меняться и картина расщепления в явлении Зеемана. В этом случае уже нельзя рассматривать поведение каждой компоненты мультиплета тонкой структуры в отдельности, а следует рассматривать *мультиплет в целом.* По мере усиления магнитного поля меняется и сам мультиплет. Особенно простых результатов следует ожидать, когда магнитное поле становится настолько сильным, что магнитное расщепление становится заметно больше ширины первоначального мультиплета. В этом случае можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием и рассматривать вынужденную прецессию векторов $\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{S}$ в магнитном поле *независимо друг от друга.* Тогда

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{m}_L + \mathfrak{m}_S = -\frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}),$$

и, следовательно,

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 + \frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S})\,\boldsymbol{B} = \mathscr{E}_0 + \Omega\hbar\,(m_L + 2m_S).$$

Так как, согласно правилам отбора, $\Delta m_L = \pm 1$ или 0, а $\Delta m_S = 0$, то отсюда получаем

$$\Delta\omega = \Delta\mathscr{E}/\hbar = \pm\,\Omega \quad \text{или} \quad 0.$$

И, действительно, в 1912 г. Пашен и Бак (1881—1959) обнаружили, что с возрастанием магнитного поля происходят магнитооптические превращения, *конечным результатом которых в сильных полях является простой триплет Зеемана — Лоренца,* хотя в его трех компонентах все еще остаются малые по сравнению с расстояниями между ними и не зависящие от напряженности магнитного поля расщепления того же порядка, что и тонкая структура мультиплетов в отсутствие поля. Это явление получило название *явления Пашена — Бака.*

7. Рис. 74 иллюстрирует, что́ получается на опыте при фотографировании поперек магнитного поля. В левом верхнем углу первого ряда показана одиночная спектральная линия (синглет) в отсутствие магнитного поля, а под ней — ее расщепление в лоренцевский триплет в магнитном поле. Справа сверху сфотографирован желтый дублет натрия, под ним — расщепление в слабом магнитном поле. Этот случай был рассчитан выше в пункте 4. Наконец, в нижней части рисунка приведен триплет цинка, а под линиями этого триплета — их расщепление в слабом магнитном поле.

8. Сформулируем теперь *количественно*, какие поля должны считаться *слабыми*, а какие *сильными*. Пусть $\Delta\omega$ означает ширину рассматриваемого мультиплета. Тогда поле будет слабым,

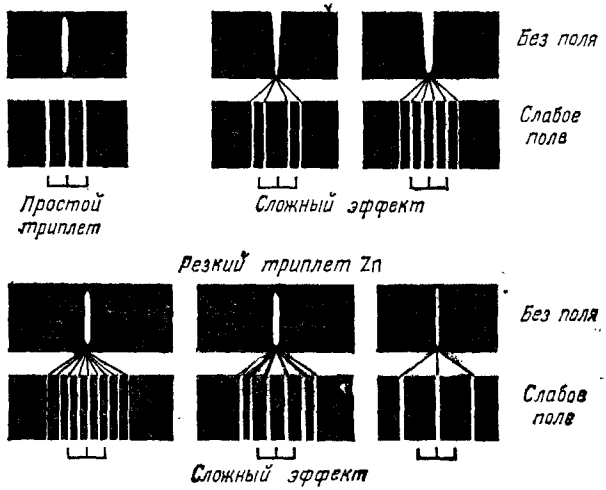


Рис. 74

если $\Omega \ll \Delta\omega$, и сильным в противоположном случае. Если перейти к длинам волн, то $\Delta\omega = |2\pi c\Delta(1/\lambda)| = 2\pi c\Delta\lambda/\lambda^2$. Подставляя значение $\Omega = eB/2\mu c$, найдем, что в случае слабых полей

$$B \ll 4\pi\mu c^2\Delta\lambda/e\lambda^2. \qquad (41.12)$$

Например, в случае резонансной желтой линии натрия $\lambda = 590$ нм, $\Delta\lambda = 0{,}6$ нм, и формула (41.12) дает для слабых полей $B \ll 3{,}7\cdot 10^5$ Гс. Понятно поэтому, почему рассматриваемая линия в полях порядка 10^4 Гс дает сложный эффект. Для линии L_α лаймановской серии водорода $\lambda = 121{,}6$ нм, $\Delta\lambda = 5{,}3\cdot 10^{-4}$ нм слабыми являются поля $B \ll 8000$ Гс. В случае линии H_α серии Бальмера $\lambda = 656$ нм, $\Delta\lambda = 0{,}0227$ нм (см. задачу к предыдущему параграфу) $B \ll 1{,}1\cdot 10^4$ Гс.

Из этих данных видно, насколько неудачны были названия «нормальный» и «аномальный», которыми долго пользовались для обозначения соответственно простого и сложного эффектов Зеемана. Подавляюще часто встречается сложный эффект, а потому именно его следовало бы считать нормальным, а не аномальным.

ЗАДАЧИ

1. На сколько компонент расщепится в слабом магнитном поле линия щелочного металла с сериальным символом $^2D_{5/2}{}^2F_{7/2}$? Сколько из них будет π- и сколько σ-компонент?

Ответ. На 18. Из них шесть π-компонент и двенадцать σ-компонент.

2. С помощью интерферометра Фабри — Перо наблюдается зеемановское расщепление коротковолновой компоненты D-линии натрия в магнитном поле $B = 5000$ Гс. Каково должно быть расстояние d между зеркальными плоскостями интерферометра, чтобы он был пригоден для исследования расщепления рассматриваемой линии?

Решение. Как показано в тексте (см. рис. 73), рассматриваемая линия расщепляется в магнитном поле на шесть равноотстоящих компонент, расстояние между которыми составляет $\Delta_1\omega = {}^2/_3\Omega$, а между крайними $\Delta_2\omega = {}^{10}/_3\Omega$. Спектральный прибор для исследования расщепления должен не только разрешать расщепленные линии, но и не должен давать перекрытия порядков. Значит, область дисперсии прибора должна быть не меньше $\Delta_2\omega$. Но область дисперсии $\Delta\omega$ в частотах дается соотношением $\Delta\omega = \omega/m$, где $m = 2d/\lambda = \omega d/\pi c$ — порядок спектра. Таким образом, должно быть

$$\omega/m \geqslant \Delta_2\omega,$$

т. е.

$$m \leqslant \omega/\Delta_2\omega. \tag{41.13}$$

В результате находим

$$d \leqslant \frac{3}{5}\,\frac{\pi\mu c^2}{eB} = 0{,}64 \text{ см}.$$

Разрешающая способность прибора дается выражением $N_{эф}m$, где $N_{эф}$ — эффективное число интерферирующих пучков. Для разрешения необходимо

$$N_{эф}m \geqslant \omega/\Delta_1\omega, \text{ т. е. } N_{эф}m \geqslant 5\omega/\Delta_2\omega.$$

В сочетании с (41.13) это дает $N \geqslant 5$.

§ 42. Магнитный резонанс

1. В магнитном поле каждый уровень энергии атома расщепляется на $2J + 1$ подуровней. Подуровни одного и того же уровня отличаются квантовыми числами m_J, определяющими проекции вектора $\boldsymbol{J}$ на направление магнитного поля. Расщепление спектральных линий, наблюдаемое в эффекте Зеемана, возникает в результате квантовых переходов между подуровнями различных расщепившихся уровней. Спонтанные переходы между подуровнями одного и того же исходного уровня маловероятны: их вероятность пропорциональна кубу расстояния между подуровнями. Кроме того, в случае одного валентного электрона такие переходы запрещены правилом отбора $\Delta L \neq 0$.

Но правила отбора относятся к радиационным переходам *изолированных атомов*. Вынужденные переходы, т. е. переходы под действием внешних силовых полей, могут происходить и тогда, когда эти правила не выполняются. Точно так же могут существенно увеличиться и вероятности соответствующих квантовых переходов, если атом поместить в надлежащее внешнее силовое поле. Именно это происходит с квантовыми переходами между подуровнями одного и того же уровня, расщепившегося в постоянном магнитном поле $\boldsymbol{B}$. Они начинают осуществляться с заметными скоростями, если на поле $\boldsymbol{B}$ наложить поперечное слабое переменное магнитное поле. Цикл явлений и методов

исследования, связанный с вынужденными переходами такого рода (по причинам, которые выяснятся в ходе изложения), называется *магнитным резонансом.*

2. Строго последовательное квантовомеханическое рассмотрение магнитного резонанса в общем курсе физики провести невозможно. Оно требует исследования вопроса о вероятностях вынужденных переходов атомных систем из одного состояния в другое. Однако для понимания сущности явления целесообразно воспользоваться простыми классическими соображениями. Это тем более оправдано, что явление магнитного резонанса было предсказано и понято именно на таком классическом пути. Результаты этого предсказания оказались в согласии с опытом, и классическими моделями пользуются и поныне, чтобы составить наглядную картину явления. Последовательное квантовомеханическое истолкование появилось несколько позже.

Итак, допустим, что частица с моментом количества движения $\boldsymbol{J}$ и магнитным моментом $\mathfrak{m}$ помещена в однородное постоянное магнитное поле $\boldsymbol{B}$. Пусть эти моменты связаны соотношением $\mathfrak{m} = g\boldsymbol{J}$, где g — *гиромагнитное отношение.* При этом предполагается, что за единицу $\boldsymbol{J}$ принимается постоянная Планка $\hbar$, а за единицу магнитного момента — магнетон Бора $e\hbar/(2\mu_e c) = 9{,}274 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс или ядерный магнетон $e\hbar/(2\mu_p c) = 5{,}050 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс, в зависимости от того, обусловлен ли магнитный момент частицы электронами или атомными ядрами. Здесь μ_e и μ_p — массы электрона и протона соответственно. Поэтому ядерный магнетон в 1836 раз меньше электронного магнетона Бора. Если же гиромагнитное отношение выражать в абсолютных единицах, то его мы будем обозначать через $g_{\text{абс}}$ и писать $\mathfrak{m} = g_{\text{абс}}\boldsymbol{J}$. Таким образом, величина g безразмерная, тогда как $g_{\text{абс}}$ имеет размерность величины $e/\mu c$. Например, для спина электрона $g_{\text{абс}} = e/\mu_e c$, тогда как $g = 2$. Спины ядер по порядку величины такие же, как и у атомов, и выражаются целыми или полуцелыми числами, тогда как ядерные магнитные моменты в тысячи раз меньше электронных. Для частиц разного рода величина g может быть различной, но это обстоятельство сейчас не имеет значения.

На частицу в магнитном поле действует вращающий момент $[\mathfrak{m}\boldsymbol{B}]$, так что

$$\dot{\boldsymbol{J}} = [\mathfrak{m}\boldsymbol{B}] = g_{\text{абс}}[\boldsymbol{J}\boldsymbol{B}].$$

Это — *уравнение волчка.* В установившемся состоянии момент $\boldsymbol{J}$, а с ним и момент $\mathfrak{m}$ будут совершать вынужденную регулярную прецессию (рис. 75) с угловой скоростью

$$\boldsymbol{\Omega} = -g_{\text{абс}}\boldsymbol{B}. \tag{42.1}$$

Наложим теперь на поле $\boldsymbol{B}$ перпендикулярное к нему слабое магнитное поле $\boldsymbol{B}'$, вращающееся вокруг $\boldsymbol{B}$. Тогда прецессирую-

щая частица подвергнется действию дополнительного переменного момента сил $[\mathfrak{m}\boldsymbol{B}']$. Этот момент, в зависимости от его направления, будет менять угол между векторами $\boldsymbol{J}$ и $\boldsymbol{B}$. Если скорость прецессии Ω и угловая скорость вращения Ω' поля $\boldsymbol{B}'$ значительно отличаются друг от друга, то фазы этих двух вращений будут непрерывно расходиться, а вращающий момент $[\mathfrak{m}\boldsymbol{B}']$ будет испытывать малые периодические изменения, быстро меняющиеся по величине и направлению. Такие изменения вызовут только малые изменения угла наклона между $\boldsymbol{J}$ и $\boldsymbol{B}$, периодически и быстро меняющиеся во времени. Они будут либо немного приближать по направлению вектор $\boldsymbol{J}$ к вектору $\boldsymbol{B}$, либо немного удалять, так что в среднем направление вектора $\boldsymbol{J}$ останется неизменным.

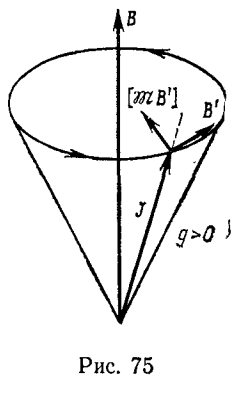


Рис. 75

Совсем иная картина будет наблюдаться, когда Ω' совпадает с Ω. В этом случае и возникает магнитный резонанс. Он состоит в том, что дополнительный момент сил действует все время в одну и ту же сторону, устанавливая вектор $\boldsymbol{J}$ либо параллельно, либо антипараллельно постоянному магнитному полю $\boldsymbol{B}$. При этом длина вектора $\boldsymbol{J}$ меняться не будет, но будет меняться его проекция J_z на направление поля $\boldsymbol{B}$.

3. Результат квантового рассмотрения отличается от классического только в том отношении, что в квантовом случае проекция J_z квантуется, и по этой причине ее изменения во времени происходят скачкообразно, тогда как в классическом случае они совершаются непрерывно. Классическое рассмотрение приводит к заключению, что резонанс должен наблюдаться только на одной частоте Ω. Если воспользоваться принципом соответствия, то это приводит к правилу отбора $\Delta m_J = \pm 1$, которое должно соблюдаться при квантовых переходах между подуровнями расщепившегося зеемановского уровня. Это означает, что разрешенными являются только переходы между соседними подуровнями. Действительно, расстояние между подуровнями составляет $\Delta\mathscr{E} = gB\,\Delta m_J\hbar$, так что частота перехода будет $\omega = \Delta\mathscr{E}/\hbar = gB\,\Delta m_J$, что совпадает с $\pm\Omega$ при условии $\Delta m_J = \pm 1$. Разумеется, это правило является также следствием сохранения момента импульса, так как вынужденный переход между подуровнями можно рассматривать как взаимодействие атомной системы с фотоном частоты Ω (см. § 39).

4. Для наблюдения магнитного резонанса удобнее пользоваться не вращающимся полем $\boldsymbol{B}'$, а полем, синусоидально колеблющимся в одном и том же направлении перпендикулярно к основному полю $\boldsymbol{B}$. Принципиально это ничего не меняет, так

как такое поле $\boldsymbol{B}'$ можно представить в виде суммы двух полей одинаковой напряженности, вращающихся с одной и той же угловой скоростью Ω, но в противоположных направлениях. Из них поле, вращающееся против прецессии частицы, как выяснено выше, оказывает на нее быстро осциллирующее воздействие, не играющее роли в рассматриваемом явлении. Существенно только поле, меняющее угол между $\boldsymbol{J}$ и $\boldsymbol{B}$ все время в одну и ту же сторону, т. е. поле, вращающееся в том же направлении, что и прецессирующий вектор $\boldsymbol{J}$. Круговая частота Ω, необходимая для получения магнитного резонанса, определяется формулой (42.1). При переходе к длинам волн из нее получаем

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\Omega} = \frac{2\pi c}{|g_{\text{абс}}|B}. \tag{42.2}$$

Если магнитный и механический моменты частицы обусловлены электронами электронной оболочки атома, то магнитный резонанс называют *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР); если же атомными ядрами, то его называют *ядерным магнитным резонансом* (ЯМР). Различают также *ферромагнитный*, *антиферромагнитный*, *ферримагнитный* и *диамагнитный* (*циклотронный*) резонансы, о которых будет сказано в пункте 10. Магнитный резонанс широко применяется для определения магнитных моментов атомов и атомных ядер, для изучения строения молекул и кристаллов и т. д.

Для электронов спин равен 1/2, так что $g_{\text{абс}} = e/\mu c$. При напряженности магнитного поля $B \approx 3 \cdot 10^3$ Гс формула (42.2) в этом случае дает

$$\lambda = 2\pi\mu c^2/eB \approx 3{,}5 \text{ см}.$$

Соответствующая частота

$$\nu = c/\lambda \approx 10^4 \text{ МГц}.$$

Это частоты микроволнового диапазона ($\nu > 300$ МГц, $\lambda < 1$ м), называемые также СВЧ. Ядерный магнитный резонанс при тех же магнитных полях должен наблюдаться на волнах в тысячи раз более длинных, частоты которых порядка нескольких мегагерц.

5. Исторически сначала наблюдался ядерный магнитный резонанс с нейтральными атомными молекулярными пучками по методу, разработанному Раби (р. 1898) в 1938 г. Механический и магнитный моменты электронных оболочек атомов или молекул, из которых состоит пучок, должны быть скомпенсированы, так что оба момента являются чисто ядерными. В методе Раби атомы или молекулы пучка, пройдя через щель (рис. 76), сначала попадают в неоднородное поле магнита A с градиентом, направленным перпендикулярно к щели, например вниз. За магнитом A расположен магнит C, создающий сильное однород-

ное постоянное поле $\boldsymbol{B}$, в котором расположена щель S. Затем идет магнит B, вполне аналогичный магниту A, но создающий неоднородное поле с градиентом, направленным противоположно градиенту поля магнита A, т. е. в нашем случае вверх. Магниты A и B, создающие неоднородные поля, конструируются аналогично тому, как это делается в опытах Штерна и Герлаха (см. § 36).

Если бы магнитов A и B не было, то пучок частиц, направленный вдоль оси прибора, прошел бы через щель S и попал на детектор D. Но в неоднородных полях, благодаря наличию у частиц пучка магнитных моментов, на них действуют поперечные силы $F = \mathfrak{m}_z(dB/dz)$, направленные либо по, либо противоположно градиенту магнитного поля в зависимости от знака проекции $\mathfrak{m}_z$ на направление поля. Такие силы искривляют траектории частиц. Источник создает частицы различных скоростей и направлений. Из них представляют интерес только частицы, проходящие через щель S. Сила F, действующая на частицу при ее движении по траектории, не меняется, так как при этом проекция $\mathfrak{m}_z$ остается постоянной. Поэтому в первом приближении траектории интересующих нас частиц в поле магнита A можно считать окружностями, радиус R которых определяется уравнением $v^2/R = f$, где f — нормальная сила, действующая на единицу массы частицы в неоднородном поле магнита A. Все частицы таких направлений, не задержанные краями диафрагм, пройдут через щель S.

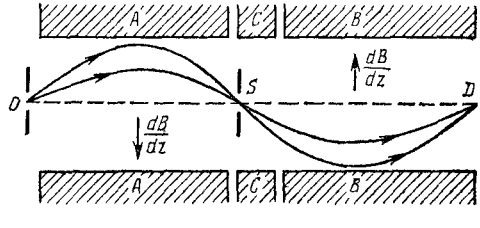


Рис. 76

В поле магнита B, поскольку проекции $\mathfrak{m}_z$ остаются прежними, траектории частиц будут такими же окружностями, но изогнутыми в противоположную сторону. При надлежащем поле магнита B отклонения частиц, вызванные магнитом A, компенсируются магнитом B, и частицы попадут на детектор D. Две траектории такого типа изображены на рис. 76. В этом случае детектор D зарегистрирует максимум тока частиц.

До сих пор предполагалось, что все магнитные поля постоянны. Наложим теперь на сильное постоянное поле $\boldsymbol{B}$ магнита C поперечное к нему слабое радиочастотное магнитное поле $\boldsymbol{B}'$, гармонически меняющееся во времени с частотой ω. Такое поле будет вызывать вынужденные квантовые переходы частиц, в результате которых проекции $\mathfrak{m}_z$ некоторых частиц будут изменяться, а с ними изменятся и силы, действующие на частицы в неоднородном поле магнита B. В пространстве, занятом полем

магнита B, частицы будут сходить со своих прежних траекторий и перестанут попадать в детектор D.

Допустим сначала, что $\omega < \Omega$. Тогда с возрастанием ω интенсивность N пучка частиц, попадающих в детектор D, будет убывать. При $\omega = \Omega$ наступает резонанс между колебаниями поля $\boldsymbol{B}'$ и ларморовской прецессией частицы вокруг сильного постоянного поля $\boldsymbol{B}$. Тогда интенсивность N пучка попадающих на детектор частиц обращается в минимум. При переходе через резонансную частоту Ω с возрастанием ω будет возрастать и указанная интенсивность. Из формулы (42.1) следует, что резонанс наступает при

$$\omega = |g_{\text{абс}}| B = g\frac{eB}{2\mu c}, \tag{42.3}$$

или

$$\nu = g\frac{eB}{4\pi\mu c}, \tag{42.4}$$

где под μ следует понимать массу протона (в случае ЯМР) или массу электрона (в случае ЭПР). Определив в минимуме частоту ν и напряженность поля $\boldsymbol{B}$, можно по формуле (42.4) вычислить и гиромагнитное отношение g для атомных ядер. Относительная точность таких измерений достигает 0,001 %. Зная спин ядра, можно найти и его магнитный момент $\mathfrak{m}$. (К этому вопросу мы вернемся в части 2.)

На опыте частоту радиочастотного магнитного поля $\boldsymbol{B}'$ удобнее поддерживать постоянной, а напряженность сильного поля $\boldsymbol{B}$ плавно изменять в ту и другую сторону около некоторого среднего значения. С этой целью поле магнита C модулируют с низкой частотой (50 Гц) с помощью модулирующих катушек, питаемых от сети городского тока. Об остроте получающегося резонансного минимума можно судить по экспериментальной кривой рис. 77, полученной для ядер ^{7}Li (пучок состоял из молекул с компенсированными электронными спинами). По горизонтальной оси отложена напряженность «постоянного» поля B в Гс, по оси ординат — относительная интенсивность N пучка частиц, регистрируемых детектором D. Частота радиочастотного поля, на которой получался резонансный минимум, равна $\nu = 5{,}585$ МГц.

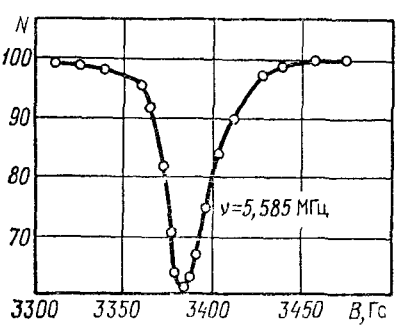


Рис. 77

6. Одним из важнейших применений магнитного резонанса с использованием атомных пучков является измерение магнитного момента электрона $\mathfrak{m}_{\text{эл}}$. Оказалось, что эта величина не

совсем совпадает с магнетоном Бора. Если магнитный момент электрона представить в виде $\mathfrak{m}_{эл} = {}^1/_2 g \mathfrak{m}_Б$, то фактор $g/2$ не точно равен 1, как этого требует теория Дирака. Измерения с пучками атомов водорода в основном состоянии привели к результату

$$ {}^1/_2 g_{эксп} = 1{,}0011596524 \pm 20 \cdot 10^{-11}. $$

Этот результат находится в хорошем согласии с теоретическим значением

$$ {}^1/_2 g_{теор} = 1{,}0011596522091 \pm 31 \cdot 10^{-11}. $$

Таким образом, по квантовой электродинамике магнитный момент электрона

$$ \mathfrak{m}_{эл} = (1{,}0011596522091 \pm 31 \cdot 10^{-11})\, \mathfrak{m}_Б. $$

Эта величина называется *аномальным магнитным моментом* электрона.

Метод молекулярных пучков применим только к *нейтральным* частицам, что сужает область его применимости. Действительно, на частицу с зарядом e, движущуюся со скоростью $\boldsymbol{v}$, действовала бы сила Лоренца $(e/c)\,[\boldsymbol{vB}]$, которая вызвала бы сильное боковое смещение ее, и притом различное для частиц различных скоростей.

Метод магнитного резонанса с использованием нейтральных молекулярных пучков отличается большой точностью. Важное достоинство этого метода состоит в том, что в нем воздействию радиочастотного поля подвергаются *свободные* частицы. Однако в экспериментальном отношении метод очень труден и требует, в частности, специальной вакуумной техники. Поэтому молекулярные пучки применяются сравнительно редко.

7. Широкое распространение получил не менее точный, но более простой в экспериментальном отношении метод магнитного резонанса, в котором используются *макроскопические количества* вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии. Атомы, молекулы или ионы такого вещества должны обладать магнитными моментами — электронными или ядерными. При помещении исследуемого образца в сильное постоянное магнитное поле $\boldsymbol{B}$ в результате междуатомных столкновений спустя короткое время устанавливается состояние равновесия, в котором образец оказывается намагниченным. Это — *электронный* или *ядерный парамагнетизм*, а потому метод и получил название ЭПР или ЯМР.

Частица, магнитный момент которой ориентирован по полю, обладает меньшей энергией, чем такая же частица с магнитным моментом, ориентированным против поля. По формуле Больцмана в состоянии равновесия число первых частиц будет больше, чем вторых. Иными словами, нижние подуровни

зеемановского расщепления окажутся заселенными больше, чем верхние.

Оценим разность заселенностей подуровней при комнатной температуре $T = 293$ К в предположении, что магнитный момент частицы равен одному магнетону Бора, $\mathfrak{m} = 9{,}27 \times 10^{-21}$ эрг/Гс, а $B = 5 \cdot 10^3$ Гс. Если n_2 — число частиц на верхнем подуровне $\mathscr{E}_2$, а n_1 — на нижнем подуровне $\mathscr{E}_1$, то по формуле Больцмана

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1}{kT} = 1 + \frac{2\mathfrak{m}B}{kT},$$

так что

$$\frac{n_1 - n_2}{n} = \frac{2\mathfrak{m}B}{kT} = 2{,}3 \cdot 10^{-3}.$$

Значит, разность заселенностей двух соседних подуровней составляет всего около 0,2 % от заселенности одного из этих подуровней.

Несмотря на столь ничтожную величину этой разности, она может проявиться макроскопически, поскольку число частиц на каждом подуровне весьма велико. При вынужденном переходе частицы с верхнего подуровня на нижний испускается квант энергии, соответствующий разности энергий этих подуровней. При переходах с нижнего уровня на верхний расходуется энергия радиочастотного поля. Спонтанные переходы с излучением энергии из-за их относительной редкости могут не приниматься во внимание. В результате поглощение энергии будет превалировать над излучением, несмотря на то, что вероятности прямых и обратных переходов одинаковы (см. т. IV, § 119). Такой разностный эффект достигнет максимума при совпадении частоты радиочастотного поля с ларморовской частотой прецессирующей частицы, т. е. при резонансе. В максимуме поглощения энергии радиочастотного поля вблизи ларморовской частоты и проявится магнитный резонанс.

В результате преобладающих переходов частиц с нижних уровней на верхние энергии подуровней начнут выравниваться. Этому препятствуют релаксационные процессы, стремящиеся восстановить первоначальное равновесное состояние. Поэтому, чтобы магнитный резонанс был выражен достаточно резко, необходимо, чтобы период радиочастотных колебаний был мал по сравнению с временем релаксации, в течение которого восстанавливается равновесное состояние.

8. Электронный парамагнитный резонанс был открыт Е. К. Завойским (1907—1976) в 1944 г. Его первые наблюдения были произведены на солях группы железа. В дальнейшем круг изучаемых веществ значительно расширился. Завойский производил свои исследования с радиоволнами дециметрового диапазона, а потому в соответствии с формулой (42.2) пользовался

магнитными полями $\boldsymbol{B}$ небольшой напряженности. В связи с развитием техники ультракоротких волн позднее в методе ЭПР стали применять радиоволны сантиметрового диапазона.

В современных радиоспектроскопах частоту радиосигнала поддерживают постоянной, а магнитное поле $\boldsymbol{B}$ модулируют низкой частотой (50 Гц). Схема радиоспектроскопа показана на рис. 78. Электромагнит NS питается постоянным током и создает сильное постоянное магнитное поле. Это поле модулируется катушками KK, питаемыми переменным током с частотой 50 Гц. Исследуемый образец A объемом в несколько мм^3 помещают в объемный резонатор R, настроенный на длину волны $\lambda \sim$ ~ 3 см. Электромагнитные волны такой длины генерируются отражательным клистроном и подводятся к резонатору R через волновод F. После частичного поглощения в образце A они, также через волновод, поступают к кристаллическому кремний-вольфрамовому детектору D, где детектируются и могут быть усилены. Парамагнитное поглощение может быть обнаружено, если детектор соединить с чувствительным гальванометром. Еще бóльшая чувствительность достигается, если сигнал от детектора, усиленный усилителем Y, развернуть на экране осциллографа (не указанного на рис. 78). Сигнал подается на вертикально отклоняющие пластины осциллографа. Горизонтальное отклонение фиксирует мгновенное значение магнитного поля $\boldsymbol{B}$. Это отклонение должно быть сфазировано с модуляцией магнитного поля $\boldsymbol{B}$. На экране осциллографа получается кривая парамагнитного поглощения вещества, аналогичная кривой рис. 77. Современные радиоспектроскопы при нормальной температуре позволяют обнаруживать ЭПР в образцах, содержащих до 10^{11}—10^{12} парамагнитных частиц.

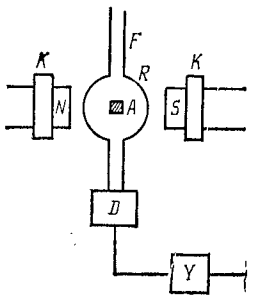


Рис. 78

9. Ядерный магнитный резонанс с поглощением коротких радиоволн макроскопическими количествами вещества впервые наблюдали в конце 1945 г. Парселл (р. 1912), Торри и Паунд (р. 1919) и независимо от них Блох (р. 1905), Хансен (1909—1949) и Пакард. Хотя в принципиальном отношении ядерный магнитный резонанс и не отличается от электронного, для его экспериментального исследования из-за большого различия в длинах волн высокочастотного электромагнитного поля требуется несколько изменить метод исследования. Идея одной из возможных экспериментальных схем понятна из схематического рис. 79. Главная особенность состоит в том, что исследуемый образец A помещается в катушку, последовательно соединенную с катушкой колебательного контура генератора высокой частоты. Электромагнит NS, питаемый постоянным током, создает

сильное постоянное магнитное поле. Для создания перпендикулярного модулирующего магнитного поля применяется дополнительная катушка K, питаемая переменным током с частотой 50 Гц. При наступлении резонанса увеличивается поглощение высокочастотного электромагнитного поля. Это проявляется в уменьшении добротности колебательного контура генератора и даже в срыве генерации. Высокочастотный сигнал, появляющийся во внешней цепи, индуктивно связанной с колебательным контуром генератора, детектируется и усиливается усилителем Y. Затем получается его развертка, совершенно так же, как при исследовании ЭПР.

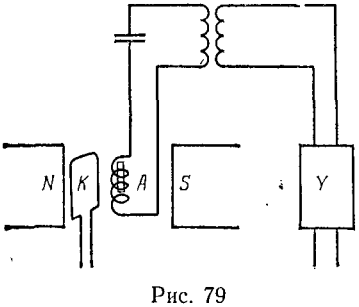


Рис. 79

10. В заключение заметим, что, помимо электронного и ядерного парамагнитных резонансов, различают также *ферромагнитный резонанс*, связанный с изменением ориентации электронных магнитных моментов внутри доменов или между доменами ферромагнетика, а также *антиферромагнитный резонанс*, связанный с изменением ориентации спиновых магнитных моментов в антиферромагнетике. Частным случаем последнего резонанса является *ферримагнитный резонанс* — резонанс, происходящий в ферримагнетиках, т. е. антиферромагнетиках с неполностью компенсированными противоположно направленными магнитными моментами спинов решетки, а потому обладающими ферромагнитными свойствами. Ограничимся еще упоминанием, что к магнитному резонансу иногда формально причисляют *диамагнитный* (*циклотронный*) *резонанс*, имеющий, однако, совершенно иную физическую природу.

§ 43. Эффект Штарка

1. Явление Штарка (1874—1957) состоит в том, что при наложении электрического поля энергетические уровни атомов, молекул и кристаллов смещаются и расщепляются на подуровни. Это проявляется в расщеплении и смещении спектральных линий в спектрах испускания и поглощения указанных тел. Об этом явлении уже кратко говорилось в т. IV, § 93. Там указывалось, какие экспериментальные трудности возникают при наблюдении явления и как Штарку удалось их преодолеть. Штарк открыл явление, названное его именем, а затем подробно исследовал его на спектральных линиях серии Бальмера водорода. Впоследствии явление Штарка было обнаружено и на других атомах.

Уже с самого начала было выяснено, что классическая теория не в состоянии объяснить явление Штарка. Теория явления Штарка, основанная на полуклассической теории Бора, была независимо построена К. Шварцшильдом (1874—1916) и П. С. Эпштейном (1886—1966) в 1916 г. Их основные результаты были подтверждены в последовательно квантовомеханической теории,

развитой Шредингером в 1926 г. В обеих теориях используются вычислительные методы теории возмущений, развитые в небесной механике Лагранжем (1736—1813), Лапласом (1749—1827) и др., а затем модернизированные применительно к задачам квантовой механики. Вычисления довольно сложны и не могут быть здесь воспроизведены. Можно ограничиться только некоторыми качественными соображениями и окончательными результатами. При этом мы ограничимся штарк-эффектом только на атомах, а электрическое поле $\boldsymbol{E}$ будем предполагать однородным.

2. Уже из простых классических соображений легко понять, какую следует ожидать поляризацию компонент, на которые расщепляются спектральные линии при помещении источника света во внешнее электрическое поле $\boldsymbol{E}$. В электрическом поле частота колебаний элементарного источника света (электрона) зависит от того, совершаются ли колебания вдоль поля $\boldsymbol{E}$ или перпендикулярно к нему. Во всех случаях в наблюдаемом свете ввиду его поперечности возможны только колебания, перпендикулярные к линии наблюдения. Если линия наблюдения сама перпендикулярна к полю $\boldsymbol{E}$, то колебания, удовлетворяющие этому условию, могут происходить как по полю $\boldsymbol{E}$, так и перпендикулярно к нему. Они, вообще говоря, происходят с различными частотами, а потому в наблюдаемом спектре все линии окажутся поляризованными линейно: часть линий будет поляризована вдоль поля $\boldsymbol{E}$ (π-компоненты), а остальная часть перпендикулярно к нему (σ-компоненты).

Если же линия наблюдения направлена вдоль поля $\boldsymbol{E}$, то все колебания, сопровождающиеся излучением света, направлены только перпендикулярно к $\boldsymbol{E}$. Поэтому в наблюдаемом спектре могут появиться только σ-компоненты. Все они будут неполяризованы, поскольку сила, действующая со стороны электрического поля $\boldsymbol{E}$ на колеблющийся электрон, не зависит от величины и направления скорости движения последнего. В этом существенное отличие электрического поля от магнитного. Сила, действующая на электрон со стороны магнитного поля, пропорциональна его скорости $\boldsymbol{v}$ и меняет свое направление на противоположное с изменением на противоположное направления скорости $\boldsymbol{v}$. Поэтому-то она и изменяет угловые скорости круговых вращений электрона, на которые можно разложить его колебательное движение. Это изменение зависит от направления вращения электрона, с чем и связан продольный эффект Зеемана. В случае электрического поля подобного изменения нет, а потому компоненты штарковского расщепления при продольном наблюдении оказываются *неполяризованными*. При наблюдении же под углом к полю $\boldsymbol{E}$ эти компоненты окажутся поляризованными *частично*.

3. Явление Штарка выглядит по-разному в зависимости от того, имеется у атома (в отсутствие электрического поля $\boldsymbol{E}$) дипольный электрический момент $\boldsymbol{p}$ или не имеется. В первом случае при наложении электрического поля $\boldsymbol{E}$, если ограничиться линейными по полю членами, атом получает дополнительную энергию $(-\boldsymbol{pE})$, пропорциональную первой степени электрического поля. Смещение и расщепление спектральных линий получатся также пропорциональными первой степени электрического поля. Такой эффект и был обнаружен Штарком.

Во втором случае у атома нет собственного электрического момента. В электрическом поле возбуждается лишь *индуцированный дипольный момент* $\boldsymbol{p} = \beta \boldsymbol{E}$, где β — поляризуемость атома, которая может быть вычислена методами квантовой механики. При увеличении электрического поля от 0 до $\boldsymbol{E}$ дипольный момент атома также увеличивается от 0 до $\boldsymbol{p}$. При этом над атомом совершается работа $(\boldsymbol{pE})/2 = \beta E^2/2$, которая идет на приращение потенциальной энергии атома в электрическом поле. (Коэффициент 1/2 появляется по той же причине, что и в аналогичном случае при вычислении потенциальной энергии упруго деформированного тела, подчиняющегося закону Гука.) Смещение и расщепление спектральных линий окажутся пропорциональными E^2. Эффект Штарка в этом случае называется *квадратичным*. Он, разумеется, много меньше линейного эффекта, почему и был обнаружен позднее.

Конечно, атом с собственным дипольным моментом в электрическом поле получает и добавочный дипольный момент. В первом приближении этот добавочный момент можно считать пропорциональным полю. Тогда получится наложение *линейного* и *квадратичного* эффектов Штарка. Картина расщепления уровней окажется несимметричной: все подуровни будут смещены в сторону более низких энергий, и тем сильнее, чем выше они расположены. Сами линии окажутся смещенными в красную сторону спектра. Это смещение невелико. Например, для одной из штарковских компонент линии H_α оно составляет примерно 1 см$^{-1}$, тогда как расстояние между крайними штарковскими компонентами этой линии составляет 200 см$^{-1}$ [1]).

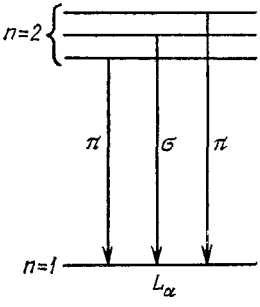


Рис. 80

В полях, не превышающих 10^5 В/см, квадратичным эффектом Штарка в водороде можно полностью пренебречь. Квадратичный член $\sim E^2$ в водороде начинает сказываться только при более сильных полях. В полях, превышающих примерно $4\cdot10^5$ В/см, проявляется и член третьей степени $\sim E^3$, который также вычислен наряду с членом $\sim E^2$. С учетом этих членов теория хорошо согласуется с опытом в самых сильных электрических полях, вплоть до полей порядка 10^6 В/см, которых удалось достигнуть в настоящее время.

4. Причина, по которой в водороде, его изотопах (дейтерий и тритий) и водородоподобных ионах эффект Штарка *линейный*, состоит в том, что в этих случаях электрическое поле ядра, в котором движется электрон, *кулоново*. В кулоновом же поле энергетические уровни электрона вырождены по l. Все состояния одноэлектронного атома с одним и тем же значением главного квантового числа n, отличающиеся значением l, в этом случае обладают *одной и той же энергией*. При этом состояния, суперпозицией которых получается

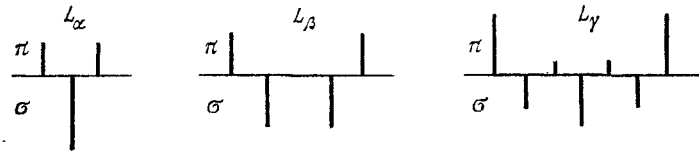


Рис. 81

любое состояние с заданным n, уже *в отсутствие внешнего электрического поля* обладают *собственными дипольными электрическими моментами*. При наложении внешнего электрического поля вырождение (частично) снимается, и энергетические уровни, соответствующие различным состояниям, испытывают разные смещения. Но все эти смещения и связанное с ними расщепление спектральных линий пропорциональны полю E, почему эффект Штарка и получается *линейным*.

В случае более сложных атомов и ионов с одним валентным электроном атом может рассматриваться также как одноэлектроная система. Однако в этом случае поле ядра, в котором движется электрон, искажено внутренними электронными оболочками, а потому уже не является кулоновым. В таком поле вырождения по l нет. Более подробное исследование показывает, что в каждом из состояний, характеризуемых квантовыми числами n и l, средний собственный электрический момент атома равен нулю Поэтому при наложении поля расщепление уровней начинается с членов, квадратичных по полю E. Эффект Штарка оказывается *квадратичным*.

[1]) Как видно из формулы $1/\lambda = \nu/c$, 1 см$^{-1} = c$ Гц $= 3\cdot10^{10}$ Гц $= 3\cdot10^4$ МГц.

5. Обращаемся к рассмотрению эффекта Штарка в водороде. При этом не будем учитывать спин электрона, т. е. будем пренебрегать спин-орбитальным взаимодействием. В этом приближении задача сводится к решению уравнения Шредингера с учетом потенциальной энергии атома во внешнем электрическом поле. В этом случае задача обладает *цилиндрической симметрией*, причем ось симметрии направлена параллельно электрическому полю. Сферические координаты r, ϑ, φ хорошо приспособлены для решения задач в полях, обладающих сферической симметрией, но неудобны в случае цилиндрической симметрии. В этом случае более удобны так называемые *параболические координаты*, обладающие нужной симметрией. Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к результату, что в постоянном электрическом поле энергетический уровень с главным квантовым числом n распадается на $2n-1$ подуровней. Переходы между этими подуровнями, подчиняющиеся правилам отбора, и определяют компоненты, на которые расщепляются спектральные линии водорода при наложении электрического поля.

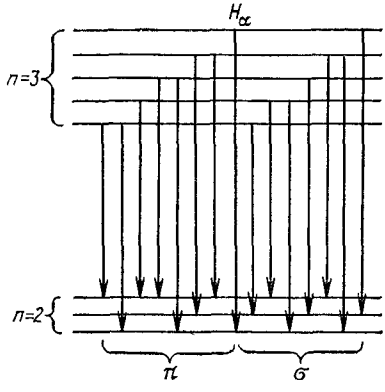


Рис. 82

При наличии внешнего электрического поля закон сохранения момента количества движения, вообще говоря, не имеет места. Однако в постоянном однородном электрическом поле должна сохраняться *проекция момента количества движения* на направление электрического поля. Поэтому в этом случае сохраняют силу и правила отбора по магнитному квантовому числу m_l, определяющему указанную проекцию (спин s, как сказано выше, не учитывается). При $\Delta m_l = 0$ возникает π-компонента, а при $\Delta m_l = \pm 1$ σ-компоненты. Эти правила отбора и определяют возможные переходы.

Простейшей является картина расщепления водородных линий серии Лаймана. Линии этой серии получаются при переходах с вышележащих уровней на уровень $n = 1$, который не расщепляется ($2n - 1 = 1$). Уровень $n = 2$ расщепляется на $2n - 1 = 3$ подуровня. Переходы с этих подуровней на уровень $n = 1$ дают три компоненты, на которые расщепляется линия L_α водорода. Эти переходы изображены на рис. 80. Уровни $n = 3$ и $n = 4$ расщепляются соответственно на $2n - 1 = 5$ и $2n - 1 = 7$ подуровней. При переходах с них на уровень $n = 1$ возникают компоненты, на которые расщепляются линии L_β и L_γ. Картина расщепления представлена на схематическом рис. 81. Здесь π-компоненты изображены жирными линиями, отложенными вверх, а σ-компоненты — такими же линиями, отложенными вниз. Длины этих линий показывают относительные интенсивности спектральных компонент, возникающих при наложении электрического поля. Заметим, что в случае L_β центральная компонента отсутствует, так что линия L_β расщепляется на 4 компоненты. Линия L_γ расщепляется на 7 компонент, из которых четыре являются π-, а три σ-компонентами. Приведенные теоретические результаты подтверждаются опытами, которые, разумеется, должны выполняться с вакуумной спектральной аппаратурой (ультрафиолет!).

Несколько сложнее расщепляются спектральные линии серии Бальмера водорода. В этом случае переходы совершаются на три подуровня расщепившегося уровня $n = 2$. Ближайший уровень $n = 3$ расщепляется на 5 подуровней. В результате бальмеровская линия H_α возникающая при переходах с уровня $n = 3$ на уровень $n = 2$, расщепляется на 15 компонент, как это вид-

но из рис. 82. Линия H_β расщепляется на 20 компонент, линия H_γ — на 27, линия H_δ — на 32 и т. д. (Центральные компоненты при расщеплении H_β, H_δ не появляются, с чем и связано уменьшение числа компонент соответственно с 21 до 20 и с 33 до 32.) Расщепление линий H_α и H_β при эффекте Штарка, предсказываемое теорией (согласующейся с опытом), показано на рис 83. Аналогично расщепляются линии H_γ, H_δ ...

6. Описанная картина штарковского расщепления получается, если *не учитывать спин электрона*, т. е. пренебречь *тонкой структурой* спектральных ли-

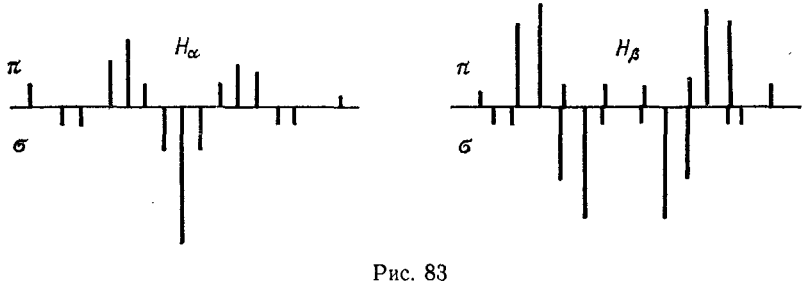


Рис. 83

ний. Это можно делать, когда штарковское расщепление значительно превосходит ширину тонкой структуры спектральной линии. В полях порядка десятков тысяч В/см и выше тонкая структура практически не играет роли. Такие электрические поля (как и в случае магнитных полей в эффекте Зеемана) можно назвать *сильными*. Когда же штарковское расщепление становится сравнимым или меньше ширины тонкой структуры, то электрическое поле называют *слабым*. Таким образом, приведенные выше результаты относятся к *сильным* (в указанном смысле) электрическим полям. В слабых полях эффект Штарка осложняется *тонкой структурой*.

§ 44. Лэмбовский сдвиг уровней атомных электронов

1. В § 38 указывалось, что, согласно релятивистской квантовой теории Дирака, энергии водородных и водородоподобных атомов и ионов с одинаковыми квантовыми числами n и j должны *точно совпадать* независимо от того, каково значение квантового числа l. При заданном j число l может принимать значения $j - 1/2$ и $j + 1/2$ в зависимости от того, как ориентирован спин электрона. Так, главному квантовому числу $n = 2$ (нижний терм водородной серии Бальмера) соответствуют три уровня $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. Два первых уровня по теории Дирака должны совпадать, так как они имеют одно и то же квантовое число $j = 1/2$.

Действительно ли совпадают уровни $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ — этот вопрос пытались решить методами оптической спектроскопии, изучая тонкую структуру водородной линии H_α, возникающую при переходах с уровней с главным квантовым числом $n = 3$ на уровни с $n = 2$. Однако результаты получались противоречивыми. Одни исследователи находили полное согласие наблюдаемой тонкой структуры с теорией Дирака, тогда как другие приходили к результату, что уровни $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ смещены относи-

тельно друг друга приблизительно на величину порядка 0,03 $см^{-1}$ или около 1000 Гц. Эта величина примерно в 10 раз меньше расстояния между указанными уровнями и лежащим выше уровнем $2p_{3/2}$. Трудность исследования тонкой структуры состояла в исключительной близости спектральных линий, обладавших довольно большой шириной. Наблюдавшееся небольшое несовпадение уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ лежало в пределах экспериментальных ошибок. Вопрос был решен в 1947 г. Лэмбом (р. 1913) и Ризерфордом (р. 1912) *методами радиоспектроскопии.* Ожидаемые смещения уровней ~ 1000 Гц лежат в области сверхвысоких частот (СВЧ), где можно воспользоваться методами радиоспектроскопии, а последние позволяют обеспечить точность измерений до 1 Гц.

2. Идея опыта Лэмба и Ризерфорда основана на том, что возбужденный уровень $2p_{1/2}$ является нестабильным, а возбужденный уровень $2s_{1/2}$ — метастабильным. Время жизни на уровне $2s_{1/2}$ примерно в 10^8 раз больше, чем на уровне $2p_{1/2}$. Действительно, радиационный переход с уровня $2p_{1/2}$ на невозбужденный уровень $1s_{1/2}$ с испусканием одного фотона *разрешен правилом отбора* $\Delta l = \pm 1$. Переход же с уровня $2s_{1/2}$ на уровень $1s_{1/2}$ *запрещен*, поскольку при этом $\Delta l = 0$. Такой переход возможен только с испусканием *двух фотонов*, а потому он совершается примерно в 10^8 раз медленнее, чем переход $2p_{1/2} \to 1s_{1/2}$. По сравнению с переходом $2s_{1/2} \to 1s_{1/2}$ переход $2p_{1/2} \to 1s_{1/2}$ происходит примерно в 10^8 раз быстрее, т. е. практически мгновенно.

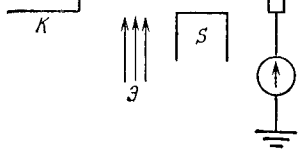


Рис. 84

В опытах Лэмба и Ризерфорда молекулы водорода диссоциировались под действием высокой температуры в печи K (рис. 84). В результате получался пучок атомов водорода в основном состоянии $1s_{1/2}$, направлявшийся на металлическую пластинку (мишень) P, соединенную с гальванометром. Поскольку атомы пучка не были возбуждены, они не могли передавать энергию электронам мишени P. Вырывания электронов из мишени не происходило, и гальванометр не обнаруживал электрического тока.

Но часть атомов (примерно одну стомиллионную) можно было перевести в возбужденные состояния $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$, заставив пучок атомов пересекать электронный пучок $Э$. Возбуждение атомов производится ударами электронов, так что правила отбора при излучении *не действуют*. Энергия возбуждения составляет 10,2 эВ. Атомы в состоянии $2p_{1/2}$ на мишень P не попадают, так как они практически мгновенно переходят в основное состояние $1s_{1/2}$. На мишень из возбужденных атомов могут попасть только

атомы в состоянии $2s_{1/2}$. Энергию возбуждения они при столкновениях передают электронам мишени P, вырывая последние из мишени. Гальванометр начинает показывать ток, по величине которого можно судить о числе атомов в метастабильном состоянии $2s_{1/2}$, попадающих на мишень.

Если теперь на пути пучка атомов водорода включить циклически меняющееся магнитное поле надлежащей частоты, то в случае несовпадения уровней $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ начнутся вынужденные переходы между ними (см. § 42, пункт 2). Они будут происходить с максимальной скоростью при резонансе, когда частота внешнего магнитного поля будет соответствовать разности энергий между рассматриваемыми уровнями. Перейдя из состояния $2s_{1/2}$ в состояние $2p_{1/2}$, атом почти мгновенно возвращается в невозбужденное состояние $1s_{1/2}$. Поэтому число возбужденных атомов в состоянии $2p_{1/2}$, попадающих на мишень, начинает убывать. Вместе с тем начинает убывать и ток через гальванометр. По минимуму тока можно определить резонансную частоту поля, а с ней и разность уровней $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$ [1]).

Опыты Лэмба и Ризерфорда доказали, что уровни $2s_{1/2}$ и $2p_{1/2}$ не совпадают между собой. Разность между ними по частотам составляет для водорода $1057{,}90 \pm 0{,}06$ МГц. Эта разность (как и вообще разность между уровнями тонкой структуры с одинаковыми n и j, но различными l) называется *лэмбовским сдвигом*. Взаимное расположение уровней $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ с указанием расстояний между ними для водорода приведено на рис. 85. Лэмбовский сдвиг очень мал — он примерно в 10 раз меньше расстояния между уровнями тонкой структуры $2p_{3/2}$ и $2s_{1/2}$. Тем не менее это очень важное явление, теоретически истолкованное в квантовой электродинамике. Последняя дает для лэмбовского сдвига в случае водорода $1057{,}91 \pm 0{,}01$ МГц, что находится в превосходном согласии с экспериментальным значением, приведенным выше. Столь же превосходное согласие получается для дейтерия и однократно ионизованных атомов гелия.

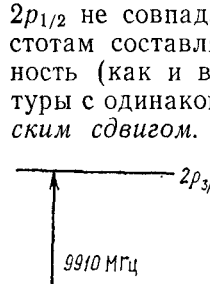


Рис. 85

3. Заметим, что лэмбовский сдвиг позволяет судить о точности, с которой оправдывается закон Кулона на расстояниях порядка атомных (10^{-8} см). Предположим, что истинный закон имеет вид $E \sim 1/r^{2\pm\gamma}$. Предположим далее, что $|\gamma| = 10^{-9}$. Тогда

[1]) Уровень $2p_{1/2}$ оказался лежащим ниже уровня $2s_{1/2}$. Поэтому возможны переходы $2s_{1/2} \to 2p_{1/2}$ и в отсутствие внешнего поля. Однако так как расщепление мало, а вероятность перехода пропорциональна кубу расстояния между уровнями, то эта вероятность крайне мала (соответствующее время жизни — порядка нескольких лет). Поэтому указанный переход можно не принимать во внимание.

вычисления привели бы к изменению лэмбовского сдвига $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$ на величину, бо́льшую существующей ошибки измерения. На основании этого можно заключить, что на атомных расстояниях $|\gamma|$ не может быть больше 10^{-9} (ср. т. III, § 6, пункт 4). На самом деле отступления от закона Кулона при взаимодействии электрона с ядром начинаются тогда, когда включаются ядерные силы. Для случая же, когда у взаимодействующих частиц ядерные взаимодействия отсутствуют (электроны и позитроны), в настоящее время па ускорителях с встречными пучками закон Кулона проверен до расстояний $\sim 10^{-16}$ см.

§ 45. Физический вакуум и объяснение лэмбовского сдвига

1. Лэмбовский сдвиг был объяснен и рассчитан Бете (р. 1908) в квантовой электродинамике. Поскольку последняя нами не излагалась, в нашем курсе можно дать только качественное представление о теории лэмбовского сдвига.

Предварительно необходимо остановиться на вопросе о *физическом вакууме* и *виртуальных частицах* — важнейших понятиях квантовой теории поля. Согласно квантовой теории поля вакуум не есть абсолютная «пустота», в которой ничего нет. Вакууму присущи многие физические свойства, и он может находиться в различных физических состояниях. Поэтому-то он и получил почетное название «физического вакуума». В отличие от гипотетического эфира 19-го века, которому приписывались механические свойства, принципиально не отличающиеся от механических свойств обычных материальных сред, современная физика пытается устанавливать свойства физического вакуума только на основе твердо установленных экспериментальных фактов и проверенных опытом физических теорий. Никаких механических свойств физическому вакууму не приписывается.

Строго говоря, следует различать не один вакуум, а несколько, в зависимости от того, с какими частицами и полями он связан. Так, электромагнитное поле, или поле фотонов, может отдавать свою энергию квантами величиной $h\nu$. При каждой такой отдаче число фотонов уменьшается на единицу. В результате последовательности таких процессов в конце концов возникает состояние, в котором число квантов в системе равно нулю. Однако, в отличие от классических представлений, электромагнитное поле при этом не исчезает, а переходит в состояние с наименьшей энергией, отнять которую от поля уже нельзя. Это заключение является следствием существования нулевой энергии, т. е. в конце концов принципа неопределенностей. Состояние электромагнитного поля с наименьшей возможной энергией, в котором фотонов нет, называется *вакуумным состоянием электромагнитного поля* или *фотонным вакуумом*. Электромагнитное

поле в вакуумном состоянии не может быть поставщиком энергии, но из этого не следует, что оно вообще никак не может проявить себя. Оно может быть причиной различных наблюдаемых физических явлений, как об этом уже упоминалось выше и подробнее будет сказано дальше.

Аналогично и для других частиц вводится представление о вакууме как о низшем энергетическом состоянии поля соответствующих частиц. Так, различают *электронно-позитронный вакуум*, где такими частицами являются электрон и позитрон, отличающиеся друг от друга только знаками электрических зарядов. Существует *вакуум π-мезонов* и т. д. При рассмотрении взаимодействия полей вакуумом можно назвать низшее энергетическое состояние всей системы этих полей.

Если полю, находящемуся в вакуумном состоянии, сообщить достаточную энергию, то происходит его возбуждение, т. е. рождение частицы — кванта этого поля. Так, в вакууме происходит, например, рождение электронно-позитронных пар. Рождение частицы можно описать как переход из «ненаблюдаемого» вакуумного состояния в состояние реальное.

2. Согласно современным представлениям взаимодействие между частицами осуществляется посредством обмена какими-то другими частицами, которым соответствует свой вакуум. Так, электромагнитное взаимодействие между электрически заряженными частицами осуществляется посредством электромагнитного вакуума. Один электрический заряд испускает фотон, поглощаемый другим зарядом, который в свою очередь испускает фотон, поглощаемый первым зарядом. Таким образом, между зарядами происходит обмен фотонами. В результате этого изменяется нулевое (т. е. невозбужденное) состояние вакуума, что по современным представлениям проявляется в силе взаимодействия между частицами, обменивающимися фотонами. Аналогично, до недавнего времени считалось, что взаимодействие между нуклонами (протонами и нейтронами) осуществляется посредством вакуума π-мезонов. Один из нуклонов испускает π-мезон, а другой его поглощает, и наоборот. Со времени принятия кварковой модели ядерные силы сводят к взаимодействию кварков.

Изложенные представления о взаимодействии на первый взгляд находятся в противоречии с тем, что утверждалось в пункте 5 § 1. Будем для конкретности иметь в виду взаимодействие электрических зарядов, хотя все сказанное ниже будет относиться и ко всем другим типам взаимодействий. Пока взаимодействие не началось, каждая из частиц является свободной, а свободная частица ни испустить, ни поглотить квант не может. В противном случае в процессах испускания и поглощения кванта нарушался бы либо закон сохранения энергии, либо закон сохранения импульса. Однако приведенное утверждение отно-

сится к испусканию истинных частиц. Взаимодействие же осуществляется не реальными, а *виртуальными частицами*, и приведенное выше противоречие устраняется. Поэтому в предыдущем абзаце точнее надо было бы везде говорить не просто о частицах, обменом которых осуществляется взаимодействие, а о виртуальных частицах.

Виртуальные частицы существуют только в промежуточных состояниях и притом очень короткое время, что препятствует экспериментальной регистрации их. Но время существования виртуальной частицы Δt связано с неопределенностью ее энергии соотношением $\Delta t\,\Delta\mathscr{E} \geqslant \hbar$. Аналогично $\Delta x\,\Delta p \geqslant \hbar$. При наличии этих соотношений неопределенности законы сохранения энергии уже не препятствуют более испусканию квантов истинными свободными частицами, если только эти кванты имеют энергию $\Delta\mathscr{E}$ и существуют в течение промежутка времени $\Delta t \sim \hbar/\Delta\mathscr{E}$. Можно сказать, что виртуальная частица есть такая частица, для которой не выполняется обычная классическая связь между энергией и импульсом $\mathscr{E}^2 = (pc)^2 + m^2c^4$.

3. За время Δt естественно принять продолжительность акта обмена между взаимодействующими частицами. Если принять далее, что взаимодействие распространяется с максимальной скоростью c, то $\Delta t = L/c$, где L — радиус переносимого взаимодействия. Поэтому энергия кванта $\Delta\mathscr{E} = m_0c^2 = \hbar c/L$, где m_0 — масса покоя кванта. Отсюда

$$L = \hbar/m_0c. \tag{45.1}$$

Чем больше масса m_0 кванта, переносящего взаимодействие, тем короче радиус действия соответствующих сил. О значении этого факта мы намерены говорить в части 2. Отметим только, что для фотона $m_0 = 0$. Поэтому радиус действия кулоновых сил бесконечен.

Таким образом, принцип неопределенности вынуждает принять, что каждая заряженная частица окружена облаком испускаемых и поглощаемых виртуальных фотонов. Другие частицы окружены также соответствующими квантами, переносящими взаимодействие. Такая картина соответствует воззрениям Фарадея и Максвелла о недопустимости непосредственного действия на расстоянии. Для взаимодействия необходимо наличие промежуточного агента. Однако конкретное представление, что таким агентом является классический непрерывный эфир, безнадежно устарело и может быть сохранено только ради исторического интереса.

4. Вакуум является суперпозицией нулевых колебаний поля, т. е. состояний с виртуально возникающими и исчезающими виртуальными фотонами, виртуальными электронно-позитронными парами, а также другими парами частиц и античастиц. Эти виртуальные частицы взаимодействуют между собой и с ис-

тинными частицами. Так, возникший виртуальный фотон может породить электронно-позитронную пару. При аннигиляции последней возникнут новые виртуальные фотоны, и т. п. Во внешнем электрическом поле, например в поле атомного ядра, виртуальные электроны и позитроны располагаются неравномерно. Виртуальные позитроны смещаются преимущественно в направлении электрического поля, виртуальные электроны — против электрического поля. В результате во внешнем электрическом поле возникает явление, называемое *поляризацией вакуума*. Это явление аналогично обычной поляризации диэлектриков во внешнем поле. Только в диэлектриках речь идет о смещении истинных электрических зарядов, а в вакууме — о смещении виртуальных.

5. Теперь можно обратиться к объяснению лэмбовского сдвига. Основной вклад ($\sim\alpha^3 R$, где α — постоянная тонкой структуры, R — постоянная Ридберга) вносят два вакуумных эффекта (называемых иначе *радиационными поправками*). Во-первых, испускание и поглощение связанным электроном виртуальных фотонов, что приводит у него к изменению эффективной массы и появлению аномального магнитного момента. Во-вторых, поляризация вакуума, т. е. рождение и аннигиляция в вакууме виртуальных электронно-позитронных пар, что искажает кулонов потенциал ядра на расстояниях порядка комптоновской длины волны электрона ($\sim 10^{-11}$ см). Поскольку комптоновская длина волны электрона много меньше среднего радиуса боровских орбит в водороде, лэмбовский сдвиг в водороде вызывается преимущественно первой причиной (изменением эффективной массы электрона). Поляризация вакуума приводит к одинаковому для всех уровней сдвигу. Вклад поляризации вакуума в величину лэмбовского смещения уровней незначителен (в водороде $\approx 3\,\%$ общего смещения для основного уровня).

По теории, согласующейся с опытом, лэмбовский сдвиг уровня пропорционален четвертой степени атомного номера и обратно пропорционален третьей степени главного квантового числа.

Следующее простое рассуждение поясняет влияние главного квантового числа на сдвиг уровней. Образно говоря, s-электрон проводит основную часть времени вблизи ядра, где электрическое поле сильное и резко неоднородное, а p-электрон в среднем находится на более далеких расстояниях, где поле слабее и менее неоднородно. С другой стороны, взаимодействие с вакуумом (испускание и поглощение виртуальных фотонов) как бы раскачивает (трясет) электрон. На классическом языке орбита электрона не плавная кривая (например, круговая), а извилистая. Электрон то удаляется от ядра, то приближается к нему, и притом хаотически. Потенциальная энергия в поле

ядра $U \sim 1/r$. При увеличении r на Δr энергия U меняется на величину

$$\Delta U \sim \frac{1}{r+\Delta r} - \frac{1}{r} = -\frac{\Delta r}{r(r+\Delta r)},$$

при уменьшении r — на величину

$$\Delta U' \sim \frac{\Delta r}{r(r-\Delta r)},$$

что по абсолютной величине больше ΔU. Это значит, что вакуумное дрожание электрона меняет знак изменения его потенциальной энергии U. Особенно велико изменение потенциальной энергии вблизи ядра, где U велика и резко меняется с расстоянием. Таким образом, вакуумные добавки к полной энергии $\mathscr{E}$ больше для s-электронов, чем для p-электронов. Это в основном и раздвигает энергии s- и p-электронов, которые без этого совпадали бы (если не учитывать сдвиг уровней, вызываемый поляризацией вакуума).

ГЛАВА VI

АТОМНЫЕ СИСТЕМЫ СО МНОГИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

* *

§ 46. Принцип тождественности одинаковых частиц. Принцип Паули

1. В отличие от макроскопических тел, однотипные частицы микромира (электроны, протоны, нейтроны, все так называемые элементарные частицы, атомы и пр.) обладают *совершенно одинаковыми* свойствами: у них одинаковы масса, электрический заряд, спин и пр. В связи с этим возникает вопрос, как отличить одну частицу от другой такой же частицы. Возьмем в качестве примера систему, состоящую из двух электронов. В некоторый момент времени (принимаемый за начальный) отметим положение обоих электронов, снабдив один из них номером 1, а другой номером 2. С классической точки зрения электрон движется по определенной траектории, так что принципиально возможно проследить за движением каждого из рассматриваемых электронов. Обнаружив электрон в какой-то последующий момент времени, можно в принципе сказать, будет ли это электрон 1 или электрон 2. Поменяв местами и скоростями оба электрона, мы получим *новое состояние* системы. Во всех отношениях оно обладает теми же свойствами, что и исходное состояние, но отличается от него нумерацией электронов. С изложенной точки зрения одинаковые частицы *принципиально различимы* или *индивидуализированы*.

Совсем иначе обстоит дело с точки зрения квантовой механики, отвергающей классическое представление о движении частицы по траектории. Состояние системы частиц описывается в квантовой механике волновой функцией, которой дается вероятностное истолкование. В нашем примере она является функцией времени и координат обоих электронов. Обнаружив в какой-то момент времени один из электронов, *принципиально невозможно* решить, будет ли это электрон 1 или электрон 2. Невозможность принципиального решения того или иного вопроса означает, что самый вопрос поставлен *неправильно*. К таким искусственно поставленным вопросам с точки зрения квантовой механики относится и разбираемый нами вопрос о различении двух одинаковых частиц. Если две одинаковые частицы поменять местами, то результат такого обмена *никак нельзя обнаружить экспериментально*. От всякой теории естественно требовать, чтобы два состояния, принципиально неразличимые ника-

кими опытами, она рассматривала как *одно и то же состояние*. Именно так поступает квантовая механика, которая принимает, что при перестановке двух одинаковых частиц не возникает нового состояния системы: оно остается абсолютно тем же, что и до перестановки. Одинаковые частицы *принципиально неразличимы* или *обезличены*. Можно говорить о состоянии системы одинаковых частиц *только в целом*, а не о состоянии каждой частицы в отдельности. Это положение можно формулировать в виде *принципа тождественности одинаковых частиц*:

в системе одинаковых частиц реализуются только такие состояния, которые не меняются при перестановке местами двух любых частиц.

Этот принцип в квантовой механике является существенно новым, т. е. логически не вытекает из остальных основных положений ее, но можно доказать, что он не противоречит им. Его следует принять, поскольку он подтверждается всей совокупностью опытных фактов.

2. Состояние системы частиц в квантовой механике характеризуется волновой функцией. Какие же волновые функции допустимы, т. е. удовлетворяют принципу тождественности одинаковых частиц? Для решения этого вопроса достаточно ограничиться рассмотрением системы из двух одинаковых частиц. От зависимости волновой функции от времени t можно отвлечься и писать ее в виде $\psi(q_1, q_2)$. В случае бесспиновых частиц под q_1 следует понимать совокупность трех пространственных координат первой частицы, а под q_2 — второй. Если же частица обладает спином, то к тройке пространственных координат следует еще добавить *спиновые координаты*, которые могут принимать дискретный ряд значений. Например, в случае электронов проекция спина может принимать два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Эти значения в рассматриваемом случае и являются спиновыми координатами.

Переставив теперь местами частицы 1 и 2, получим функцию $\psi(q_2, q_1)$. Эту операцию можно рассматривать как действие на функцию $\psi(q_1, q_2)$ линейного оператора $\hat{P}$, называемого *оператором перестановки*:

$$\psi(q_2, q_1) = \hat{P}\psi(q_1, q_2).$$

Переставив рассматриваемые частицы вторично, получим исходную функцию

$$\psi(q_1, q_2) = \hat{P}\psi(q_2, q_1) = \hat{P}^2\psi(q_1, q_2).$$

Отсюда $\hat{P}^2 = 1$, а потому $\hat{P} = \pm 1$. Значит, допустимы волновые функции двух типов:

$$\psi_s(q_1, q_2) = \psi_s(q_2, q_1) \tag{46.1}$$

и

$$\psi_a(q_1, q_2) = -\psi_a(q_2, q_1). \tag{46.2}$$

В первом случае волновая функция при перестановке частиц не изменяется. Она называется *симметричной*, а потому и снабжается индексом s. Во втором случае функция называется *антисимметричной* и снабжается индексом a. Антисимметричная функция при перестановке одинаковых частиц меняет знак.

Полученные результаты обобщаются и для систем, состоящих из какого угодно числа одинаковых частиц. В этом случае, как показывает опыт, симметрия или антисимметрия волновой функции имеет место при перестановке *любых двух* одинаковых частиц.

3. Частицы, состояние которых описывается симметричными волновыми функциями, называются *бозе-частицами* или *бозонами*. Частицы же, описываемые антисимметричными волновыми функциями, называются *ферми-частицами* или *фермионами*. Такие названия приняты потому, что системы, состоящие из бозонов, подчиняются *статистике Бозе — Эйнштейна*, а состоящие из фермионов — *статистике Ферми — Дирака* (см. т. II, § 82). К бозонам относятся фотоны, π- и K-мезоны — вообще все частицы с нулевым или целым спином. К фермионам относятся электроны, протоны, нейтроны, нейтрино и все элементарные частицы и античастицы с полуцелым спином. Связь между спином и статистикой, установленная сначала эмпирически для фотонов и электронов, была в 1940 г. распространена теоретически Паули на все элементарные частицы и античастицы. Паули установил эту связь, исходя из самых общих принципов квантовой теории — релятивистской инвариантности, неотрицательности полной энергии, причинности и т. п.

Указанная связь между спином и статистикой справедлива и для сложных частиц, построенных из элементарных, т. е. для атомных ядер, атомов и молекул, если только рассматриваются явления при достаточно низких энергиях, в которых каждая из сложных частиц ведет себя как целое. Принадлежность сложной частицы к бозонам или фермионам определяется ее спином.

Например, атом водорода состоит из двух ферми-частиц: протона и электрона, спин каждой из которых равен 1/2. Суммарный механический момент, т. е. спин атома водорода в нормальном состоянии, может быть равен либо 0 (спины протона и электрона антипараллельны), либо 1 (спины параллельны). В обоих случаях атом водорода в нормальном состоянии будет бозоном.

Приведем второй пример. Ядро атома гелия $^4_2\mathrm{He}$, т. е. α-частица, состоит из двух протонов и двух нейтронов. Спин этого ядра равен нулю, т. е. оно является бозоном. Бозоном будет и сам атом $^4_2\mathrm{He}$ в нормальном состоянии. Но ядро $^3_2\mathrm{He}$ состоит из нечетного числа (3) частиц со спинами 1/2: двух протонов и одного нейтрона. Спин этого ядра нечетный, т. е. оно является фермионом. Фермионом будет и сам атом $^3_2\mathrm{He}$. Ядра и атомы

$^4_2$He подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, ядра и атомы $^3_2$He — статистике Ферми — Дирака. Это проявляется в том, что вблизи абсолютного нуля температуры $^4_2$He обладает сверхтекучестью, в то время как $^3_2$He не обладает (уточнение дается в § 61, п. 7).

4. Применим принципы симметрии и антисимметрии к системе одинаковых частиц, не взаимодействующих между собой. При этом сначала будем рассуждать так, как если бы эти частицы не обладали спинами (уравнения для волновых функций при наличии спина в этом курсе не рассматриваются), а затем обобщим полученные результаты на случай наличия спина.

Начнем с простейшего случая, когда система состоит всего из двух одинаковых частиц, декартовы координаты которых обозначим соответственно через x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2. Если $\hat{H}$ — оператор Гамильтона всей системы, а $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ — каждой из частиц, то $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. Уравнение Шредингера для системы частиц в стационарных состояниях будет

$$\hat{H}\psi \equiv (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\,\psi = \mathscr{E}\psi, \tag{46.3}$$

где оператор $\hat{H}_1$, поскольку частицы не взаимодействуют между собой, зависит только от координат первой частицы, а $\hat{H}_2$ — только от координат второй частицы, а именно:

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) + U(x_1, y_1, z_1),\\ \hat{H}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) + U(x_2, y_2, z_2).\end{aligned} \tag{46.4}$$

Оба оператора $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ совершенно одинаковы, так как одинаковы сами частицы, но эти операторы зависят от разных координат.

Для решения уравнения (46.3) применим тот же метод, какой был использован в § 26. Так как оператор $\hat{H}_1$ действует только на координаты x_1, y_1, z_1, а оператор $\hat{H}_2$ — только на координаты x_2, y_2, z_2, то уравнение (46.3) распадается на два:

$$\hat{H}_1\psi = \mathscr{E}_1\psi, \quad \hat{H}_2\psi = \mathscr{E}_2\psi, \tag{46.5}$$

где $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$ — постоянные, удовлетворяющие условию $\mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2 = \mathscr{E}$. Решение первого уравнения (46.5) имеет вид $\varphi_\beta\varphi_\alpha(1)$, где для краткости совокупность координат x_1, y_1, z_1 первой частицы обозначена цифрой 1. Аналогично, совокупность координат x_2, y_2, z_2 второй частицы будем обозначать цифрой 2. В общем случае коэффициент φ_β может зависеть от координат 2, т. е. $\varphi_\beta = \varphi_\beta(2)$. Функцию $\varphi_\beta(2)$ следует выбрать так, чтобы удовлетворялось и второе уравнение (46.5). Для этого должно быть

$$\hat{H}_1\varphi_\alpha(1) = \mathscr{E}_1\varphi_\alpha(1) \quad \text{и} \quad \hat{H}_2\varphi_\beta(2) = \mathscr{E}_2\varphi_\beta(2). \tag{46.6}$$

Таким образом, функция $\varphi_\alpha(1)$ описывает состояние первой частицы с энергией $\mathscr{E}_1$, а функция $\varphi_\beta(2)$ — состояние второй частицы с энергией $\mathscr{E}_2$. Соотношение $\mathscr{E} = \mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2$ означает, что энергия системы двух невзаимодействующих частиц равна сумме энергий этих частиц, как этого и следовало ожидать. Решение уравнения (46.3) принимает вид $\psi = \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)$, т. е. оно является, как принято говорить, решением с *разделяющимися переменными*.

Уравнения (46.6) по существу одинаковы. Они отличаются одно от другого только обозначениями независимых переменных и значениями постоянных $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$. Конечно, собственному значению $\mathscr{E}_1$ могут соответствовать несколько независимых решений первого уравнения (46.6). В общем случае под $\varphi_\alpha(1)$ следует понимать их линейную суперпозицию с постоянными коэффициентами, которая также является решением уравнения (46.3). То же относится к функции $\varphi_\beta(2)$.

Прежде чем идти дальше, учтем наличие спина. Для этого достаточно понимать под 1 и 2 совокупность не только пространственных, но и *спиновых координат* частиц. По-прежнему находится функция $\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)$, являющаяся решением уравнения, заменяющего уравнение Шредингера при наличии спина (такое уравнение называется уравнением Паули). В силу тождественности частиц функция $\varphi_\alpha(2)\varphi_\beta(1)$ является решением того же уравнения. Она получается из функции $\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)$, если поменять местами частицы 1 и 2, т. е. произвести перестановку их пространственных и спиновых координат.

Однако ни одна из этих функций не удовлетворяет принципу симметрии или антисимметрии. Но из них можно составить линейные комбинации с постоянными коэффициентами, которые также являются решениями уравнения типа Шредингера. Среди этих комбинаций есть *симметричная функция*

$$\psi_s = \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2) + \varphi_\alpha(2)\varphi_\beta(1) \tag{46.7}$$

и *антисимметричная*

$$\psi_a = \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2) - \varphi_\alpha(2)\varphi_\beta(1). \tag{46.8}$$

Состояние, описываемое функцией ψ_s, может действительно реализоваться в природе в случае системы двух одинаковых бозонов, а состояние, описываемое функцией ψ_α, — в случае системы двух одинаковых фермионов.

5. Приведенное рассуждение без всяких затруднений распространяется на случай системы, состоящей из произвольного числа N тождественных частиц. Прежде всего получается волновая функция

$$\psi = \psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2)\,\psi_\gamma(3)\ldots\psi_\omega(N)$$

с разделяющимися переменными, в которой сохранены прежние обозначения. Отсюда, последовательно меняя местами каждые две частицы, получаем новые волновые функции с разделяющимися переменными:

$$\psi' = \psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1)\,\psi_\gamma(3)\ldots\psi_\omega(N),$$
$$\psi'' = \psi_\alpha(3)\,\psi_\beta(2)\,\psi_\gamma(1)\ldots\psi_\omega(N)$$

и т. д., которым соответствует то же значение параметра $\mathscr{E}$. Состояние с таким значением $\mathscr{E}$ N-кратно вырождено. Однако ни одно из этих состояний не реализуется в природе.

В случае бозонов реализуется только их симметричная комбинация

$$\psi_s = \sum \hat{P}\psi, \tag{46.9}$$

где $\hat{P}$ — оператор перестановки координат двух частиц, причем сумма распространяется на всевозможные перестановки. К числу таких перестановок относится и тождественная перестановка, не меняющая координаты всех частиц, при которой функция ψ не изменяется. Таким образом, сумма (46.9) содержит N слагаемых.

В случае фермионов реализуется антисимметричная комбинация

$$\psi_a = \sum \pm \hat{P}\psi, \tag{46.10}$$

причем знаку плюс соответствует четное число транспозиций (т. е. перестановок двух частиц), а знаку минус — нечетное. Таким образом, антисимметричная функция может быть записана в форме определителя

$$\psi_a = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \ldots & \psi_\omega(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \ldots & \psi_\omega(2) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \ldots & \psi_\omega(N) \end{vmatrix}. \tag{46.11}$$

Обычно волновые функции (46.10) и (46.11) нормируют, умножая их на определенные числовые коэффициенты. Однако в разбираемом нами вопросе нормировка не имеет значения и поэтому не производится.

6. В случае невзаимодействующих одинаковых частиц имеет смысл говорить о состоянии не только системы в целом, но и о *состоянии одной частицы*. Например, можно сказать, что одна какая-то частица находится в состоянии ψ_α, а другая в состоянии ψ_β. При этом волновые функции фермионов ведут себя существенно иначе, чем волновые функции бозонов.

В системе одинаковых фермионов не может быть двух частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Для частного случая системы, состоящей из двух частиц, это непосредственно видно из формулы (46.8), так как в случае $\psi_\alpha \equiv \psi_\beta$ волновая

функция ψ_a обращается в нуль, что физически не соответствует никакому состоянию. В общем случае N частиц это видно из формулы (46.10) и в особенности из формулы (46.11), так как, например, при $\psi_\alpha \equiv \psi_\beta$ получился бы определитель с двумя одинаковыми столбцами, а такой определитель обращается в нуль.

Таким образом, *в системе тождественных фермионов не может быть двух частиц, находящихся в одном и том же состоянии.* Это положение называется *принципом* или *запретом Паули*, который высказал его для электронов в атоме еще до создания квантовой механики. В первоначальной формулировке принцип Паули утверждал, что *в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми четверками квантовых чисел.*

В смысле ясности и точности принцип Паули уступает *принципу антисимметрии волновых функций.* Последний принцип справедлив и при наличии взаимодействия частиц, тогда как в принципе Паули речь идет о состояниях отдельных частиц, о которых, строго говоря, можно говорить лишь в отсутствие взаимодействия. Тем не менее принцип Паули, даже в первоначальной формулировке самого Паули, оказался очень плодотворным, например, для обоснования периодической системы Менделеева, а также некоторых закономерностей в спектрах. Принцип антисимметрии волновых функций фермионов иногда называют *обобщенным принципом Паули.*

Что касается бозонов, то на их состояния *принцип симметрии волновых функций* не накладывает никаких ограничений, аналогичных запрету Паули. В одном и том же состоянии может находиться *любое число* одинаковых бозонов. Это непосредственно видно из выражений (46.7) и (46.9) для волновых функций таких бозонов.

§ 47. Объяснение периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева

1. Периодическая повторяемость свойств химических элементов, открытая Д. И. Менделеевым (1834—1907) в 1869 г. и отраженная в его *периодической системе*, была объяснена Бором в 1922 г. на основе созданной им теории строения атома. Оказалось, что не атомная масса (атомный вес по старой терминологии), а *заряд ядра* лежит в основе систематики химических элементов. Если за единицу принять элементарный заряд e, то заряд ядра будет выражаться целым числом, которое принято обозначать через Z. Число Z и определяет номер химического элемента в периодической системе. В этой связи его называют также *порядковым номером* элемента. Заряд ядра численно равен числу электронов в электронной оболочке, окружающей ядро нейтрального атома. Свойства же элемента зависят прежде

всего от числа электронов в электронной оболочке и от ее строения. Что касается *химических свойств* элемента, то они определяются *наружными электронами* электронной оболочки.

Существенное усовершенствование объяснение периодической системы получило в 1925 г. после открытия *принципа Паули*. Этот принцип определил максимальное число электронов в электронной оболочке атома, которые могут находиться в определенном квантовом состоянии. После этого стало понятным распределение химических элементов по группам и периодам периодической системы, эмпирически угаданное Менделеевым и пополненное затем другими химиками.

В естественном состоянии в природе встречается 90 элементов. Наибольший атомный номер (92) имеет уран. Элементы $_{43}$Tc (технеций) и $_{61}$Pm (прометий) в естественных состояниях не встречаются. Они радиоактивны, причем период их полураспада (у наиболее важного изотопа ^{99}Tc $2{,}12 \cdot 10^5$ лет, у изотопов Pm — от нескольких лет до десятков лет) много меньше возраста Земли. Со времени образования Земли эти элементы целиком распались. Образоваться же при радиоактивных превращениях соседних по заряду ядер (из числа встречающихся в природе) они не могли, так как все эти соседние ядра стабильны. Элементы с атомным номером больше 92 называются *трансурановыми*. Они все радиоактивны и также получены искусственно. К настоящему времени получены элементы с порядковыми номерами до 109 включительно.

Способы получения трансурановых элементов будут кратко описаны в части 2. Здесь же заметим, что в 1983 г. поступило сообщение о получении учеными ФРГ (Дармштадт) 109-го элемента в количестве одного атома. В 1984 г. в СССР (Дубна) было получено восемь атомов такого элемента. В том же году там же были синтезированы два изотопа 108-го элемента. Названия элементов 102 (нобелий) и 103 (лоуренсий) не являются общепринятыми, так как первоначальные сообщения об их открытии с присвоением им указанных названий не подтвердились. Ученые Дубны предложили 102-й элемент называть жолиотием (Jl) в честь Жолио-Кюри, а 103-й элемент — резерфордием (Rf) в честь Резерфорда. 105-й элемент ими же предложено называть нильсборием (Ns) в честь Нильса Бора. Остальные трансурановые элементы еще не получили названий. Их по примеру Д. И. Менделеева можно было бы назвать экавольфрам, экарений, экаосьмий, экаиридий. Приставка «эка» означает, что в периодической системе названные элементы лежат соответственно под вольфрамом, рением, осьмием, иридием.

2. Периодическая повторяемость свойств химических элементов является внешним проявлением внутренней структуры электронных оболочек атомов. К выяснению указанной структуры и сводится построение теории периодической системы элементов.

В существующей ныне теории периодической системы характеризуются состояния *отдельных электронов* электронной оболочки атома, а не ее состояние в целом. Это, конечно, недостаток теории. Состояние электронной оболочки должно было бы характеризоваться волновой функцией всех координат ее электронов, причем при наличии взаимодействия между электронами эти координаты не разделяются, т. е. волновая функция не представляется в виде произведения волновых функций отдельных электронов. Это и значит, что точный смысл имеет состояние всей электронной оболочки атома, а не отдельных электронов, из которых она состоит. Но точное нахождение волновой функции системы многих взаимодействующих частиц еще более недоступно методам современной математики, чем решение знаменитой задачи многих (в частности, трех) тел в классической механике. Поэтому-то и приходится вводить приближенное представление о состояниях отдельных электронов.

Состояние отдельного электрона характеризуется четырьмя квантовыми числами, за которые удобно принять n, l, m_l, m_s. Принцип Паули, на котором основана теория периодической системы, тогда будет означать, что *в одном квантовом состоянии может находиться не более одного электрона.* Индивидуализация электронов при этом не используется — существенно только, сколько электронов находится в заданном состоянии (n, l, m_l, m_s), а не какие это электроны. Если два электрона обменяются своими координатами, то состояние электронной оболочки останется *абсолютно тем же.* Спиновое квантовое число m_s можно исключить из рассмотрения, если учесть, что оно может принимать только два значения: $m_s = \pm 1/2$. Если это сделать, то можно сказать, что *в квантовом состоянии* (n, l, m_l) *может находиться не более двух электронов.*

3. Совокупность электронов атома с заданным значением главного квантового числа n образует *электронный слой* или просто *слой.* В соответствии с терминологией, принятой в рентгеновской спектроскопии, слои обозначаются прописными буквами латинского алфавита, а именно:

n	1	2	3	4	5
Слой	K	L	M	N	O
Максимальное число электронов в слое	2	8	18	32	50

Совокупность электронов с заданными значениями n и l образует *оболочку* [1]). Различные состояния в оболочке отличаются

[1]) Термин «оболочка», как это делалось выше, применяется также в смысле совокупности *всех электронов*, окружающих атомное ядро.

значениями квантового числа m_l. Поскольку последнее может принимать значения $m_l = -l, -(l-1), \ldots, 0, \ldots, +(l-1), +l$, в оболочке с квантовым числом l может находиться не более $2(2l+1)$ электронов. Оболочки обозначаются строчными буквами латинского алфавита, а именно:

l	0	1	2	3	4
Оболочка	s	p	d	f	g
Максимальное число электронов в оболочке	2	6	10	14	18

Символ, указывающий слои, оболочки и числа электронов в каждой оболочке, называется *электронной конфигурацией* атома. Например, $1s^2 2s^2 2p^6$ означает, что в состоянии $n=1$, $l=0$ находятся два электрона, в состоянии $n=2$, $l=0$ — также два электрона, а в состоянии $n=2$, $l=1$ — шесть электронов. Из дальнейшего будет видно, что это — электронная конфигурация неона. Максимальное число электронов в слое с заданным значением n получится суммированием чисел электронов во всех оболочках с допустимыми значениями l, а именно

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \qquad (47.1)$$

Соответствующие числа для различных n были приведены выше.

4. Посмотрим теперь, как меняются электронные конфигурации при переходе от одного атома к другому в порядке возрастания их атомных номеров Z. При возрастании Z на единицу увеличивается на единицу заряд ядра, а к электронной оболочке атома добавляется один электрон. Принцип, определяющий при этом изменение электронной конфигурации, состоит в том, что вновь получаемая конфигурация из $Z+1$ электронов должна обладать *наименьшей энергией* из всех возможных значений ее, допускаемых квантовой механикой. Иначе говоря, энергия связи вновь присоединяемого электрона в атоме должна быть *максимально возможной*. Однако фактическое применение этого принципа требовало бы решения квантовомеханической задачи многих тел, что практически невыполнимо. Поэтому приходится пользоваться эмпирическими данными, в частности химическими и в особенности данными спектроскопии об ионизационных потенциалах атомов. Это придает теории периодической системы полуэмпирический, описательный характер. Лучше было бы говорить не о теории, а об *объяснении* периодической системы, что и отражено в заглавии настоящего параграфа.

Казалось бы, что слои должны заполняться последовательно друг за другом, а в пределах каждого слоя сначала должна заполняться целиком s-оболочка, затем также целиком l-, d- и f-оболочки. В действительности такой «идеальный» порядок заполнения не согласуется с только что сформулированным принципом. Нарушение этого порядка объясняется главным образом наличием у электронов орбитальных моментов количества движения $L=\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$. Энергия связи электрона зависит не только от его потенциальной энергии в электрическом поле ядра и окружающей его электронной оболочки, но также от «центробежной энергии»

$$\frac{L^2}{2m_e r^2} = \frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2m_e r^2},$$

где r — расстояние электрона от ядра. «Центробежная» и электрическая энергии имеют противоположные знаки и поэтому действуют в разные стороны. Образно говоря, центробежная сила, возникающая при орбитальном вращении электрона, стремится удалить электрон от ядра. По этой причине каждый из 10 электронов $3d$-оболочки обладает меньшей энергией связи, чем каждый из двух электронов $4s$-оболочки. Поэтому-то оболочка $4s$ заполняется электронами раньше, чем оболочка $3d$, хотя главное квантовое число во втором случае меньше, чем в первом. Особенно велика «центробежная энергия» в случае d- и f-оболочек, поскольку для этих оболочек соответственно $l(l+1)=6$ и $l(l+1)=12$. С наличием этих оболочек и связаны отступления от того «идеального» порядка заполнения, о котором говорилось выше.

В действительности слои и оболочки, если отвлечься от некоторых деталей, указанных в табл. 4 (см. ниже), заполняются в следующем порядке:

$1s^2$	2 электрона,
$2s^2\,2p^6$	8 электронов,
$3s^2\,3p^6$	8 электронов,
$4s^2\,3d^{10}\,4p^6$	18 электронов,
$5s^2\,4d^{10}\,5p^6$	18 электронов,
$6s^2\,4f^{14}\,5d^{10}\,6p^6$	32 электрона,
$7s^2\,5f^{14}\,6d^{10}\,7p^6$	32 электрона.

5. Слой $n=1$ состоит всего из одной s-оболочки ($l=0$). В водороде на этой оболочке (т. е. в состоянии $1s$) находится лишь один электрон. В атоме гелия к нему присоединяется второй электрон в том же состоянии $1s$. Средняя энергия связи одного электрона в атоме гелия приблизительно в два раза больше, чем средняя энергия связи электрона в атоме водорода. Это

объясняется тем, что заряд ядра гелия вдвое больше заряда ядра водорода, и по этой причине электрон в нормальном состоянии гелия находится на меньшем расстоянии от ядра, чем в атоме водорода. Наличие же второго электрона уменьшает энергию связи первого. Два элемента — водород и гелий — образуют *первый период* периодической системы.

Присоединим теперь к атому третий электрон, увеличив одновременно на единицу заряд ядра. Третий электрон не может находиться в слое K ($n=1$), так как этот слой уже целиком заполнен. Он начинает заполнять s-оболочку слоя L ($n=2$), попадая в состояние $2s$. Получается щелочной металл $_3$Li. Четвертый электрон также попадает в состояние $2s$ — получается элемент бериллий $_4$Be. Пятый электрон уже не может быть присоединен к оболочке $2s$, так как она заполнена целиком. Поэтому с бора $_5$B начинает заполняться $2p$-оболочка. В результате последовательно получаются элементы $_6$C, $_7$N, $_8$O, $_9$F. Построение оболочки $2p$ заканчивается благородным газом $_{10}$Ne. Так образуется *второй* (*короткий*) *период* периодической системы, состоящий из восьми элементов.

Затем, начиная с щелочного элемента $_{11}$Na, идет заполнение слоя M ($n=3$). Однако после заполнения s- и p-оболочек оно заканчивается благородным газом $_{18}$Ar. Получается *третий* (опять *короткий*) *период* периодической системы, состоящий также из восьми элементов. С этого места появляются нарушения «идеального» порядка заполнения слоев и оболочек. Именно, сначала заполняется $4s$-оболочка и только после этого начинается заполнение пропущенной $3d$-оболочки, да и то при ее заполнении встречаются различные нерегулярности.

6. Порядок заполнения слоев и оболочек указан в табл. 4 В ней приведены электронные конфигурации для каждого элемента. Все элементы разбиты на две половины. Первая половина напечатана слева, а вторая смещена относительно нее вправо. Так же принято поступать в химии с символами тех же элементов при печатании периодической системы, с целью расположить друг под другом элементы со сходными химическими свойствами. В элементах первой половины заполняются s- и p-оболочки. Это заполнение происходит всегда закономерно. Сначала целиком заполняется s-оболочка, а затем также целиком p-оболочка того же слоя. К электронной конфигурации каждого элемента последовательно прибавляется по одному s- или p-электрону — тогда получается электронная конфигурация стоящего после него элемента.

В элементах второй половины идет заполнение d- и f-оболочек. При этом и происходит нарушение «идеального» порядка заполнения, о котором говорилось выше. Так, в *четвертом периоде* за электронной конфигурацией ванадия $4s^23d^3$ следует электронная конфигурация хрома $4s^13d^5$ (конфигурацию аргона

Таблица 4

Электронные конфигурации элементов

Период	Элемент	Электронная конфигурация	Ионизационный потенциал, В
1	1 H водород	$1s^1$	13,539
	2 He гелий	$1s^2$	24,45
2		Конфигурация гелия +	
	3 Li литий	$2s^1$	5,37
	4 Be бериллий	$2s^2$	9,48
	5 B бор	$2s^2\,2p^1$	8,4
	6 C углерод	$2s^2\,2p^2$	11,217
	7 N азот	$2s^2\,2p^3$	14,47
	8 O кислород	$2s^2\,2p^4$	13,56
	9 F фтор	$2s^2\,2p^5$	18,6
	10 Ne неон	$2s^2\,2p^6$	21,48
3		Конфигурация неона +	
	11 Na натрий	$3s^1$	2,12
	12 Mg магний	$3s^2$	7,61
	13 Al алюминий	$3s^2\,3p^1$	5,96
	14 Si кремний	$3s^2\,3p^2$	7,39
	15 P фосфор	$3s^2\,3p^3$	10,3
	16 S сера	$3s^2\,3p^4$	10,31
	17 Cl хлор	$3s^2\,3p^5$	12,96
	18 Ar аргон	$3s^2\,3p^6$	15,69
4		Конфигурация аргона +	
	19 K калий	$4s^1$	4,32
	20 Ca кальций	$4s^2$	6,09
	21 Sc скандий	$4s^2\,3d^1$	6,57
	22 Ti титан	$4s^2\,3d^2$	6,80
	23 V ванадий	$4s^2\,3d^3$	6,76
	24 Cr хром	$4s^1\,3d^5$	6,74
	25 Mn марганец	$4s^2\,3d^5$	7,40
	Переходные элементы: 26 Fe железо	$4s^2\,3d^6$	7,83
	27 Co кобальт	$4s^2\,3d^7$	7,81
	28 Ni никель	$4s^2\,3d^8$	7,61
	29 Cu медь	$4s^1\,3d^{10}$	7,62
	30 Zn цинк	$4s^2\,3d^{10}$	9,35
	31 Ga галлий	$4s^2\,4p^1\,3d^{10}$	5,27
	32 Ge германий	$4s^2\,4p^2\,3d^{10}$	7,85
	33 As мышьяк	$4s^2\,4p^3\,3d^{10}$	9,4
	34 Se селен	$4s^2\,4p^4\,3d^{10}$	
	35 Br бром	$4s^2\,4p^5\,3d^{10}$	11,8
	36 Kr криптон	$4s^2\,4p^6\,3d^{10}$	13,94

Продолжение табл. 4

Период	Элемент	Электронная конфигурация	Ионизационный потенциал, В
		Конфигурация криптона +	
	37 Rb рубидий	$5s^1$	4,16
	38 Sr стронций	$5s^2$	5,67
	39 Y иттрий	$5s^2\,4d^1$	6,5
	40 Zr цирконий	$5s^2\,4d^2$	
	41 Nb ниобий	$5s^2\,4d^4$	
	42 Mo молибден	$5s^1\,4d^5$	7,65
	43 Tc технеций	$5s^2\,4d^5$	
5	Переходные элементы: 44 Ru рутений	$5s^1\,4d^7$	7,7
	45 Rh родий	$5s^2\,4d^8$	7,7
	46 Pd палладий	$4d^{10}$	8,5
	47 Ag серебро	$5s^1\,4d^{10}$	7,54
	48 Cd кадмий	$5s^2\,4d^{10}$	8,95
	49 In индий	$5s^2\,5p^1\,4d^{10}$	5,76
	50 Sn олово	$5s^2\,5p^2\,4d^{10}$	7,37
	51 Sb сурьма	$5s^2\,5p^3\,4d^{10}$	8,5
	52 Te теллур	$5s^2\,5p^4\,4d^{10}$	
	53 I иод	$5s^2\,5p^5\,4d^{10}$	10,44
	54 Xe ксенон	$5s^2\,5p^6\,4d^{10}$	12,08
		Конфигурация ксенона +	
	55 Cs цезий	$6s^1$	3,88
	56 Ba барий	$6s^2$	5,19
	57 La лантан	$6s^2\,5d^1$	
	Лантаниды: 58 Ce церий	$6s^2\,4f^2$	
	59 Pr празеодим	$6s^2\,4f^3$	
	60 Nd неодим	$6s^2\,4f^4$	
	61 Pm прометий	$6s^2\,4f^5$	
	62 Sm самарий	$6s^2\,4f^6$	
	63 Eu европий	$6s^2\,4f^7$	
	64 Gd гадолиний	$6s^2\,5d^1\,4f^7$	
6	65 Tb тербий	$6s^2\,5d^1\,4f^8$	
	66 Dy диспрозий	$6s^2\,4f^{10}$	
	67 Ho гольмий	$6s^2\,4f^{11}$	
	68 Er эрбий	$6s^2\,4f^{12}$	
	69 Tm тулий	$6s^2\,4f^{13}$	
	70 Yb иттербий	$6s^2\,4f^{14}$	
	71 Lu лютеций	$6s^2\,5d^1\,4f^{14}$	
	72 Hf гафний	$6s^2\,5d^2\,4f^{14}$	
	73 Ta тантал	$6s^2\,5d^3\,4f^{14}$	
	74 W вольфрам	$6s^2\,5d^4\,4f^{14}$	
	75 Re рений	$6s^2\,5d^5\,4f^{14}$	
	Переходные элементы: 76 Os осмий	$6s^1\,5d^7\,4f^{14}$	
	77 Ir иридий	$6s^2\,5d^7\,4f^{14}$	
	78 Pt платина	$6s^1\,5d^9\,4f^{14}$	

Продолжение табл. 4

Период	Элемент		Электронная конфигурация	Ионизационный потенциал, В
			Конфигурация ксенона +	
	79	Au золото	$6s^1\,5d^{10}\,4f^{14}$	
	80	Hg ртуть	$6s^2\,5d^{10}\,4f^{14}$	9,20
6	81	Tl таллий	$6s^2\,6p^1\,5d^{10}\,4f^{14}$	10,59
	82	Pb свинец	$6s^2\,6p^2\,5d^{10}\,4f^{14}$	7,39
	83	Bi висмут	$6s^2\,6p^3\,5d^{10}\,4f^{14}$	8,0
	84	Po полоний	$6s^2\,6p^4\,5d^{10}\,4f^{14}$	
	85	At астат	$6s^2\,6p^5\,5d^{10}\,4f^{14}$	
	86	Rn радон	$6s^2\,6p^6\,5d^{10}\,4f^{14}$	10,69
			Конфигурация радона +	
	87	Fr франций	$7s^1$	
	88	Ra радий	$7s^2$	
	89	Ac актиний	$7s^2\,6d^1$	
Актиниды	90	Th торий	$7s^2\,6d^2$	
	91	Pa протактиний	$7s^2\,6d^1\,5f^2$	
	92	U уран	$7s^2\,6d^1\,5f^3$	
	93	Np нептуний	$7s^2\,6d^1\,5f^4$	
	94	Pu плутоний	$7s^2\,5f^6$	
	95	Am америций	$7s^2\,5f^7$	
7	96	Cm кюрий	$7s^2\,6d^1\,5f^7$	
	97	Bk берклий	$7s^2\,6d^1\,5f^8$	
	98	Cf калифорний	$7s^2\,5f^{10}$	
	99	Es эйнштейний	$7s^2\,5f^{11}$	
	100	Fm фермий	$7s^2\,5f^{12}$	
	101	Md менделевий	$7s^2\,5f^{13}$	
	102	(No нобелий)	$7s^2\,5f^{14}$	
	103	Lr лоуренсий	$7s^2\,6d^1\,5f^{14}$	
	104	(Ku курчатовий)	$7s^2\,6d^2\,5f^{14}$	
	105	(Ns нильсборий)	$7s^2\,6d^3\,5f^{14}$	
	106		$7s^2\,6d^4\,5f^{14}$	
	107		$7s^2\,6d^5\,5f^{14}$	

для краткости опускаем), т. е. в $3d$-оболочке число электронов увеличивается сразу на два, причем один электрон заимствуется из $4s$-оболочки. В конфигурации следующего элемента марганца $4s^23d^5$ новый электрон присоединяется не к $3d$-, а к $4s$-оболочке, восстанавливая в ней прежнее число электронов. Аналогичные нарушения идеального порядка, как легко проследить по табл. 4, происходят и при заполнении остальных d-, а также f-оболочек.

Каждый период периодической системы начинается со щелочного металла, в электронной конфигурации которого имеется только один наружный s-электрон. Из всех элементов атомы

щелочных металлов обладают наименьшими ионизационными потенциалами. Поэтому эти атомы легко могут отдавать наружные s-электроны и присоединять их к атомам других элементов. Этим объясняется большая химическая активность щелочных металлов.

Каждый период заканчивается атомом благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. У этих атомов (за исключением He) наружная $s-p$-оболочка состоит из восьми электронов, образующих особенно компактную, симметричную и прочно связанную систему. Поэтому у атомов благородных газов ионизационные потенциалы максимальны. Этим и объясняется их химическая пассивность — они не вступают (или практически не вступают) в химические соединения с другими атомами. Наоборот, элементы соседней седьмой группы периодической системы — фтор, хлор, бром, иод — химически очень активны. Это потому, что у них наружная $s-p$-оболочка состоит из семи электронов и может быть легко дополнена до замкнутой оболочки путем присоединения недостающего восьмого электрона.

Каждый полупериод периодической системы заканчивается так называемыми *переходными элементами*, обведенными в табл. 4 пунктирными рамками. Это триады: (железо, кобальт, никель), (рутений, родий, палладий), (осмий, иридий, платина), помещаемые обычно в одну клетку периодической системы.

Особого внимания заслуживают 14 элементов от церия до лютеция включительно, называемые *редкими землями* или *лантанидами*. В них происходит заполнение внутренней $4f$-оболочки. Поскольку при этом наружные оболочки практически остаются без изменения, все элементы редких земель обладают весьма близкими химическими свойствами, и поэтому их трудно отделить один от другого. Лантаниды в табл. 4 обведены сплошной рамкой.

Представляет интерес история открытия элемента 72 (гафния). Этот элемент до 1922 г. не был известен, но место для него ошибочно оставляли среди редких земель. Однако Бор указал, что по теоретическим соображениям элементы редких земель должны заканчиваться 71-м элементом (лютецием), а элемент 72 по химическим свойствам должен быть аналогом циркония ($Z=40$). После этого указания его стали искать и действительно обнаружили в циркониевых рудах.

Подобно лантанидам ведут себя *актиниды*. Так называют 14 элементов, большинство из которых получено искусственно. Это — элементы от тория до лоуренсия включительно. В табл. 4 они также обведены сплошной рамкой. В них происходит заполнение внутренней $5f$-оболочки, в то время как наружные оболочки практически остаются незатронутыми. Поэтому, как и лантаниды, актиниды обладают весьма близкими химическими свойствами.

Мы оборвали периодическую систему на элементе 109, искусственно полученном к настоящему времени. Это, конечно, не означает, что в дальнейшем не могут быть получены элементы с бо́льшими атомными номерами.

7. Успехи теории периодической системы химических элементов несомненны. Однако необходимо иметь в виду и принципиальные недостатки существующей теории. Один из них был уже указан в пункте 2. Добавим к нему следующее. Электроны в каждой оболочке атома характеризуются орбитальными квантовыми числами l. Это предполагает сохранение численного значения орбитального момента количества движения для каждого электрона. Но закон сохранения момента количества движения справедлив для частицы, движущейся в *центрально-симметричном силовом поле*, и не имеет места в других случаях. Поле же, в котором движется электрон в атоме, создается ядром и остальными электронами. Оно не обладает сферической симметрией. Даже в случае одного наружного электрона, когда все внутренние оболочки заполнены, сферическая симметрия получается в результате квантовомеханического усреднения. В уравнение же Шредингера, определяющее движение электронов, входит не усредненная потенциальная энергия, а потенциальная энергия, понимаемая классически, как функция координат всех (точечных) электронов (см. § 21, пункт 3).

§ 48. Рентгеновские лучи

1. Рентгеновские лучи в рентгеновских трубках получаются при торможении ускоренных электронов на аноде (в старых трубках — на антикатоде; см. т. III, § 117). Волновые свойства рентгеновских лучей были установлены в 1912 г. Лауэ и его сотрудниками Фридрихом (1883—1968) и Книппингом (1883—1935), осуществившими дифракцию этих лучей в кристаллах (см. т. IV, § 61). Еще раньше, в 1905 г., Баркла (1877—1944) установил, что если рентгеновские лучи действительно являются волнами, то эти волны должны быть *поперечными*. В опыте Баркла пучок рентгеновских лучей S (рис. 86) рассеивался на теле A. Наличие рассеяния обнаруживалось с помощью ионизационной камеры — рентгеновские лучи, попадая в камеру, производили ионизацию воздуха, делая его проводящим. Рассеянное под углом 90° излучение попадало на тело B и вновь рассеивалось. Оказалось, что интенсивность вновь рассеянного излучения в направлении BC, перпендикулярном к плоскости SAB, равна нулю, тогда как в других направлениях, в частности в направлении BD, антипараллельном SA, рассеяние происхо-

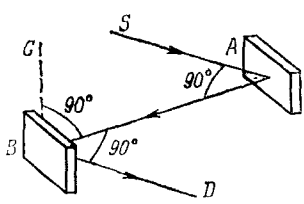


Рис. 86

дило. На основании этого Баркла и заключил, что рентгеновские волны, если рентгеновское излучение действительно состоит из них, должны быть поперечными.

В самом деле, если волны поперечны, то электрический вектор в падающем луче SA и возбужденные им колебания электронов в теле A можно разложить по направлениям AB и BC. Первые колебания, в направлении AB, излучения не дадут, так как колеблющийся электрон не излучает в направлении его колебаний. К телу B дойдет только волна с электрическим вектором, параллельным BC. Она возбудит колебания электронов в том же направлении. Следовательно, излучения в направлении BC не возникнет.

Разумеется, рентгеновские лучи в опытах Баркла должны были обладать достаточной жесткостью, чтобы на своем пути в воздухе не испытывать заметного поглощения. Для этого напряжение на трубке должно быть достаточно высоким. По той же причине тела A и B делались из материала с малым атомным номером Z (уголь в опытах Баркла). Иначе при высоких напряжениях на трубке в случае больших Z получилось бы собственное характеристическое излучение (см. ниже) и притом значительной интенсивности. Уголь, парафин и пр. дают слабое и мягкое собственное излучение, поглощающееся в воздухе на пути уже в несколько сантиметров, а потому не мешающее постановке опыта.

2. Баркла же установил, что рентгеновское излучение, исходящее из антикатода трубки, состоит из двух частей. Одна из них есть *тормозное излучение*, возникающее при торможении электронов в антикатоде. Его свойства совершенно не зависят от материала антикатода. Свойства другого существенно определяются материалом, из которого состоит антикатод. Рентгеновское излучение Баркла характеризовал его *жесткостью*, т. е. способностью проходить через различные вещества. Точная количественная характеристика стала возможной только после опыта Лауэ, упоминавшегося выше, когда были разработаны методы рентгеновской спектроскопии, позволившие измерять длины волн рентгеновского излучения (см. т. IV, § 61).

Тормозное излучение дает *сплошной спектр*. По аналогии с белым светом его называют также *белым рентгеновским излучением*. В сторону длинных волн интенсивность тормозного излучения спадает полого и асимптотически стремится к нулю. Со стороны коротких волн сплошной спектр обрывается резко (см. рис. 5). Как уже подробно указывалось в § 2, такая особенность сплошного рентгеновского излучения объясняется его *квантовой природой*. Коротковолновая граница сплошного рентгеновского спектра определяется формулой (2.6). Она совершенно не зависит от материала анода (антикатода), а определяется только напряжением на трубке. Вообще, относительное распре-

деление энергии по длинам волн в спектре тормозного рентгеновского излучения от материала анода не зависит. Последний влияет только на интегральную интенсивность излучения.

Характеристическое излучение, напротив, имеет *линейчатый спектр*, т. е. состоит из закономерно расположенных достаточно узких спектральных линий. Их длины волн зависят исключительно от материала анода. В этом отношении характеристическое излучение напоминает линейчатый спектр газов в оптической области. Электронная бомбардировка возбуждает как сплошное, так и характеристическое излучение, тогда как бомбардировка α-частицами или протонами возбуждает только характеристическое излучение. Рентгеновские лучи, испускаемые веществом при действии других рентгеновских лучей, состоят частично из рассеянного первичного пучка, частично из характеристического излучения самого вещества. Характеристическое излучение появляется только после того, как напряжение на трубке начинает превосходить некоторое определенное значение, зависящее лишь от материала анода.

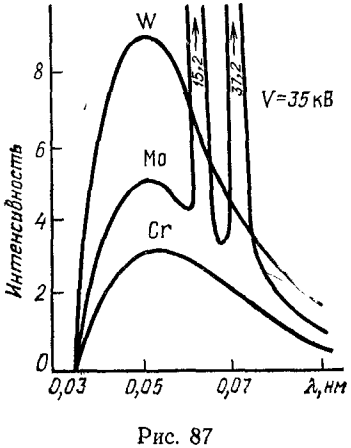


Рис. 87

На рис. 87 для напряжения на трубке $V = 35$ кВ приведены экспериментальные кривые спектрального распределения энергии рентгеновского излучения в случае антикатодов из вольфрама, молибдена и хрома. За меру интенсивности излучения принят ток в ионизационной камере. В случае молибдена, наряду со сплошным излучением, возбуждаются две линии характеристического излучения с длинами волн примерно $\lambda = 0{,}063$ и $\lambda = 0{,}071$ нм. Характеристическое излучение появляется и для хрома, но при более длинных волнах, не укладывающихся на рисунке. Но в случае вольфрама напряжения 35 кВ недостаточно для возбуждения характеристического излучения в диапазоне волн, приведенном на рисунке, — получается только сплошной спектр.

3. Каждая линия рентгеновского характеристического излучения, конечно, возникает в результате перехода атома с одного энергетического уровня на другой. Ее частота определяется правилом частот Бора:

$$\hbar\omega = \mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_0. \qquad (48.1)$$

Поскольку рентгеновское излучение коротковолновое, разность энергий в начальном и конечном состояниях атома очень велика

и в случае тяжелых элементов превосходит в тысячи, десятки и сотни тысяч раз соответствующую разность в оптической области спектра. Это указывает на то, что квантовые переходы совершаются *внутренними*, а не наружными (валентными) электронами атома. Но для того, чтобы такие переходы были возможны, необходимо, чтобы внутри электронной оболочки атома были *свободные места*, не заполненные электронами, на которые могут переходить электроны из других квантовых состояний атома. Такие свободные места образуются при воздействии на атом быстрых электронов, фотонов высоких энергий или других быстрых частиц.

Допустим, например, что с наиболее глубокого слоя K атома удален электрон. В результате этого энергия атома возрастает на энергию ионизации из K-слоя. Обозначим через $\mathscr{E}_1$ энергию атома после такого удаления электрона из K-слоя наружу. На освободившееся место перейдет электрон из соседнего L-слоя. K-слой окажется заполненным, а в L-слое не будет доставать одного электрона. Иными словами, получится атом, у которого из слоя L удален один электрон. Его энергия $\mathscr{E}_2$ меньше исходной энергии $\mathscr{E}_1$. Если в результате излучится рентгеновский квант, то его частота определится соотношением (48.1). На освободившееся место в слое L перейдет электрон из слоя M с излучением рентгеновского кванта более низкой частоты. То же произойдет с электроном из слоя N, и т. д. Конечно, переходы могут происходить не только между соседними слоями, но, например, между слоями M и K, N и K и т. д. Они возбуждают более жесткое излучение, чем переходы $L \to K$. В результате всех этих процессов возникнет *весь спектр* рентгеновского характеристического излучения атома.

Итак, частота линии характеристического рентгеновского излучения определяется разностью энергий энергетических уровней атома, найденной в предположении, что из каждого из них *удален один электрон*. При таком удалении атом переходит в возбужденное состояние — его энергия увеличивается на соответствующую энергию ионизации. Последняя тем больше, чем глубже лежит уровень невозбужденного атома. Из изложенного ясно, почему при рассмотрении рентгеновского излучения пользуются схемой уровней возбужденного атома, полученной в предположении, что с рассматриваемого уровня удален один электрон, тогда как число электронов на всех остальных уровнях остается неизменным. Из сказанного выше также следует, что схема уровней так возбужденного атома является *обращенной* по отношению к схеме энергетических уровней невозбужденного атома. Это значит, что в обращенной схеме энергетический уровень расположен тем выше, чем глубже он лежал до удаления с него электрона.

Обращенная схема энергетических уровней атома приведена на рис. 88. Электронные слои невозбужденного атома, соответствующие главным квантовым числам $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$, как известно, обозначаются соответственно через K, L, M, ... Такие

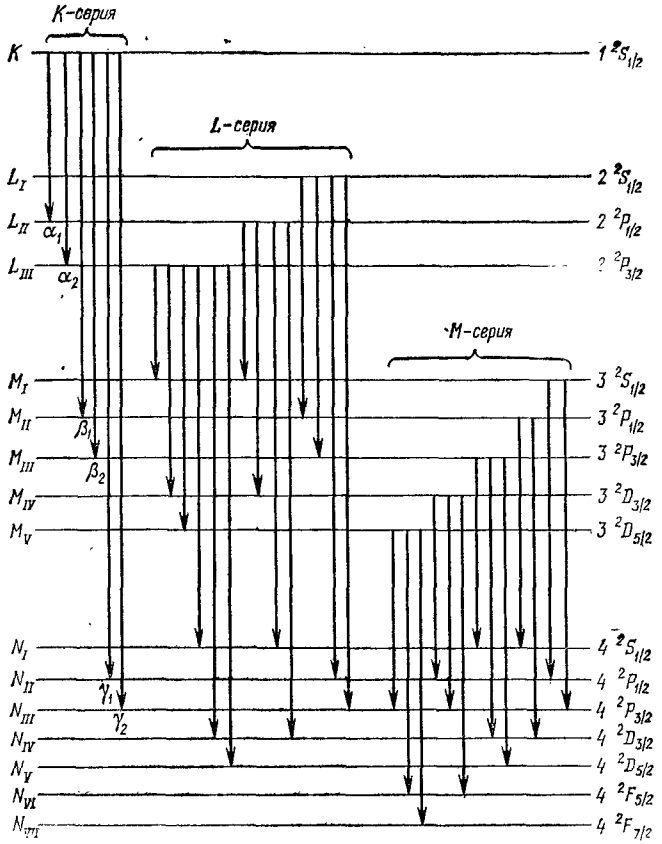


Рис. 88

же обозначения применяются и к атому, возбужденному в указанном выше смысле. Точно так же к возбужденному атому применяют спектроскопические обозначения типа $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$, ... Целесообразность этого мотивируется тем, что внутренние оболочки атома замкнуты; их момент количества движения равен нулю, а при удалении электрона уносимый им момент количества движения передается с противоположным знаком электронной оболочке, с которой он был удален.

В отсутствие магнитного поля энергия не может зависеть от магнитного квантового числа. Она практически зависит только

от квантовых чисел n и j. Слой K состоит из одного энергетического уровня $1^2S_{1/2}$ ($n=1$, $l=0$, $j=1/2$). Слой L ($n=2$) распадается на три подслоя, обозначаемые через L_I, L_{II}, L_{III}. Подслой L_I состоит из одной $2S$-оболочки. Два остальных подслоя представляют $2P$-оболочку, расщепляющуюся на две подоболочки $2^2P_{1/2}$ и $2^2P_{3/2}$. Их энергии различаются из-за спин-орбитального взаимодействия. Аналогично слой M ($n=3$) состоит из пяти подслоев, слой N ($n=4$) — из семи подслоев, обозначенных на рис. 88, и т. д.

4. Недостаток электрона в замкнутой оболочке атома можно рассматривать как «дырку» в этой оболочке. Формально можно считать, что дырка может находиться в различных квантовых состояниях и переходить из одного состояния в другое. Когда в электронной оболочке атома есть дырка, эта оболочка не замкнута. При переходе дырки на другую замкнутую оболочку последняя перестает быть замкнутой, а исходная оболочка восстанавливается до замкнутой. С этой точки зрения обращенная схема рентгеновских уровней атома аналогична обычной схеме энергетических уровней атома с одним наружным (валентным) электроном. Понятно, что сохраняют силу и все правила отбора при излучении, когда атом (дырка) переходит из одного квантового состояния в другое. Такими правилами отбора являются

$$\Delta J = -1,\ 0, +1; \quad \Delta L = \pm 1. \tag{48.2}$$

Все переходы, удовлетворяющие этим правилам отбора, изображены стрелками на рис. 88. Стрелки означают переходы возбужденного атома с высших энергетических уровней на более низкие, или, что то же самое, переходы дырки с уровня на уровень. В целях сокращения мы ограничились наличием в атоме только слоев K, L, M, N. Рисунок нетрудно дополнить переходами на подуровни слоев O ($n=5$) и P ($n=6$), если таковые имеются.

Характеристический спектр рентгеновского излучения состоит из серий линий, которые обозначаются буквами K, L, M, N, O. Серия K возникает при переходах возбужденного атома с уровня K на лежащие ниже подуровни слоев L, M, N, ... ; серия L — при аналогичных переходах с подуровней слоя L; серия M — при переходах с подуровней слоя M и т. д. Как видно из рисунка, линии серии K имеют дублетную структуру. Компоненты дублетов обозначаются соответственно через α_1, α_2; β_1, β_2; γ_1, γ_2, как видно из рис. 88. Серии L, M, N имеют более сложную мультиплетную структуру. Для линий этих мультиплетов применяются также обозначения греческими буквами с индексами. Буква α указывает, что переход совершился с ближайшего слоя, буква β — со следующего после ближайшего и т. д. Цифровые индексы при буквах α, β, γ нумеруют линии в порядке убывания длин волн.

Из приведенного объяснения возникновения характеристического рентгеновского излучения следует, что при возбуждении наиболее глубоко лежащего слоя K возникает не только серия K, но и *весь рентгеновский спектр*. Вообще, при возбуждении какой-либо серии или линии рентгеновского излучения появляются и все серии и линии рентгеновского излучения с бо́льшими длинами волн.

При освобождении электрона из какой-либо внутренней оболочки электрон за пределами атома может обладать каким угодно запасом кинетической энергии. В этом случае его энергия в конечном состоянии не квантуется. При переходе из этого неквантованного состояния на одно из свободных мест в оболочках атома возникает *сплошное рентгеновское излучение*.

5. В отличие от оптических линейчатых спектров с их сложностью и разнообразием, рентгеновские характеристические спектры различных элементов характеризуются простотой и однообразием. Это связано с тем, что при переходе от одного элемента к следующему структура внутренних электронных оболочек атома изменяется очень мало. При возрастании зарядового числа Z на единицу рентгеновский характеристический спектр элемента сохраняет свой вид; происходит лишь незначительное смещение всех рентгеновских линий в сторону более коротких волн. Эта особенность рентгеновских спектров впервые была обнаружена экспериментально Мозли в 1913 г. и истолкована им на основе теории Бора. Мозли систематически исследовал K- и L-серии рентгеновского излучения 38 различных элементов. Он пользовался кристаллическим спектрографом, работавшим по принципу брэгговских отражений (см. т. IV, § 61), в котором вместо ионизационной камеры была использована фотопластинка.

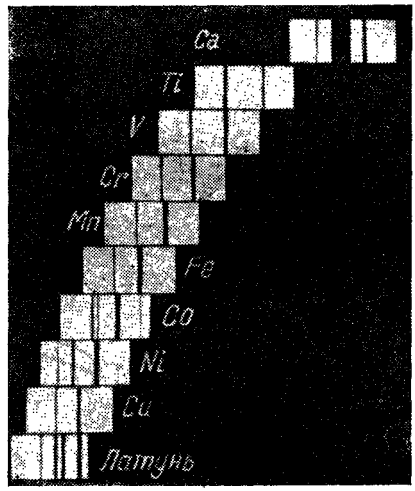


Рис. 89

На рис. 89 воспроизведена фотография K-серии различных элементов, полученная Мозли. Спектры различных элементов расположены относительно друг друга так, что расстояние каждой линии от левого края рисунка приблизительно пропорционально длине волны этой линии. Сами элементы расположены в порядке возрастания атомных номеров от кальция ($Z =$

=20) до цинка (Z=30), входящего в состав латуни. Замечательна регулярность, с которой возрастает частота характеристического K-излучения с возрастанием атомного номера элемента. Такой же регулярностью отличаются и изменения частот L-, M- и N-линий характеристического излучения при переходе от одного элемента к следующему. Например, из рис. 89 сразу видно, что между кальцием и титаном пропущен элемент с атомным номером $Z=21$. Это — скандий, предсказанный Менделеевым и открытый в 1879 г. Нильсоном и Клеве.

Исследования Мозли впервые экспериментально показали, что основной величиной, определяющей место элемента в периодической таблице, является не атомная масса, а *атомный номер элемента*. Вместе с тем характеристические рентгеновские спектры позволяют однозначно определять атомные номера элементов и таким образом судить, заполнены ли в периодической таблице все места или должны существовать еще не открытые элементы. Уже сам Мозли оставил место под номером 43 для неизвестного в то время элемента, полученного позднее искусственно и названного технецием. До исследований Мозли не было выяснено, какой из элементов — кобальт с атомной массой 58,933 или никель с атомной массой 58,71 — надо поставить раньше в периодической таблице. Из рис. 89 ясно видно, что кобальт надо поставить между железом и никелем, хотя его атомная масса и больше, чем у никеля. Участок периодической системы от $Z=58$ до $Z=71$ включительно занят элементами редких земель. Их химические свойства настолько близки, а атомные массы были известны настолько недостоверно, что правильность расположения этих элементов в периодической системе вызывала большие сомнения. Изучение рентгеновских спектров с использованием закона Мозли (см. ниже) устранило всякие сомнения. Оно показало, что от водорода до урана включительно должно существовать ровно 92 химических элемента.

Из изложенного выше о происхождении характеристических рентгеновских лучей следует, что длины волн таких лучей зависят исключительно от внутренней структуры электронных оболочек атома. Это есть *атомное свойство* элемента. Поэтому в сплавах и химических соединениях каждый элемент дает такой же характеристический спектр, какой получился бы в отсутствие других элементов. Это ясно проявляется на рис. 89. Спектр латуни получается простым наложением спектров меди и цинка, а в спектре кобальта отчетливо проявилось его загрязнение железом и никелем.

6. Мозли экспериментально установил, что квадратный корень из частоты колебаний $\sqrt{\nu}$ данной линии K-серии в зависимости от атомного номера элемента Z выражается плавной

кривой, очень близкой к прямой линии:

$$\sqrt{\nu} = M(Z - a), \tag{48.3}$$

где M и a — постоянные. Та же формула, но с другими численными значениями M и a, справедлива и для L-серии, а также для последующих серий M, N, O. Эта эмпирическая формула называется *законом Мозли*. Она и определяет смещение характеристических рентгеновских спектров при переходе от одного элемента к следующему. Последующие более точные измерения обнаружили некоторые отступления от простой линейной зависимости (48.3). Впрочем, эти отступления для K- и L-серий не являются сколько-нибудь значительными, а становятся заметными лишь для M-, N- и O-серий.

Строгое доказательство и установление точности закона Мозли дать невозможно, так как этот вопрос сводится к проблеме многих тел. Можно дать лишь грубую интерпретацию закона Мозли, сведя проблему многих тел к одноэлектронной задаче. Это приводит к вполне удовлетворительным результатам, в особенности для K- и L-серий, а главное — устанавливает физический смысл постоянных, входящих в формулу (48.3).

Пусть в слое K, состоящем из двух электронов, образовалась дырка, т. е. один электрон из этого слоя был удален за пределы атома. Пусть эта дырка заполняется электроном из слоя L, в результате чего произойдет излучение K_α-линии. Поведение этого электрона и будет интересовать нас в дальнейшем, пока не произойдет заполнение дырки в слое K. Можно считать, что на этот электрон все внешние электроны не действуют, так как они как бы образуют внешнюю оболочку со сферически распределенным зарядом в ней. Электрическое поле, действующее на рассматриваемый электрон, создается зарядом ядра и другим электроном, оставшимся в K-слое. Обе эти частицы можно заменить одной — ядром с «эффективным» зарядом $(Z-1)e$: другой электрон K-слоя как бы экранирует поле ядра атома.

Такое же рассуждение, хотя и менее четкое, применимо и в том случае, когда образовалась дырка в слое L, заполняемая в дальнейшем одним из электронов слоя M с излучением L_α-линии. В этом случае по-прежнему надо интересоваться поведением такого электрона, пока он не заполнит дырку в слое L. Теперь экранирование производится сначала двумя электронами слоя K и семью электронами слоя L. Однако в дальнейшем, пока рассматриваемый электрон не заполнил дырку в слое L, экранирующее действие некоторых электронов слоя L постепенно выпадает. Можно приближенно принять, что в экранирующем действии принимает участие как бы половина из оставшихся семи электронов из слоя L. Это значит, что эффективный заряд ядра можно считать равным $(Z-a)e$, где постоянная a называется *постоянной экранирования*. Можно ожидать, что для

L_α-линии $a \approx 5{,}5$, что не так плохо согласуется с тем, что дает опыт. Впрочем, на приведенное обоснование значения $a \approx 5{,}5$ следует смотреть как на грубую оценку. В частности, в наших рассуждениях не учтено, что уровень L состоит из трех подуровней. Точные значения постоянных экранирования следует определять экспериментально.

В обоих случаях задача свелась к одноэлектронной, подобно тому, как это имело место при объяснении спектральных серий щелочных металлов. Частоты излучаемых линий будут определяться формулой

$$\nu = cR(Z-a)^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right), \tag{48.4}$$

где R — постоянная Ридберга (см. § 13). Отсюда и получается формула (48.3), так как для рассматриваемой линии квантовые числа n_1 и n_2 фиксированы. Для K_α-линии $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, а $a = 1$, как это было обосновано выше. Поэтому

$$\nu_{K_\alpha} = {}^3/_4 cR(Z-1)^2. \tag{48.5}$$

Для L_α-линии $n_1 = 2$, $n_2 = 3$, так что

$$\nu_{L_\alpha} = {}^5/_{16} cR(Z-a_{L_\alpha})^2, \text{ где } a_{L_\alpha} \approx 5{,}5. \tag{48.6}$$

7. Рентгеновские спектры поглощения отличаются той характерной особенностью, что в них *нет обращения линий.* Если через слой какого-либо элемента пропустить пучок тормозного рентгеновского излучения (т. е. излучения, разлагающегося в сплошной спектр), то на месте характеристических линий не появятся темные линии, как это было бы в случае оптических спектров. Это объясняется тем, что в веществе, через которое проходит рентгеновский пучок, *нет атомов в возбужденных состояниях.* Все внутренние электронные оболочки заполнены, в них нет дырок, в которые при облучении рентгеновскими лучами могли бы перейти электроны из более глубоких энергетических уровней.

Поглощение рентгеновских лучей веществом совершенно не зависит от его оптических свойств. Например, белое прозрачное свинцовое стекло толщиной в несколько миллиметров практически полностью поглощает рентгеновские лучи, а потому и применяется для защиты персонала, обслуживающего рентгеновские установки. Тонкий же лист алюминия, абсолютно непрозрачный для видимого света, хорошо пропускает рентгеновские лучи; для рентгеновских лучей, получаемых в технических рентгеновских трубках (при напряжениях ~ 100 кВ), он почти совершенно прозрачен.

8. Параллельный пучок рентгеновских лучей при прохождении через вещество испытывает ослабление. Оно вызывается двумя причинами. Во-первых, *рассеянием*, когда часть лучей отклоняется в сторону и поэтому выходит из первоначального

пучка. Это явление аналогично рассеянию видимого света в мутных средах. Но в случае видимого света мутность среды вызывается либо наличием в среде посторонних частиц с другим показателем преломления, либо (при отсутствии таких частиц) флуктуациями плотности самого вещества (см. т. IV, § 98). Рассеяние на флуктуациях плотности называется *молекулярным* или *релеевским*. Для рентгеновских же лучей ввиду малости их длин волн всякая среда является *сильно мутной*. Здесь роль неоднородностей, вызывающих рассеяние, играют не малые макроскопические кусочки вещества, а отдельные атомы и даже электроны в атомах. В случае мягкого рентгеновского излучения, когда длина волны больше или сравнима с размерами атома, электроны в атоме ведут себя как связанные — атом рассеивает как целое, а потому волны, рассеиваемые отдельными электронами атома, *когерентны*. В противоположном случае очень жестких рентгеновских лучей длина волны мала по сравнению с размерами атома. Тогда на электронах атома происходит *некогерентное* комптоновское рассеяние.

Количественное различие в рассеянии видимого света и рентгеновского излучения можно иллюстрировать следующим примером. Параллельный пучок видимого света вследствие молекулярного рассеяния ослабевает в e раз в слое совершенно чистой воды толщиной ≈ 1 км, тогда как рентгеновский луч испытывает такое же относительное ослабление всего на расстоянии ≈ 5 см.

Во-вторых, ослабление пучка рентгеновских лучей происходит из-за *истинного поглощения* или *абсорбции*, когда часть энергии пучка в конце концов переходит в тепло.

Если параллельный пучок рентгеновских лучей монохроматичен ($\lambda = \text{const}$), то ослабление его интенсивности I на отрезке dx однородного вещества определяется соотношением $dI = -\mu I\, dx$, где постоянная μ называется *коэффициентом ослабления* рентгеновских лучей. Отсюда следует

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}, \tag{48.7}$$

т. е. при прохождении расстояния $x = 1/\mu$ интенсивность убывает в e раз. Ослабление интенсивности пучка происходит как за счет истинного поглощения, так и за счет рассеяния рентгеновских лучей, так что можно написать

$$\mu = \tau + \sigma, \tag{48.8}$$

где τ называется *коэффициентом истинного поглощения*, а σ — *коэффициентом рассеяния* рентгеновских лучей.

Все коэффициенты μ, σ, τ пропорциональны плотности вещества ρ, а потому удобнее пользоваться так называемыми *массовыми коэффициентами*, т. е. величинами

$$\mu_m = \mu/\rho, \quad \tau_m = \tau/\rho, \quad \sigma_m = \sigma/\rho. \tag{48.9}$$

Введя μ_m в формулу (48.7), запишем ее в виде

$$I(x) = I_0 e^{-\mu_m \rho x}. \qquad (48.10)$$

Если S — площадь поперечного сечения пучка, то величина $S\rho x$ означает массу вещества, проходимого рентгеновским пучком на расстоянии x. Следовательно, ρx есть масса вещества, проходимого пучком на расстоянии x, если площадь поперечного сечения пучка равна единице.

В теоретических расчетах еще удобнее пользоваться так называемыми *атомными коэффициентами*:

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} m = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N_A}, \quad \tau_a = \frac{\tau}{\rho} m = \frac{\tau}{\rho} \frac{A}{N_A}, \quad \sigma_a = \frac{\sigma}{\rho} m = \frac{\sigma}{\rho} \frac{A}{N_A}, \qquad (48.11)$$

где m — масса атома, равная $m = A/N_A$, A — масса моля, N_A — постоянная Авогадро. Эти коэффициенты имеют размерность площади, а потому могут быть истолкованы как *поперечные сечения атома* по отношению к ослаблению, поглощению и рассеянию рентгеновских лучей. Например, μ_a характеризует ослабление интенсивности рентгеновского пучка в слое, содержащем один атом на единице площади поперечного сечения пучка. Если в формулах (48.11) m означает массу не атома, а молекулы, то величины, определяемые этими формулами, следует назвать *молекулярными коэффициентами*.

9. Коэффициент поглощения рентгеновских лучей вообще возрастает с увеличением длины волны. Однако при некоторых значениях длины волны он резко падает, а затем начинает снова плавно возрастать. Такая особенность поглощения рентгеновских лучей имеет простое физическое объяснение. Пусть длина волны рентгеновских лучей настолько мала, что возбуждаются все рентгеновские уровни, включая K-уровень. На это возбуждение затрачивается энергия рентгеновских лучей. При увеличении длины волны, начиная с некоторого значения λ, энергии рентгеновского кванта становится недостаточно, чтобы возбудить K-уровень. Это и сказывается на резком уменьшении поглощения, — появляется так называемый *край поглощения*. При дальнейшем увеличении длины волны перестают последовательно возбуждаться L_{I}-, L_{II}-, L_{III}-уровни (см. схему уровней на рис. 88), что ведет к появлению новых краев поглощения и т. д.

Довольно точно соблюдается эмпирически установленное соотношение

$$\tau_a = CZ^4\lambda^3, \qquad (48.12)$$

где постоянная C испытывает всякий раз скачкообразное уменьшение при переходе через край поглощения. Из формулы

(48.12), конечно, следует

$$\sigma_m = \frac{\tau_a}{\rho} = C' \frac{Z^4 \lambda^3}{A}, \qquad (48.13)$$

где $C = CN_A$ — новая скачкообразно меняющаяся постоянная.

На схематическом рис. 90 изображен (в произвольных единицах) ход массового коэффициента поглощения для серебра и меди в зависимости от длины волны λ. На вертикальной оси отложена величина $\tau_m^{1/3}$. Зависимость всюду линейная, но при длинах волн $\lambda = 0{,}0485$ нм для серебра и $\lambda = 0{,}13785$ нм для меди наблюдается край поглощения, связанный с прекращением возбуждения K-уровня. Если бы кривую поглощения для серебра продолжить в сторону более длинных волн, то на ней появились бы три зубца при длинах волн 0,3245, 0,3506, 0,3993 нм, соответствующие новым краям поглощения (уровень L тройной, как видно из рис. 88).

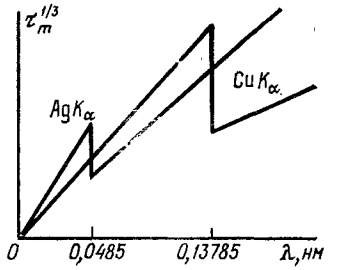


Рис. 90

Особенность поглощения рентгеновских лучей состоит в том, что оно является число *атомным свойством*. Молекулярный коэффициент поглощения *аддитивно складывается* из атомных коэффициентов элементов, входящих в состав молекулы. Пользуясь этим, молекулярные коэффициенты поглощения бесчисленного множества химических соединений можно вычислить, зная атомные коэффициенты поглощения элементов. Далее, как видно из формулы (48.12), атомные коэффициенты поглощения быстро возрастают с увеличением порядкового номера элемента — пропорционально Z^4. На этих особенностях поглощения рентгеновских лучей основано их применение для целей просвечивания (см. задачу 1 к этому параграфу).

10. В заключение этого параграфа рассмотрим еще одно явление, происходящее в электронной оболочке атома и вызывающее также поглощение рентгеновских лучей. Оно называется *эффектом Оже* (р. 1899) или *автоионизацией возбужденного атома*. Это явление связано с перераспределением энергии внутри возбужденного атома. В отличие от обычной фотоионизации, когда поглощенный рентгеновский квант приводит непосредственно к вылету электрона за пределы атома, эффект Оже происходит в две стадии. На первой стадии происходит поглощение рентгеновского кванта, сопровождающееся возбуждением атома, а именно освобождением электрона из K-слоя, т. е. образованием дырки в этом слое. На второй стадии происходит заполнение этой дырки электроном, перескакивающим из L-слоя. Избыток энергии $\mathscr{E}_K - \mathscr{E}_L$ либо выделяется в виде кванта ха-

рактеристического излучения, что было рассмотрено выше, либо приводит к выбрасыванию одного электрона из вышележащих оболочек атома. Этот процесс и называется эффектом Оже, а выброшенный электрон — *электроном Оже*. Таким образом, дырка в L-слое сохраняется, но возникает вторая дырка в одном из вышележащих слоев. Иными словами, атом становится дважды ионизованным.

Фотографируя в камере Вильсона фотоэлектроны, освобождаемые рентгеновскими лучами из атомов тяжелых инертных газов (например, криптона), Оже обнаружил, что в некоторых случаях в одной и той же точке берут начало *два электронных следа*. Один электрон образуется в результате обычной фотоионизации на K-слое, другой — вследствие внутреннего перераспределения энергии возбужденного атома, т. е. вследствие эффекта Оже.

Электроны Оже всегда уносят значительную долю энергии возбужденного атома. Особенно сильно эффект Оже проявляется в тех случаях, когда переходы с излучением фотонов запрещены (например, в 0 — 0-переходах).

ЗАДАЧИ

1. Сравнить коэффициенты поглощения рентгеновских лучей для костей и тканей человеческого тела. Вещество кости в основном составляет фосфорнокислый кальций $Ca_3(PO_4)_2$. Поглощение ткани обусловлено главным образом входящей в нее водой H_2O.

Р е ш е н и е. На основании формулы (48.12) с учетом значений порядковых номеров элементов получим

$$\frac{(\tau_a)_{\text{кость}}}{(\tau_a)_{\text{ткань}}} = \frac{3 \cdot 20^4 + 2 \cdot 15^4 + 8 \cdot 8^4}{2 \cdot 1^4 + 8^4} \approx 150.$$

Для определения отношения массовых коэффициентов поглощения, согласно (48.13), надо учесть отношение молекулярных масс рассматриваемых химических соединений. Для $Ca_3(PO_4)_2$ $A = 3 \cdot 40 + 2 \cdot 30 + 8 \cdot 16 = 308$; для H_2O $A = 2 \cdot 1 + 16 = 18$. Поэтому

$$\frac{(\tau_m)_{\text{кость}}}{(\tau_m)_{\text{ткань}}} \approx 150 \cdot \frac{18}{308} \approx 9,$$

т. е. массовый коэффициент поглощения кости примерно в 10 раз превосходит такой же коэффициент ткани. Из-за различия плотностей отношение коэффициентов поглощения $(\tau)_{\text{кость}}$ и $(\tau)_{\text{ткань}}$ еще примерно в 2—3 раза больше. Этого достаточно, чтобы понять, почему на рентгеновских снимках тень от костей выделяется так резко.

2. Как известно, у редких земель внутренняя оболочка f заполняется после заполнения наружных оболочек. Таким образом, внутри электронной атмосферы атома имеются незаполненные места — дырки. Может ли происходить спонтанное рентгеновское излучение, возникающее при заполнении таких дырок?

О т в е т. Не может, так как при переходе электрона из наружных оболочек в рассматриваемую дырку энергия атома не уменьшается, а увеличивается.

§ 49. Атом гелия

1. Простейшими после атома водорода являются атом гелия ($Z = 2$) и аналогичные ему ионы Li^+ ($Z = 3$), Be^{++} ($Z = 4$), B^{3+} ($Z = 5$), ..., электронные оболочки которых содержат по два электрона. В спектрах этих двухэлектронных атомов и ионов встречаются те же спектральные серии, что и у атомов щелочных металлов, но каждая из серий представлена в двух экземплярах: есть две главные серии, две резкие, две диффузные и т. д. В одном экземпляре серий все линии простые (синглеты), тогда как в другом — триплеты, т. е. каждая из линий состоит из трех близко расположенных линий.

Наиболее известной в спектре гелия является желтая линия D_3, благодаря которой гелий впервые был обнаружен на Солнце в 1867 г. Это — триплет с длинами волн 587,5963; 587,5643 и 587,5601 нм и отношениями интенсивностей 1 : 3 : 5. Расстояние между двумя последними линиями составляет всего 0,0042 нм. Поэтому долгое время эти две линии принимали за одну, а триплет D_3 — за дублет. Триплет D_3 является первым членом первой побочной серии триплетов. Главная серия триплетов гелия лежит в инфракрасной части спектра. Соответствующие серии синглетов расположены преимущественно в области ультрафиолета.

Между синглетными и триплетными энергетическими уровнями гелия не осуществляются квантовые переходы (так называемый *запрет интеркомбинаций*). Этот факт послужил основанием для гипотезы, согласно которой гелий состоит из двух различных элементов: *ортогелия*, дающего триплетные линии, и *парагелия*, спектральные линии которого — синглеты. Гипотеза эта, как будет показано в дальнейшем, оказалась неправильной, а запрет интеркомбинаций — не абсолютно точным правилом. Это видно из того, что в спектре гелия имеется линия, правда единственная, с длиной волны 591,6 нм, получающаяся при переходе с триплетного уровня $^3P_{1/2}$ на синглетный уровень $^1S_0$.

2. Теория многоэлектронных атомов в квантовой механике не встречает принципиальных трудностей, хотя практические вычисления весьма сложны и громоздки и могут быть выполнены только на машинах. В простейшем случае атома гелия и аналогичных ему ионов, если не учитывать спины, задача сводится к решению уравнения Шредингера с двумя электронами. Ниже рассматривается этот случай, хотя все вычисления и опускаются. Для стационарного состояния уравнение Шредингера записывается в виде

$$\hat{H}\psi \equiv (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{U}_{12})\psi = \mathscr{E}\psi, \qquad (49.1)$$

где волновая функция ψ зависит от координат обоих электронов, $\mathscr{E}$ — энергия стационарного состояния, $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ — гамильтонианы

первого и второго электронов в отсутствие взаимодействия между ними:

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}, \qquad (49.2)$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}, \qquad (49.3)$$

а $\hat{U}_{12}$ — часть полного гамильтониана, учитывающая взаимодействие между электронами:

$$\hat{U}_{12} = e^2/r_{12}. \qquad (49.4)$$

Здесь ∇_1^2 и ∇_2^2 — операторы Лапласа для первого и второго электронов:

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}.$$

Через $r_1(x_1, y_1, z_1)$, $r_2(x_2, y_2, z_2)$ обозначены радиусы-векторы и декартовы координаты первого и второго электронов, а через r_{12} — расстояние между ними. Заряд ядра для общности принят равным Z (в случае гелия $Z = 2$). Ядро атома в рассматриваемом приближении считается неподвижным и принимается за начало координат.

3. Сформулированная задача аналогична классической задаче трех тел, рассматриваемой в небесной механике. В ней речь идет о движении двух планет в гравитационном поле Солнца с учетом гравитационного взаимодействия между самими планетами. Такая задача, хотя в принципе и допускает аналитическое решение в виде рядов, но эти ряды абсолютно непригодны для практических расчетов (см. подстрочное примечание к § 16 на стр. 91). Но в небесной механике разработаны превосходные приближенные методы расчета, вполне удовлетворяющие высоким требованиям наблюдательной астрономии. В их основе лежит *теория возмущений*, использующая тот факт, что взаимодействие между планетами мало по сравнению с взаимодействием каждой планеты с Солнцем. В нулевом приближении взаимодействием между планетами можно совсем пренебречь. Используя решение, полученное в нулевом приближении, можно затем учесть взаимодействие между планетами в первом приближении, после этого найти второе приближение и т. д. По тому же пути идет и теория возмущений квантовой механики в случае атома с двумя электронами. Она также в нулевом приближении отбрасывает взаимодействие между электронами. Правда, здесь ситуация значительно менее благоприятна, чем в небесной механике, так как взаимодействие между электронами отнюдь не мало по сравнению с взаимодействием каждого из них с атомным ядром. Однако получающиеся результаты

довольно удовлетворительны, чем и оправдывается использование методов теории возмущений.

Трудность задачи об атоме гелия обусловлена наличием в уравнении (49.1) члена $U_{12}\psi$, зависящего от координат *обоих* электронов. Благодаря этому уравнение (49.1) не имеет решений с разделяющимися переменными. В теории возмущений член $U_{12}\psi$ рассматривается как «малая» поправка и в нулевом приближении отбрасывается. Таким образом, уравнение нулевого приближения имеет вид

$$\hat{H}^0\psi^0 = \mathscr{E}^0\psi^0, \tag{49.5}$$

где через $\hat{H}^0$ обозначен гамильтониан в нулевом приближении, т. е. оператор $\hat{H}^0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, в котором возмущающий член $\hat{U}_{12}$ отброшен. Аналогично, через ψ^0 и $\mathscr{E}^0$ обозначены волновая функция и собственное значение энергии в нулевом приближении. Найдя величины ψ^0 и $\mathscr{E}^0$, ищем решение в первом приближении $\psi = \psi^0 + \psi^1$, $\mathscr{E} = \mathscr{E}^0 + \mathscr{E}^1$. Для этого служит уравнение

$$(\hat{H}^0 + \hat{U}_{12})(\psi^0 + \psi^1) = (\mathscr{E}^0 + \mathscr{E}^1)(\psi^0 + \psi^1),$$

или на основании (49.5)

$$\hat{H}^0\psi^1 + \hat{U}_{12}\psi^0 + \hat{U}_{12}\psi^1 = \mathscr{E}^1\psi^0 + \mathscr{E}^0\psi^1 + \mathscr{E}^1\psi^1.$$

Здесь величины $U_{12}\psi^1$ и $\mathscr{E}^1\psi^1$ следует рассматривать как «малые» более высокого порядка и в первом приближении отбросить. Таким образом, в первом приближении

$$(\hat{H}^0 - \mathscr{E}^0)\psi^1 = (\mathscr{E}^1 - \hat{U}_{12})\psi^0. \tag{49.6}$$

Это — неоднородное уравнение, правая часть которого известна. Можно весьма просто доказать (на чем мы не останавливаемся), что уравнение (49.6) имеет решение только при таких значениях параметра $\mathscr{E}^1$, когда правая часть ортогональна к волновой функции ψ^0 нулевого приближения, т. е.

$$\int \psi^{0*}(\mathscr{E}^1 - \hat{U}_{12})\psi^0\, d\tau = 0,$$

причем интегрирование производится по шестимерному объему $d\tau = dx_1\, dy_1\, dz_1\, dx_2\, dy_2\, dz_2$ обоих электронов. Таким образом, если функция ψ^0 нормирована к единице, то получается

$$\mathscr{E}^1 = \int \psi^{0*} U_{12}\psi^0\, d\tau, \tag{49.7}$$

т. е. поправка $\mathscr{E}^1$ к энергии в первом приближении равна потенциальной энергии U_{12} взаимодействия электронов, усредненной с помощью волновых функций нулевого приближения. Вычислив $\mathscr{E}^1$, можно затем решить уравнение (49.6) и найти ψ^1, на чем мы не останавливаемся.

Аналогичным путем можно найти второе приближение $\mathscr{E} = \mathscr{E}^0 + \mathscr{E}^1 + \mathscr{E}^2$, $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \psi^2$, рассматривая поправки $\mathscr{E}^2$ и ψ^2 как величины еще более высокого порядка малости, и т. д.

4. Обратимся теперь к уравнению (49.5), т. е. к решению в нулевом приближении. В более подробной записи это уравнение гласит

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi^0 = \mathscr{E}^0\psi^0, \tag{49.8}$$

где оператор $\hat{H}_1$ зависит только от координат первого электрона, а оператор $\hat{H}_2$ — только от координат второго. Поэтому решение ψ^0 будет решением с разделяющимися переменными:

$$\psi^0 = \psi^0(1)\,\psi^0(2), \tag{49.9}$$

где цифрой 1 обозначена совокупность координат первого, а цифрой 2 — второго электронов. После подстановки в предыдущее уравнение и деления на $\psi^0 = \psi^0(1)\psi^0(2)$ получится

$$\frac{\hat{H}_1\psi^0(1)}{\psi^0(1)} + \frac{\hat{H}_2\psi^0(2)}{\psi^0(2)} = \mathscr{E}^0.$$

Первое слагаемое в левой части зависит только от координат 1, а второе — только от координат 2. Так как сумма этих слагаемых $\mathscr{E}^0$ постоянна, то должно быть постоянно и каждое из слагаемых в отдельности. Иными словами, должны выполняться уравнения

$$\hat{H}_1\psi^0(1) = \mathscr{E}_1^0\psi^0(1), \quad \hat{H}_2\psi^0(2) = \mathscr{E}_2^0\psi^0(2), \tag{49.10}$$

где $\mathscr{E}_1^0$ и $\mathscr{E}_2^0$ — постоянные, удовлетворяющие условию

$$\mathscr{E}_1^0 + \mathscr{E}_2^0 = \mathscr{E}^0. \tag{49.11}$$

Оба уравнения (49.10) по существу тождественны. Они отличаются друг от друга только обозначениями координат первого и второго электронов, а также численными значениями постоянных $\mathscr{E}_1^0$ и $\mathscr{E}_2^0$ (поскольку электроны могут находиться в различных состояниях; если же эти состояния одинаковы, то $\mathscr{E}_1^0 = \mathscr{E}_2^0$). Каждое из уравнений (49.10) описывает стационарное состояние электрона в поле ядра в предположении, что взаимодействие между электронами не учитывается. В этом предположении

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}. \tag{49.12}$$

Тем самым задача в нулевом приближении сведена к задаче нахождения собственных функций и собственных значений одноэлектронного водородоподобного атома. Решение последней задачи хорошо известно.

5. Найдем прежде всего в нулевом приближении энергию полной ионизации нейтрального атома гелия, т. е. работу по

удалению в бесконечность обоих его электронов, когда сам атом находится в основном состоянии. Работа по удалению электрона в бесконечность из атома водорода в основном состоянии равна $\mu e^4/2\hbar^2 \approx 13{,}539$ эВ. Для однократно ионизованного гелиеподобного атома эта работа в Z^2 раз больше (см. формулу (13.12)). Поэтому, согласно формуле (49.11), работа по удалению обоих электронов гелиеподобного атома в бесконечность в нулевом приближении будет

$$\mathscr{E}^0_{\text{иониз}} = 2Z^2 \cdot \mu e^4/2\hbar^2. \qquad (49.13)$$

Результат этот вполне очевиден, поскольку в нулевом приближении взаимодействие электронов не учитывается. В частности, для атома гелия формула (49.13) дает $\mathscr{E}_{\text{иониз}} = 108{,}3$ эВ.

Зная волновую функцию (49.9) в нулевом приближении, можно по формуле (49.7), в которой следует положить $U_{12} = e^2/r_{12}$, найти поправку к энергии полной ионизации гелиеподобного атома, которую дает первое приближение. Вычисления приводят к результату

$$(\mathscr{E}^0 + \mathscr{E}^1)_{\text{иониз}} = \left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right)\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}. \qquad (49.14)$$

Численные результаты приведены в табл. 5. В нулевом приближении, как и следовало ожидать, получается большое различие

Таблица 5

Атом или ион	Энергия полной ионизации, эВ			
	Наблюдено	Вычислено		
		в нулевом приближении	в первом приближении	по Хиллераасу
He	78,98	108,3	74,46	78,98
Li^+	198,04	243,7	192,9	198,03
Be^{2+}	371,51	433,2	365,5	371,49
B^{3+}	599,43	676,9	592,3	599,40
C^{4+}	881,83	974,8	873,3	881,82

между вычислением и опытом: ошибка составляет примерно 40 % для He и 10 % для C^{4+}. Но уже в первом приближении получается хорошее согласие теории с опытом. Это тем более удивительно, что энергия взаимодействия между электронами отнюдь не мала по сравнению с энергией их взаимодействия с атомными ядрами. Многие авторы вычисляли в высших приближениях энергии ионизации и возбуждения атома гелия, а также разработали более совершенные методы, отличные от теории возмущений. Не имея возможности останавливаться на этих вопросах, приводим в последнем столбце таблицы результаты рас-

четов Хиллерааса (1898—1965), полученные без учета конечности масс ядер и поправок на теорию относительности. Согласие с опытом изумительно хорошее.

6. Обратимся теперь к объяснению, почему в спектрах гелия и гелиеподобных ионов происходит удвоение спектральных серий, о котором говорилось в начале этого параграфа. Заметим прежде всего, что все серии получаются путем возбуждения одного электрона, а не обоих электронов сразу. Последний процесс значительно менее вероятен, чем первый, и рассматриваться не будет. Поэтому рассмотрим в нулевом приближении такое состояние атома, когда один электрон не возбужден, а другой находится в возбужденном состоянии. Состояние первого электрона в нулевом приближении описывается волновой функцией $\psi_1^0(1)$, а второго — функцией $\psi_k^0(2)$. Нижний индекс означает совокупность трех квантовых чисел (n, l, m_l), характеризующих состояние электрона. В частности, нижнему индексу 1 соответствует нормальное (невозбужденное) состояние ($n=1$, $l=0$, $m_l=0$). От наличия спина электрона мы временно отвлекаемся.

Волновая функция обоих электронов в нулевом приближении представится произведением $\psi_1^0(1)\,\psi_k^0(2)$. Однако такая функция не удовлетворяет требованию тождественности одинаковых частиц (электронов). Если в ней поменять местами первый и второй электроны, то получится функция $\psi_k^0(1)\,\psi_1^0(2)$, описывающая то же состояние атома: имеет место обменное вырождение (см. § 46). Линейной суперпозицией обоих квантовых состояний получается множество мыслимых состояний одной и той же энергии. Из них из-за тождественности электронов могут реализоваться только состояния, описываемые симметричными и антисимметричными волновыми функциями

$$\psi_s^0(1, 2) = \psi_1^0(1)\,\psi_k^0(2) + \psi_k^0(1)\,\psi_1^0(2),$$
$$\psi_a^0(1, 2) = \psi_1^0(1)\,\psi_k^0(2) - \psi_k^0(1)\,\psi_1^0(2). \qquad (49.15)$$

[Симметрия и антисимметрия функций (49.15) относится к операции, в которой электроны обмениваются своими местами, т. е. аргументами в волновой функции, причем «место» характеризуется значениями только пространственных координат: спиновые координаты во внимание не принимаются. Между тем принцип антисимметрии волновых функций, которому должны подчиняться электроны, имеет в виду *полные* волновые функции, т. е. функции, зависящие не только от пространственных, но и от спиновых координат электронов. Здесь «место» электрона в волновой функции определяется не тремя, а *четырьмя* координатами. Поэтому обе неполные, т. е. пространственные функции (49.15), поскольку они удовлетворяют требованию

неразличимости тождественных частиц, допустимы при квантовом описании состояния атома. Это утверждение содержится также в первоначальной упрощенной формулировке принципа Паули. Последний исключает такие состояния атома, в которых оба электрона имеют одинаковые четверки квантовых чисел n, l, m_l, m_s, но не запрещает, чтобы у электронов были одинаковыми три квантовых числа при различии четвертых. В частности, возможны состояния, у которых $k = 1$, когда оба электрона находятся в основном состоянии, которое характеризуется значениями квантовых чисел $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. Для такого состояния, понятно, из двух возможных функций (49.15) надо взять только симметричную, так как антисимметричная тождественно обращается в нуль В этом случае обменное вырождение отсутствует, а потому основному состоянию соответствует только одна волновая функция и один уровень энергии]

Теперь каждое из выражений (49.15) можно принять в качестве нулевого приближения и по методу теории возмущений отыскать первое приближение. Таким путем будут найдены две волновые функции, одна из которых симметрична по координатам, а другая антисимметрична. Их можно обозначить соответственно через $\psi_s(1, 2)$ и $\psi_a(1, 2)$ без верхнего индекса 0. Состояние с антисимметричной волновой функцией $\psi_a(1, 2)$ называется *ортосостоянием*, а с симметричной волновой функцией $\psi_s(1, 2)$ — *парасостоянием*. Таким образом, двух гелиев, как различных химических элементов, не существует. Орто- и парагелий суть *один и тот же химический элемент, но находящийся в различных квантовых состояниях*. Тем самым объяснено происхождение двух систем термов и соответствующих спектральных переходов между ними Понятно, что такие переходы, если они сопровождаются излучением света, должны подчиняться правилам отбора, о которых говорилось в § 39.

7. Знание волновых функций нулевого приближения позволяет вычислить по формуле (49.7) поправку к энергии атома в первом приближении. Эта формула предполагает, однако, что волновая функция нормирована к единице. Поэтому и обе функции (49.15), симметричную и антисимметричную, надо предварительно нормировать. Обозначим соответствующие постоянные нормирующие множители через C_s и C_a. Для фактического проведения расчета, конечно, эти нормирующие множители надо вычислить. Мы не будем этого делать, так как нашей целью является только выяснение *принципиальной физической стороны вопроса*, а для этого знания численных значений C_s и C_a не требуется. Однако различие C_s и C_a должно быть учтено. (Если бы C_s и C_a были одинаковы, то нормирующие множители можно было бы опустить, предполагая, что комбинации (49.15) уже нормированы.)

Для состояний, описываемых симметричной волновой функцией, поправка к энергии равна

$$\mathscr{E}_s^1 = |C_s|^2 \int \psi_s^{0*} \frac{e^2}{r_{12}} \psi_s^0 \, d\tau = |C_s|^2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_s^0|^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2, \quad (46.16)$$

где $d\tau_1 = dx_1 \, dy_1 \, dz_1$, $d\tau_2 = dx_2 \, dy_2 \, dz_2$, а для состояний, описываемых антисимметричной волновой функцией,

$$\mathscr{E}_a^1 = |C_a|^2 \int \psi_a^{0*} \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^0 \, d\tau = |C_a|^2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_a^0|^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2. \quad (49.17)$$

Подставив сюда значения волновых функций из (49.15) и выполнив умножение с учетом тождественности электронов, получим

$$\mathscr{E}_s^1 = |C_s|^2 (I_к + I_{об}), \quad \mathscr{E}_a^1 = |C_a|^2 (I_к - I_{об}), \quad (49\,18)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} I_к &= 2 \int \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_1^0(1)|^2 |\psi_k^0(2)|^2 \, d\tau, \\ I_{об} &= 2 \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1^0(1) \psi_k^{0*}(1) \psi_k^0(2) \psi_1^{0*}(2) \, d\tau. \end{aligned} \quad (49.19)$$

Из формул (49.16) и (49.17) видно, что энергии $\mathscr{E}_s^1$ и $\mathscr{E}_a^1$ существенно положительны. Величина $I_к$ также существенно положительна, как это ясно из первой формулы (49.19). Таким образом,

$$I_к + I_{об} > 0, \quad I_к - I_{об} > 0.$$

Величина $I_{об}$ также положительна, как показывает фактическое вычисление ее с использованием явных выражений волновых функций водородоподобных атомов. Таким образом, как видно из формул (49.18), *энергетические уровни парасостояния лежат ниже энергетических уровней ортосостояния.* Поэтому *нормальным состоянием гелия является парасостояние.*

Член $I_к$ имеет наглядное классическое истолкование. Заряд одного электрона как бы «размазан» в пространстве с объемной плотностью $\rho_1 = e|\psi_1^0(1)|^2$, а другого — с объемной плотностью $\rho_2 = e|\psi_k^0(2)|^2$. Подынтегральное выражение в $I_к$ имеет смысл потенциальной энергии отталкивания зарядов $\rho_1 d\tau_1$ и $\rho_2 d\tau_2$, а интеграл в целом — потенциальной энергии взаимодействия обоих размазанных по пространству зарядов. Член $I_{об}$ не имеет классического истолкования и является сугубо квантовым. Выражаясь образно, можно сказать, что $I_{об}$ появляется потому, что каждый электрон как бы одновременно находится и в состоянии ψ_1^0, и в состоянии ψ_k^0. Величина $I_{об}$ называется *обменной энергией*, а соответствующее ей взаимодействие — *обменным взаимодействием.* Наличием обменной энергии и объясняется пони-

жение энергетических уровней парасостояния и повышение уровней ортосостояния.

Не следует думать, что обменная энергия есть какой-то особый вид энергии. Она появляется только в результате *принципиальной неразличимости* двух квантовых состояний, из которых одно получается из другого в результате перестановки двух тождественных взаимодействующих частиц. Поэтому обменное взаимодействие специфично не только для кулоновских сил, а имеет место в системе любых тождественных частиц независимо от природы сил взаимодействия между ними. Например, обменное взаимодействие существует между нуклонами атомного ядра и проявляется в так называемом *насыщении ядерных сил*. Обменным взаимодействием объясняется явление ферромагнетизма.

8. Объясним теперь разделение спектральных термов атома гелия и соответствующих им спектральных линий на синглетные и триплетные. Для этого надо учесть наличие спинов у электронов. В нулевом приближении пространственная и спиновая части полной волновой функции разделяются, так что она может быть представлена в виде произведения пространственной и спиновой волновых функций. Конечно, как и пространственные, спиновые волновые функции должны удовлетворять требованию либо симметрии, либо антисимметрии. Поэтому спиновых функций может быть только четыре, а именно:

$$\begin{aligned}
\varphi_s^{(1)} &= \varphi_+(1)\,\varphi_+(2)\ \uparrow\uparrow,\\
\varphi_s^{(2)} &= \varphi_-(1)\,\varphi_-(2)\ \downarrow\downarrow,\\
\varphi_s^{(3)} &= \varphi_+(1)\,\varphi_-(2)+\varphi_+(2)\,\varphi_-(1)\ \uparrow\downarrow,\\
\varphi_a^{(4)} &= \varphi_+(1)\,\varphi_-(2)-\varphi_+(2)\,\varphi_-(1)\ \uparrow\downarrow.
\end{aligned} \tag{49.20}$$

Здесь спиновые функции, в отличие от пространственных, обозначены буквой φ. Значок $+$ у функции указывает, что проекция m_s спина электрона на направление, выделяемое орбитальным моментом, равна $+1/2$, а минус означает, что она равна $-1/2$. Это для наглядности отмечено направлениями стрелок, поставленных справа у волновых функций. Первая симметричная функция $\varphi_s^{(1)}$ означает, что проекции m_s спинов обоих электронов равны $+1/2$, вторая $\varphi_s^{(2)}$ — что обе они равны $-1/2$. В третьей симметричной функции $\varphi_s^{(3)}$ проекции спинов обоих электронов имеют противоположные знаки. Таким образом, в первых двух случаях полный спин обоих электронов будет 1, причем его проекции соответственно равны $+1$ и -1. Но если полный спин равен 1, то его проекции на избранное направление могут иметь три значения: $+1$, -1 и 0. Третий случай и осуществляется оставшейся симметричной волновой функцией $\varphi_s^{(3)}$.

Что касается антисимметричной спиновой функции $\varphi_a^{(4)}$, то ей соответствует проекция спина, равная нулю. А так как это единственная проекция, то полный спин в этом состоянии также равен нулю.

Четыре спиновые функции (49.20) можно комбинировать с пространственными функциями ψ_s и ψ_a, чтобы получить полную волновую функцию. Однако, поскольку речь идет о системах двух электронов, полная волновая функция их должна быть антисимметрична относительно операции перестановки частиц в полной волновой функции, характеризующейся пространственными и спиновыми координатами. Этому условию удовлетворяют только четыре комбинации:

$$\varphi_s^{(1)}\psi_a, \quad \varphi_s^{(2)}\psi_a, \quad \varphi_s^{(3)}\psi_a \quad \text{и} \quad \varphi_a^{(4)}\psi_s.$$

От их нормировки, не играющей роли в разбираемом вопросе, можно отвлечься. Пока что речь шла только о комбинациях в нулевом приближении. Но и во всех последующих приближениях из-за симметрии энергии взаимодействия Ze^2/r_{12} возникают волновые функции того же типа симметрии. Первые три функции образуют триплет с полным спином 1 и его проекциями $+1$, -1, 0. Этому триплету соответствует ортосостояние. Его энергетические уровни и спектральные линии, подчиняющиеся правилам отбора, расщепляются на три подуровня и три компоненты из-за спин-орбитального взаимодействия. В этом состоянии атомы гелия имеют отличные от нуля магнитные моменты, а потому в магнитном поле дают зеемановское расщепление.

Волновая же функция $\varphi_a\psi_s$ описывает парасостояние. В этом случае проекция полного спина равна нулю. А так как это синглетное состояние, то и полный спин в парасостоянии будет нуль. Атомы гелия в синглетном состоянии не имеют магнитных моментов, а потому не дают зеемановского расщепления.

Что касается запрета интеркомбинаций, о котором было сказано в начале этого параграфа, то этот запрет связан с сохранением спина электронов при излучении, а потому не является абсолютно жестким и допускает исключения (см. § 39, пункт 5).

ЗАДАЧИ

1. Зная энергию полной ионизации нейтрального атома гелия (см. табл. 5) в основном состоянии, найти энергию однократной ионизации того же атома, а затем энергию ионизации образовавшегося иона He^+.

Решение. После удаления одного электрона нейтральный атом гелия переходит в водородоподобный ион с зарядовым числом $Z = 2$. Энергия ионизации такого иона равна $13{,}539Z^2 = 54{,}156$ эВ. Поэтому для удаления первого электрона надо совершить работу $78{,}98 - 54{,}16 = 24{,}82$ эВ, а для удаления второго 54,156 эВ.

2. Оценить по порядку величины энергию однократной ионизации атома лития в основном состоянии.

Решение. Для оценки можно предположить, что два K-электрона атома лития экранируют поле ядра, как бы уменьшая зарядовое число до $Z = 3 - 2 = 1$. При таком рассмотрении сформулированная задача сводится к определению работы ионизации водородоподобного атома при удалении электрона из L-слоя. Она равна

$$13{,}539/n^2 = 13{,}539/4 = 3{,}38 \text{ эВ}.$$

Экспериментальное значение равно 5,37 эВ (см. табл. 4).

3. Зная энергию однократной ионизации атома лития из основного состояния (см. предыдущую задачу), а также энергию полной ионизации гелиеподобного иона Li^+ (см. табл. 5), найти энергию ионизации нейтрального лития в основном состоянии при удалении из него двух электронов.

Ответ. 81,56 эВ.

§ 50. Химическая связь. Молекула водорода

1. Первоначально химия была вынуждена ввести предположение о существовании особых «химических сил», чтобы объяснить образование молекул из атомов, а также химические реакции между атомами или молекулами. На самом деле таких сил не существует — они сводятся к обычным электрическим (кулоновым) силам взаимодействия между заряженными частицами, т. е. электронами и ядрами, из которых состоят атомы. Но такое сведение возможно только на основе квантовой механики.

Различают два рода химических связей: *ионную* (*гетерополярную*) и *ковалентную* (*гомеополярную*). Ионная связь реализуется в тех случаях, когда молекулу можно представить как образование, состоящее из двух ионов: положительного и отрицательного (например, молекула NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^-). Если же это сделать невозможно, то связь называется гомеополярной.

Теория гетерополярной связи (носящая, впрочем, полуэмпирический характер) разрабатывалась, и не без успеха, еще до создания квантовой механики. Гомеополярная же связь не поддается классическому объяснению. Причина этого состоит в том, что силы, приводящие к такой связи, являются *обменными*, а потому требуют принципиально квантового рассмотрения. Уясним этот вопрос на примере простейшей гомеополярной молекулы — молекулы водорода. Впервые это было сделано в 1927 г. Гайтлером (1904—1981) и Ф. Лондоном (1900—1954), решившими задачу о молекуле водорода по методу теории возмущений. Впоследствии та же задача рассматривалась математически более совершенными методами, дающими значительно лучшую точность. Но прием Гайтлера и Лондона проще всего приводит к цели. Мы ограничимся принципиальным рассмотрением работы Гайтлера и Лондона, опуская фактическое проведение расчетов, так как нашей задачей является только уяснение физической природы гомеополярной связи, а не теоретический расчет численных значений величин, характеризующих ее.

2. В квантовой механике задача о молекуле водорода сводится к решению уравнения Шредингера для стационарных состояний

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \mathscr{E}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2), \tag{50.1}$$

где через $\boldsymbol{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ и $\boldsymbol{r}_2(x_2, y_2, z_2)$ обозначены координаты первого и второго электронов. Гамильтониан системы представляется в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}, \tag{50.2}$$

где

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1A}}, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2B}},$$
$$\hat{V} \equiv V = -\frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}. \tag{50.3}$$

Гамильтониан $\hat{H}_1$, помимо оператора кинетической энергии электрона 1, содержит в качестве второго слагаемого потенциальную энергию того же электрона в кулоновом поле ядра A. Аналогичный смысл имеет гамильтониан $\hat{H}_2$. Что касается гамильтониана $\hat{V}$, то он описывает четыре взаимодействия: электрона 1 с ядром B, электрона 2 с ядром A, электронов между собой и ядер также между собой. Здесь r_{1A}, r_{1B}, r_{2A}, r_{2B} — расстояния электронов 1 и 2 до ядер A и B соответственно, r_{12} — расстояние между электронами, R — расстояние между ядрами A и B. Тяжелые ядра A и B могут считаться неподвижными (такое приближение называется *адиабатическим*). Поэтому ψ рассматривается как функция координат только электронов, а не атомных ядер. Расстояние R между ядрами, существенное как раз в проблеме гомеополярной связи, в волновую функцию ψ входит как параметр.

Разумеется, полная волновая функция зависит не только от пространственных координат электронов, но и от их спинов. Такая полная функция, конечно, должна быть антисимметрична относительно перестановки электронов в пространстве, характеризуемом декартовыми и спиновыми координатами. Однако можно ограничиться только *пространственными волновыми функциями*, а влияние спинов учесть, расчленив задачу на две: 1) в одной *спиновая функция антисимметрична*, тогда пространственная функция, как было выяснено в предыдущем параграфе, должна быть симметричной; 2) в другой *спиновая функция симметрична*, тогда пространственная антисимметрична. В первом случае суммарный спин двух электронов равен нулю, и следовательно, возможно только одно (*синглетное по спину*) состояние с симметричной пространственной функцией. Во втором случае суммарный спин двух электронов равен 1 и может ориентироваться в пространстве тремя различными способами (*триплетное по спину* состояние).

3. Конечно, сформулированная задача не допускает аналитического решения. Необходимо использовать приближенные методы. Чтобы понять, как это можно сделать в рамках теории возмущений, допустим, что оба атома водорода разведены один от другого достаточно далеко. Тогда атомы можно считать независимыми и каждый из них характеризовать своей волновой функцией. А так как речь идет о химической связи невозбужденных атомов, следует принять, что оба атома находятся в *основном* состоянии. При достаточном разведении волновые функции электронов 1 и 2 почти не перекрываются, так что можно считать, что электрон 1 принадлежит «своему ядру» A, а «чужое ядро» B на его состояние влияет мало. Аналогично, можно считать, что электрон 2 принадлежит «своему ядру» B. Именно по этой причине мы выделили выше из полного гамильтониана $\hat{H}$ рассматриваемой системы слагаемые $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$, представляющие собой гамильтонианы отдельных атомов. Их мы будем рассматривать как *главные части* гамильтониана и только их учтем в нулевом приближении. Слагаемое же V представляет собой гамильтониан *взаимодействия атомов*. Его мы будем рассматривать как *малое возмущение*, учитываемое в первом и высших приближениях. Это мотивируется не только удаленностью атомов друг от друга, но также и тем, что в выражении (50.3) для V первые два слагаемых частично компенсируются остальными двумя, поскольку последние входят в гамильтониан с противоположными знаками.

В синглетном состоянии, когда спиновая функция антисимметрична, в нулевом приближении получается симметричная пространственная волновая функция с разделяющимися переменными:

$$\psi_s = C_s [\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)], \tag{50.4}$$

где C_s — постоянная нормировки. Через ψ_A обозначена волновая функция электрона, когда он принадлежит ядру A, а через ψ_B — когда ядру B. Функции ψ_A и ψ_B считаются различными, хотя аналитически они и представляются одинаковыми выражениями. Это различие обусловлено тем, что они являются функциями различных переменных: в одном случае координаты отсчитываются от ядра A, в другом — от ядра B. В триплетном состоянии, когда спиновая функция симметрична, получается антисимметричная пространственная волновая функция

$$\psi_a = C_a [\psi_A(1)\,\psi_B(2) - \psi_A(2)\,\psi_B(1)], \tag{50.5}$$

где C_a — другая постоянная нормировки.

Постоянные C_s и C_a легко вычислить, хотя для наших целей существенно только то, что они различны. Определим для примера постоянную C_s. При этом мы будем считать, что сами функции ψ_A и ψ_B нормированы. Нормировка функции (50.4)

означает, что $\int \psi_s^* \psi_s \, d\tau = 1$ или

$$|C_s|^2 \int [\psi_A^*(1)\,\psi_B^*(2) + \psi_A^*(2)\,\psi_B^*(1)][\psi_A(1)\,\psi_B(2) +$$

$$+ \psi_A(2)\,\psi_B(1)]\,d\tau_1\,d\tau_2 = |C_s|^2 \int \psi_A^*(1)\,\psi_A(1)\,d\tau_1 \int \psi_B^*(2)\,\psi_B(2)\,d\tau_2 +$$

$$+ |C_s|^2 \int \psi_A^*(2)\,\psi_A(2)\,d\tau_2 \int \psi_B^*(1)\,\psi_B(1)\,d\tau_1 +$$

$$+ |C_s|^2 \int \psi_A^*(2)\,\psi_A(1)\,\psi_B^*(1)\,\psi_B(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 +$$

$$+ |C_s|^2 \int \psi_A^*(1)\,\psi_A(2)\,\psi_B^*(2)\,\psi_B(1)\,d\tau_1\,d\tau_2 = 1,$$

где $d\tau = d\tau_1\,d\tau_2$, $d\tau_1 = dx_1\,dy_1\,dz_1$, $d\tau_2 = dx_2\,dy_2\,dz_2$. Первые два интеграла в правой части равны единице в силу нормировки волновых функций ψ_A и ψ_B, последние два интеграла равны между собой в силу тождественности электронов. Обозначим один из этих интегралов, например первый, через S, т. е. введем обозначение

$$S = \int \psi_A^*(2)\,\psi_A(1)\,\psi_B^*(1)\,\psi_B(2)\,d\tau_1\,d\tau_2. \tag{50.6}$$

Тогда

$$|C_s|^2 (2 + 2S) = 1,$$

откуда

$$C_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1+S}}, \tag{50.7}$$

если опустить несущественный фазовый множитель в выражении для C_s. Аналогично

$$C_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1-S}}. \tag{50.8}$$

Конечно, волновые функции ψ_s и ψ_a представляются выражениями (50.4) и (50.5) только в нулевом приближении (нуль в индексе для простоты опущен). Однако характер симметрии пространственных волновых функций сохраняется в *любом* приближении.

4. Знания волновых функций нулевого приближения достаточно для нахождения энергии в первом приближении. В синглетном состоянии (т. е. состоянии с симметричной пространственной волновой функцией)

$$\mathscr{E}_s = \int \psi_s^* (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V)\,\psi_s \, d\tau, \tag{50.9}$$

а в триплетном состоянии (т. е. состоянии с антисимметричной пространственной волновой функцией)

$$\mathscr{E}_a = \int \psi_a^* (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V)\,\psi_a \, d\tau. \tag{50.10}$$

Так как ψ_s, рассматриваемая как функция координат r_1, является собственной функцией оператора $\hat{H}_1$, то $\hat{H}_1\psi_s = \mathscr{E}_1\psi_s$. Аналогично $\hat{H}_2\psi_s = \mathscr{E}_2\psi_s$, где $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$ — энергии рассматриваемых изолированных атомов. А так как эти атомы тождественны и находятся в основном состоянии, то $\mathscr{E}_1 = \mathscr{E}_2 \equiv \mathscr{E}_0$, где $\mathscr{E}_0$ — энергия атома в основном состоянии. В точности то же самое имеет место и в случае функции ψ_a. Если учесть еще, что функции ψ_s и ψ_a нормированы, то ясно, что в обоих предыдущих выражениях гамильтониан $(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)$ приводит к появлению слагаемого $2\mathscr{E}_0$. Далее, как видно из (50.3), величина V содержит член e^2/R, зависящий только от расстояния между ядрами, но не зависящий от координат электронов. Этот член в излагаемой теории играет роль параметра и добавляет к энергиям $\mathscr{E}_s$ и $\mathscr{E}_a$ величину e^2/R. Таким образом,

$$\mathscr{E}_s = 2\mathscr{E}_0 + \Delta\mathscr{E}_s, \quad \mathscr{E}_a = 2\mathscr{E}_0 + \Delta\mathscr{E}_a, \tag{50.11}$$

где

$$\Delta\mathscr{E}_s = \int \psi_s^* V \psi_s \, d\tau, \quad \Delta\mathscr{E}_a = \int \psi_a^* V \psi_a \, d\tau. \tag{50.12}$$

Подставляя в формулы (50.12) выражения (50.4) и (50.5) для ψ_s и ψ_a и учитывая тождественность электронов, получим

$$\Delta\mathscr{E}_s = \frac{K+S}{1+S}, \qquad \Delta\mathscr{E}_a = \frac{K-S}{1-S}, \tag{50.13}$$

где введено обозначение

$$K = \int V\psi_A^*(1)\,\psi_A(1)\,\psi_B^*(2)\,\psi_B(2)\,d\tau_1\,d\tau_2. \tag{50.14}$$

Величины $\Delta\mathscr{E}_s$ и $\Delta\mathscr{E}_a$ в первом приближении и представляют поправки к энергии электронов $2\mathscr{E}_0$, которые возникают из-за кулоновского взаимодействия атомов. В энергию этого взаимодействия ядра вносят член e^2/R. Кулоновское взаимодействие между электронами атомов носит двойственный характер. Оно выражается в одном случае через интеграл (50.14), в другом — через интеграл (50.6). В первом случае электрон 1 все время находится в одном и том же состоянии ψ_A, а электрон 2 — в одном и том же состоянии ψ_B. В этом случае взаимодействие носит чисто классический характер, если только отвлечься от «размазывания» зарядов электронов в пространстве. Во втором случае каждый электрон находится одновременно и в состоянии ψ_A, и в состоянии ψ_B. Такое взаимодействие, как и в случае атома гелия, есть чисто квантовый эффект, не имеющий классического аналога. Оно называется *обменным взаимодействием* и возникает из-за тождественности электронов. В вычислениях тождественность проявляется в использовании симметричных и антисимметричных пространственных волновых функций.

5. Интегралы K и S, а с ними и энергии $\Delta\mathscr{E}_s$ и $\Delta\mathscr{E}_a$ являются функциями расстояния R между ядрами. На рис. 91 изображена

зависимость этих энергий от расстояния R. По горизонтальной оси отложено отношение R/a, где a — боровский радиус. Из рисунка видно, что при сближении атомов в синглетном спиновом состоянии (спины антипараллельны) энергия взаимодействия сначала убывает, а затем быстро возрастает. Минимум достигается при расстоянии R, обозначаемом далее через R_0. В триплетном спиновом состоянии (спины параллельны) минимума не получается.

Из рис. 91 видно, что *равновесное положение атомов существует только в синглетном спиновом состоянии*, а именно при $R = R_0$, когда энергия взаимодействия $\Delta\mathscr{E}_s$ обращается в минимум. *Только в синглетном состоянии и возможно образование молекулы*, причем R_0 имеет смысл равновесного расстояния между атомами в молекуле. *В триплетном состоянии молекула образоваться не может.* Гайтлер и Лондон в первом приближении теории возмущений нашли $R_0 = 1{,}51a \approx 0{,}080$ нм. Экспериментальное значение $R_0 = 0{,}07395$ нм. Лучшего согласия между теорией и опытом и не следовало ожидать, так как теория возмущений в первом приближении может считаться обоснованной только при $R \gg R_0$. Однако уже в первом приближении она приводит к качественно правильной картине взаимодействия атомов водорода в синглетном и триплетном состояниях. Более точные вариационные методы расчета привели в случае молекулы водорода к практически полному количественному согласию теории с опытом.

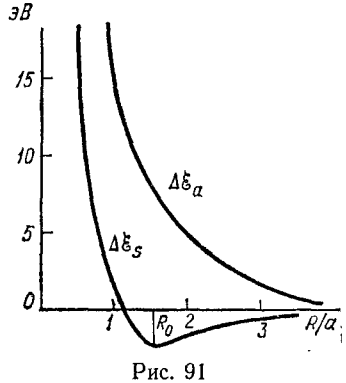


Рис. 91

6. Различное поведение атомов в синглетном и триплетном состояниях легко понять на основе простых качественных соображений. В триплетном состоянии пространственная волновая функция (50.5) антисимметрична, а потому она имеет узел в плоскости симметрии, проходящей посередине между ядрами A и B перпендикулярно к соединяющей эти ядра прямой, так как в этой плоскости в силу тождественности электронов $\psi_A(1) = \psi_A(2)$, $\psi_B(1) = \psi_B(2)$. По той же причине в синглетном состоянии пространственная волновая функция (50.4) в той же плоскости симметрии обращается в максимум. Поэтому в синглетном состоянии плотность вероятности нахождения электронов вблизи плоскости симметрии велика, тогда как в триплетном состоянии она близка к нулю. Таким образом, в синглетном состоянии при $R > R_0$ кулоновское отталкивание ядер компенсируется противоположно направленным действием электронов,

так что при $R = R_0$ результирующая сила взаимодействия атомов меняет знак, т. е. отталкивание сменяется притяжением. Отрицательный заряд электронов, возникающий между ядрами A и B, и стягивает их, образуя связанное состояние. В триплетном же состоянии из-за малой вероятности нахождения электронов посередине между ядрами компенсирующее действие электронов недостаточно, чтобы получилось притяжение между атомами.

На малых расстояниях между ядрами атомы всегда отталкиваются независимо от того, находятся ли они в синглетном или триплетном состояниях. Силы отталкивания особенно велики, когда расстояние между ядрами становится меньше боровского радиуса a, так как в этом случае в средней точке между атомами, где волновые функции ψ_A и ψ_B совпадают, эти функции ничтожно малы. (Согласно полуклассической теории Бора, электрон вообще не может приблизиться к ядру на расстояние меньше a.) На малых расстояниях силы, с которыми отталкиваются атомы, обусловлены не столько кулоновским отталкиванием протонов, сколько отталкиванием электронов. Кулоновское отталкивание ядер меняется по степенному закону — обратно пропорционально квадрату расстояния между ядрами, тогда как кулоновское отталкивание электронов, как показывает расчет, приводит к более быстрому экспоненциальному возрастанию сил отталкивания с уменьшением расстояния между ядрами.

На расстояниях $R \gg a$, как также показывает расчет, силы притяжения (в синглетном состоянии) и отталкивания (в триплетном состоянии) экспоненциально убывают с расстоянием.

Как видно из формул (50.13), количественное различие во взаимодействии атомов в синглетном и триплетном состояниях обусловлено обменным интегралом (50.6), зависящим от расстояния R как от параметра. «Химические силы» могут проявиться только при таких R, когда подынтегральное выражение в обменном интеграле (50.6) заметно отлично от нуля, т. е. в области «перекрытия» электронных волновых функций $\psi_A(1)$ и $\psi_B(1)$ [или, что то же, $\psi_A(2)$ и $\psi_B(2)$] обоих атомов.

7. Хотя возможность образования нейтральной молекулы из атомов водорода в синглетном состоянии и обусловлена спином электрона, но само по себе силовое (магнитное) взаимодействие между спинами электронов при этом не играет никакой роли. Оно слишком слабо по сравнению с обменным взаимодействием. Влияние спина проявляется толко в ограничении, накладываемом на полную электронную волновую функцию системы из двух атомов водорода, которое требует, чтобы она была антисимметрична относительно перестановки электронов.

Связанное состояние из двух ядер водорода (протонов) может образоваться и при наличии только одного электрона, когда ни о каком обменном взаимодействии между электронами гово-

рить не приходится. Таким состоянием является ионизованная молекула водорода H_2^+. Связь осуществляется единственным электроном, в равной мере принадлежащим обоим ядрам. Возможность возникновения сил притяжения между ядрами можно пояснить на классической модели. Пусть отрицательный электрон находится посередине между положительными ядрами (рис. 92). Ядра отталкиваются одно от другого с силой $F_{++} = e^2/R$, тогда как электрон и ядро притягиваются с большей силой $F_{+-} = 4e^2/R$. Этот классический пример показывает только, почему могут появиться силы притяжения. Но классическая физика, конечно, ничего не может сказать, возможно ли устойчивое связанное состояние из рассматриваемых трех частиц. На этот вопрос положительный ответ дает только квантовая механика. Задача сводится к решению уравнения Шредингера для одного электрона в электрическом поле двух (неподвижных) положительно заряженных ядер. На этом вопросе мы останавливаться не можем.

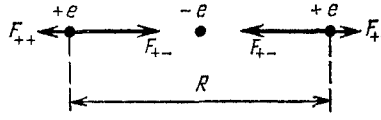


Рис. 92

8. Большой интерес представляет случай, когда химическая связь протонов осуществляется не электронами, а отрицательными мюонами. Тогда образуется *мюонная молекула*, состоящая из двух протонов и двух отрицательных мюонов. Один из протонов или оба вместе можно заменить дейтроном или тритоном, поскольку заряд этих частиц такой же, как у протона. Мюон — нестабильная частица, заряд которой равен заряду электрона. Он распадается на электрон и два нейтрино в среднем за время жизни $2 \cdot 10^{-6}$ с. В течение примерно такого же времени могут существовать и мюонные молекулы. Так как масса мюона в 207 раз больше массы электрона, то в такое же число раз меньше, чем у водорода, и среднее расстояние между ядрами мюонной молекулы, т. е. в мюонной молекуле оно составляет $0{,}07395 : 207 = 3{,}57 \cdot 10^{-4}$ нм $= 3{,}57 \cdot 10^{-11}$ см. Если ядрами служат протон и дейтрон, то на таком расстоянии между ними может произойти ядерная реакция с образованием ядра ^{3}He и выделением энергии $\approx 5{,}4$ МэВ. Следовательно, мюоны могут играть роль катализаторов в указанной ядерной реакции. Аналогичную роль они могут играть и в реакциях дейтерия с дейтерием или с тритием.

9. Построение удовлетворительной количественной теории гомеополярной химической связи сложных молекул, из-за большого количества электронов в них, встречает очень большие математические трудности. Такая теория еще не создана. Поэтому для объяснения качественных особенностей химической

связи таких молекул в химии пользуются модельными представлениями, основанными на распространении теории молекулы водорода на случай сложных молекул. На этом вопросе мы останавливаться не будем.

§ 51. Параводород и ортоводород

1. Протоны, как и электроны, обладают спином 1/2 (в единицах $\hbar$). Поэтому полная волновая функция системы, состоящей из этих частиц, должна быть антисимметрична относительно перестановки двух протонов. Спиновый магнитный момент протона примерно в 657,5 раза меньше, чем у электрона. Поэтому еще с бо́льшим основанием, чем для электронов, можно сказать, что в молекуле водорода полная протонная волновая функция может быть представлена в виде произведения пространственной волновой функции на спиновую. Такие же рассуждения, какие были проведены для двух электронов, показывают, что в молекуле водорода могут реализоваться только следующие два состояния:

1) Состояние, в котором спиновая волновая функция протонов антисимметрична, а следовательно, пространственная функция симметрична. В этом случае водород называется *параводородом.* Образно можно сказать, что в молекуле параводорода спины протонов антипараллельны.

2) Состояние, в котором спиновая волновая функция протонов симметрична, а следовательно, пространственная антисимметрична. На образном языке это означает, что в этом случае спины протонов параллельны. Такой водород называется *ортоводородом.*

Так как в молекуле водорода электронные спины всегда взаимно компенсируются, то ее спин I обусловлен только спинами ядер. Для молекулы параводорода $I=0$, для молекулы ортоводорода $I=1$.

В качестве координат, характеризующих пространственную волновую функцию двух протонов, удобно взять декартовы координаты центра масс молекулы, расстояние между ядрами (протонами) и два угла (угловые координаты), определяющие направление соединяющей их прямой. Координаты центра масс не меняются при перестановке протонов, от них можно отвлечься. Расстояние между ядрами также не меняется при их перестановке. Оно меняется из-за колебаний ядер относительно друг друга вдоль соединяющей их прямой. Энергия, потребная для возбуждения таких колебаний, довольно велика (в температурной шкале ей соответствуют тысячи кельвинов). Мы будем предполагать, что относительные колебания ядер не возбуждены (нулевые колебания, конечно, остаются). Меняются только угловые координаты, т. е. возбуждены вращения молекулы. Пе-

рестановка протонов эквивалентна повороту молекулы на 180° вокруг ее центра масс. Следовательно, в случае параводорода при таком повороте пространственная волновая функция протонов не меняется, а в случае ортоводорода меняет знак. Из явного выражения угловой волновой функции протонов (которое мы не приводим) видно, что в случае параводорода это имеет место при $L = 0, 2, 4, \ldots$, а в случае ортоводорода при $L = 1, 3, 5, \ldots$, где L — квантовое число, определяющее квадрат орбитального углового момента молекулы при ее вращении. Таким образом, вращательные уровни параводорода характеризуются *четными*, а ортоводорода — *нечетными* квантовыми уровнями. Отсюда видно, что наиболее глубокий энергетический уровень молекулы параводорода лежит ниже соответствующего уровня молекулы ортоводорода.

2. Для превращения параводорода в ортоводород или обратно требуется переориентировать спины ядер. Однако благодаря слабому взаимодействию спиновых магнитных моментов ядер такой процесс при столкновениях молекул водорода крайне маловероятен. При обычных условиях параводород практически не переходит в ортоводород и обратно. Это означает, что квантовые переходы в молекуле водорода подчиняются хотя и не абсолютно строгому, но практически строгому правилу отбора

$$\Delta I = 0, \tag{51.1}$$

из которого следует

$$\Delta L = \pm 2. \tag{51.2}$$

Значит, *переходы могут осуществляться только между четными или только между нечетными вращательными квантовыми состояниями.* Если содержание пара- и ортоводорода в газе разное, то это проявляется в закономерном чередовании интенсивностей спектральных линий во вращательном (полосатом) спектре молекулярного водорода.

Итак, обычный молекулярный водород ведет себя как смесь двух газов, обладающих несколько отличающимися свойствами. Так как наиболее глубокое вращательное состояние ($L = 0$) есть парасостояние, то устойчивой равновесной модификацией при низких температурах является параводород. Уже при 20 К водород в равновесном состоянии является практически чистым параводородом. Однако простое охлаждение до этой температуры не приводит к равновесию. Равновесного состояния все же можно достичь с помощью катализаторов (например, десорбцией с угля предварительно адсорбированного им водорода). Этот процесс, проводимый при 20 К, дает возможность получить практически чистый параводород. Параводород очень устойчив и может храниться в чистых стеклянных сосудах несколько недель.

С повышением температуры соотношение пара- и ортоводорода в равновесном состоянии изменяется. Так как параводороду соответствует только одно вращательное квантовое состояние ($l=0$), а ортоводород может существовать в трех состояниях (со спинами -1, 0, $+1$), то статистические веса этих состояний относятся как 1 : 3. При высоких температурах (практически уже при 300 К) влияние экспоненциального больцмановского множителя перестает сказываться, так что относительное содержание пара- и ортоводорода в равновесной смеси становится равным 1 : 3. Параводород превращается в ортоводород в присутствии катализаторов (например, платинированного асбеста) при температуре в несколько сот градусов Цельсия или в электрическом разряде. Но так как не существует температуры, при которой равновесное состояние соответствовало бы чистому ортоводороду, то получить чистый ортоводород невозможно. Нижним пределом возможного содержания параводорода в равновесной смеси является 25 %, как это следует из отношения статистических весов пара- и ортоводорода.

3. При понижении температуры, начиная от комнатной, теплоемкость газообразного молекулярного водорода уменьшается. При комнатной температуре молярная теплоемкость водорода составляет классическое значение $C_V = {}^5/_2 R$ и стремится при понижении температуры также к классическому значению $C_V = {}^3/_2 R$ (см. т. II, § 85). Такое уменьшение теплоемкости связано с уменьшением вклада в теплоемкость, который вносят вращения молекул. Однако полного количественного согласия теории с опытом удалось достигнуть только после учета того обстоятельства, что водород является смесью пара- и ортоводорода. Теплоемкости компонентов этой смеси различны из-за того, что вращательные уровни ортоводорода сдвинуты вверх относительно вращательных уровней параводорода. Равновесное соотношение между пара- и ортоводородом достигается за длительное время — очень большое по сравнению с временем нагревания или охлаждения газа, которое требуется для измерения его теплоемкости. Поэтому в неравновесном состоянии теплоемкость газообразного водорода будет зависеть от относительного содержания в нем пара- и ортоводорода. Если же неравновесную смесь на длительное время предоставить саму себе, то ее состав со временем будет меняться. В соответствии с этим и теплоемкость смеси будет медленно меняться во времени.

§ 52. Молекулярные силы

1. Силы взаимодействия молекул и атомов сводятся к кулоновскому притяжению и отталкиванию положительно заряженных атомных ядер и отрицательных электронов. К ним относятся, во-первых, *химические* или *валентные силы*, рассмотрен-

ные в § 50. Эти силы действуют на близких расстояниях. Они связаны с противоположной ориентацией спинов атомных ядер и определяются степенью перекрытия электронных волновых функций взаимодействующих атомов. Так как электронная плотность убывает экспоненциально с увеличением расстояния от центра атома, то и химические силы убывают экспоненциально с возрастанием расстояния между атомами. В этом параграфе предполагается, что атомы и молекулы химически не реагируют, так что химические силы между ними не действуют.

Во-вторых, к молекулярным силам относятся *короткодействующие силы отталкивания*, возникающие при проникновении электронных оболочек взаимодействующих частиц при их сближении. Такие силы также экспоненциально убывают с расстоянием между взаимодействующими частицами и притом очень быстро. Это позволяет в кинетической теории газов пользоваться упрощенной моделью молекул и атомов, заменяя их твердыми упругими шарами, при столкновении которых развиваются бесконечно большие силы отталкивания.

В-третьих, между нейтральными атомами и молекулами действуют еще силы притяжения. Они убывают с расстоянием не по экспоненциальному, а по степенному закону, т. е. значительно более медленно. В отличие от короткодействующих сил, их можно было бы назвать *дальнодействующими*. Эти силы возникают при взаимодействии электрических дипольных моментов атомов и молекул или вообще при деформации их электронных оболочек. Если молекулы полярные, т. е. обладают постоянными дипольными моментами, то наличие такого взаимодействия понятно. Однако взаимодействие существует, и даже, как правило, превосходит взаимодействие полярных молекул, когда постоянными дипольными моментами молекулы не обладают. В этом случае силы называются *силами Ван-дер-Ваальса* или *дисперсионными силами*.

Откуда же может возникнуть дипольное взаимодействие, если у молекул нет дипольных моментов? Дело в том, что у возбужденных молекул и атомов дипольные моменты появляются, хотя они и меняются во времени. Но если молекула или атом не возбуждены, то с точки зрения классических представлений дипольных моментов у них не должно быть. Не так обстоит дело с точки зрения квантовой механики. Она в согласии с опытом утверждает, что у невозбужденных атома или молекулы есть нулевая энергия, которой соответствуют весьма оживленные нулевые колебания. С наличием нулевых колебаний и связано происхождение сил Ван-дер-Ваальса. Нулевые колебания не связаны с тепловым движением, т. е. не зависят от температуры. Поэтому и силы Ван-дер-Ваальса не должны зависеть от температуры. Опыт показывает, что это действительно так.

2. Роль нулевых колебаний в происхождении сил Ван-дер-Ваальса и квантовую природу этих сил проще всего уяснить не на реальных атомах, а на идеализированных моделях их. Будем моделировать каждый из одинаковых взаимодействующих атомов одномерным гармоническим осциллятором с массой μ и собственной частотой колебаний ω_0. Будем предполагать, что колебания совершаются вдоль прямой, соединяющей осцилляторы. При отклонении из положений равновесия на x_1 и x_2 осцилляторы получат потенциальные энергии $^1/_2\mu\omega_0^2x_1^2$ и $^1/_2\mu\omega_0^2x_2^2$. При этом у них появятся дипольные моменты $p_1 = ex_1$ и $p_2 = ex_2$. Потенциальная энергия взаимодействия этих диполей равна $-p_1p_2/R^3 = -e^2x_1x_2/R^3$, где R — расстояние между осцилляторами. В соответствии с этим гамильтониан системы рассматриваемых двух связанных осцилляторов представится выражением

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + {}^1/_2\mu\omega_0^2(x_1^2 + x_2^2) - \lambda x_1x_2, \tag{52.1}$$

где $\lambda = e^2/R^3$, а $\hat{T}_1$ и $\hat{T}_2$ — операторы кинетических энергий осцилляторов, т. е.

$$\hat{T}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}, \quad \hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}. \tag{52.2}$$

Вместо x_1 и x_2 введем так называемые *нормальные координаты* q_1 и q_2 системы связанных осцилляторов, определяемые формулами

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2). \tag{52.3}$$

Тогда

$$\frac{\partial\psi}{\partial q_1} = \frac{\partial\psi}{\partial x_1}\frac{\partial x_1}{\partial q_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\frac{\partial x_2}{\partial q_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right)$$

и далее

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial x_2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}\right),$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial x_2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}\right).$$

Отсюда

$$\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}. \tag{52.4}$$

Для потенциальной энергии получаем

$${}^1/_2\mu\omega_0^2(x_1^2 + x_2^2) = {}^1/_2\mu\omega_1^2q_1^2 + {}^1/_2\mu\omega_2^2q_2^2.$$

Здесь введены обозначения

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \lambda/\mu, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 + \lambda/\mu. \tag{52.5}$$

Таким образом, гамильтониан системы связанных осцилляторов может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \tag{52.6}$$

где

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_1^2 q_1^2, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_2^2 q_2^2. \tag{52.7}$$

Это значит, что колебание системы в общем случае получается суперпозицией гармонических колебаний с частотами ω_1 и ω_2. Понятно, что в точности такое же утверждение получается и в классической механике. Колебания с частотами ω_1 и ω_2 называются *нормальными колебаниями* рассматриваемой системы. Целесообразность введения нормальных координат обусловлена тем, что в этих координатах задача о колебаниях связанной системы сводится к задачам о колебаниях двух *независимых* осцилляторов с разными частотами ω_1 и ω_2.

3. Наименьшая или нулевая энергия системы получится тогда, когда каждый из осцилляторов совершает нулевые колебания со своей частотой. Эта нулевая энергия системы равна

$$\mathscr{E}_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2). \tag{52.8}$$

Частоты ω_1 и ω_2 зависят от расстояния R между осцилляторами. Если R достаточно велико, то

$$\omega_1 = \omega_0\left(1 - \frac{\lambda}{\mu\omega_0^2}\right)^{1/2} \approx \omega_0\left(1 - \frac{\lambda}{2\mu\omega_0^2} - \frac{\lambda^2}{8\mu^2\omega_0^4}\right),$$

$$\omega_2 = \omega_0\left(1 + \frac{\lambda}{\mu\omega_0^2}\right)^{1/2} \approx \omega_0\left(1 + \frac{\lambda}{2\mu\omega_0^2} - \frac{\lambda^2}{8\mu^2\omega_0^4}\right).$$

Таким образом,

$$\mathscr{E}_0 = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar\lambda^2}{8\mu^2\omega_0^3} = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar}{8\mu^2\omega_0^3}\frac{e^4}{R^6}, \tag{52 9}$$

т. е. нулевая энергия системы связанных осцилляторов является функцией расстояния R между ними, а потому она играет роль потенциальной энергии взаимодействия их. Величина $\hbar\omega_0$ имеет смысл нулевой энергии осцилляторов при отсутствии связи между ними. Отбрасывая эту несущественную аддитивную постоянную, для потенциальной энергии можно написать

$$U(R) = -\frac{\hbar e^4}{8\mu^2\omega_0^3}\frac{1}{R^6}. \tag{52.10}$$

Она отрицательна, а потому взаимодействие между осцилляторами носит характер притяжения и притом независимо от того, в каких фазах колеблются осцилляторы. Соответствующие силы притяжения и будут силами Ван-дер-Ваальса для наших идеа-

лизированных атомов. Квантовая природа этих сил видна уже из того, что в формулу (52.10) в качестве множителя входит постоянная Планка $\hbar$ [1]).

Если дипольные моменты осцилляторов взаимно перпендикулярны, то потенциальная энергия дипольного взаимодействия равна нулю, и силы притяжения не возникают. Если же они направлены под углом друг к другу, то их можно разложить на составляющие вдоль прямой, соединяющей осцилляторы, и перпендикулярно к ней, так что и в этом случае возникает притяжение.

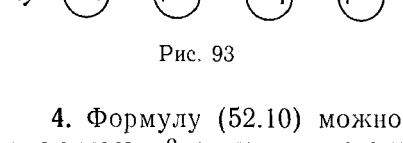


Рис. 93

4. Формулу (52.10) можно преобразовать, введя в нее поляризуемость β атома в постоянном электрическом поле по формуле $p = ex = \beta E$. Так как в случае гармонического осциллятора сила, действующая на заряд e, равна $\mu\omega_0^2 x$, то при равновесии $\mu\omega_0^2 x = eE = ex/\beta$, откуда $e^2/(\mu\omega_0^2) = \beta$. Эта формула получена здесь классически, но она может быть найдена также из дисперсионной формулы квантовой механики. (Поэтому-то силы Ван-дер-Ваальса и называют также дисперсионными.) В результате получается

$$U(R) = -\frac{\varepsilon\beta^2}{8}\frac{1}{R^6}, \qquad (52.11)$$

где $\varepsilon = \hbar\omega$ — разность между соседними энергетическими уровнями гармонического осциллятора.

Результат (52.11) существенно не меняется и для реальных атомов. В этом случае во втором приближении теории возмущений квантовая механика дает

$$U(R) = -k\frac{I\beta^2}{R^6}, \qquad (52.12)$$

---

[1]) Притяжение является следствием того, что дипольное взаимодействие осцилляторов уменьшает их общую нулевую энергию. Это можно доказать и не прибегая к разложению частот ω_1 и ω_2 в степенные ряды. Действительно, из (52.5) получаем

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 = 2\omega_0^2.$$

Поэтому, рассматривая квадраты частот как стороны прямоугольника и квадрата, на основании известной геометрической теоремы находим $\omega_1^2\omega_2^2 < \omega_0^4$ или $\omega_1\omega_2 < \omega_0^2$. Значит,

$$\omega_1^2 + 2\omega_1\omega_2 + \omega_2^2 < 4\omega_0^2, \quad \text{или} \quad (\omega_1 + \omega_2)^2 < 4\omega_0^2,$$

$$\omega_1 + \omega_2 < 2\omega_0.$$

А к установлению последнего неравенства и сводится доказываемое утверждение.

где I — энергия ионизации атома, а k — численный коэффициент порядка единицы.

В заключение поясним с другой точки зрения, почему дипольное взаимодействие молекул приводит к притяжению между ними. Притяжение наблюдается тогда, когда молекулы обращены друг к другу разноименными зарядами (рис. 93, *а*), отталкивание — когда одноименными (рис. 93, *б*). В первом положении потенциальная энергия взаимодействия молекул, зависящая от их взаимной ориентации, минимальна, во втором максимальна. Первому положению соответствует устойчивое равновесие, второму — неустойчивое. Согласно формуле Больцмана при термодинамическом равновесии, например газа, первое положение более, а второе менее вероятно. В первом положении молекулы проводят большее время, чем во втором. Результирующим эффектом взаимодействия будет притяжение.

ГЛАВА VII

НЕКОТОРЫЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

* *

§ 53. Возможные состояния частицы в ограниченном объеме

1. В § 82 т. II были изложены основы квантовых статистик Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака для идеального газа. Были получены выражения для среднего числа частиц в одном квантовом состоянии при заданной температуре T. Однако что́ это за состояния, которые может принимать частица, и каково их число в заданном интервале энергий — об этом до изложения основ квантовой механики, естественно, ничего не могло быть сказано. Теперь мы решим этот вопрос для произвольной нерелятивистской частицы, подобно тому как он был решен для фотона (см. т. IV, § 117).

Пусть частица находится внутри сосуда, который для простоты вычислений будем считать кубом со стороной L с непроницаемыми стенками. Стенка представляет собой потенциальный барьер: внутри сосуда потенциальная энергия частицы постоянна и принимается равной нулю, а при приближении к стенке неограниченно возрастает до бесконечности, оставаясь таковой при переходе через стенку. Такие предположения относительно потенциального барьера необходимо ввести, чтобы полностью исключить возможность выхода частицы из сосуда (см. §§ 24 и 28).

Сначала будем предполагать, что частица не обладает спином. Стационарное состояние такой частицы внутри сосуда описывается волновой функцией ψ, удовлетворяющей уравнению Шредингера

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0, \tag{53.1}$$

где

$$k^2 = 2\mu\mathscr{E}/\hbar^2 = p^2/\hbar^2. \tag{53.2}$$

На стенках сосуда функция ψ должна обращаться в нуль, чтобы частица не могла выйти из сосуда.

Частное решение уравнения (53.1) можно найти методом разделения переменных, полагая $\psi = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$, так что

$$\nabla^2\psi = \psi_x''(x)\psi_y(y)\psi_z(z) + \psi_x(x)\psi_y''(y)\psi_z(z) + \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z''(z).$$

Подставив это значение в уравнение (53.1) и разделив его на ψ, получим

$$\frac{\psi_x''(x)}{\psi_x(x)} + \frac{\psi_y''(y)}{\psi_y(y)} + \frac{\psi_z''(z)}{\psi_z(z)} = -k^2.$$

Это уравнение должно выполняться, каковы бы ни были значения x, y, z. Первое слагаемое есть функция только x, а потому оно не зависит от того, какие значения имеют y и z. Если фиксировать y и z, то последние два слагаемых в левой части уравнения станут постоянными. Но тогда будет постоянным и первое слагаемое $\psi_x''(x)/\psi_x(x)$. Такое же рассуждение можно провести и в отношении остальных двух слагаемых. Таким образом, должны выполняться уравнения

$$\frac{\psi_x''(x)}{\psi_x(x)} = -k_x^2, \quad \frac{\psi_y''(y)}{\psi_y(y)} = -k_y^2, \quad \frac{\psi_z''(z)}{\psi_z(z)} = -k_z^2, \tag{53.3}$$

где k_x, k_y, k_z — постоянные, удовлетворяющие соотношению

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2. \tag{53.4}$$

Все эти постоянные должны быть положительными; в противном случае нельзя удовлетворить граничным условиям, как это будет ясно из дальнейшего. Общее решение первого уравнения (53.3) имеет вид

$$\psi_x(x) = a \sin k_x x + b \cos k_x x.$$

Постоянная b должна равняться нулю, так как в силу граничного условия $\psi_x(0) = b = 0$. Граничное же условие на стенке $x = L$ дает $\psi_x(L) = a \sin k_x L = 0$, так что $\sin k_x L = 0$. Аналогичные соотношения имеют место и для k_y, k_z. Следовательно,

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L} n_z, \tag{53.5}$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа: n_x, n_y, $n_z = 1, 2, 3, \ldots$ (отрицательные значения их не приводят к новым линейно независимым решениям, а значения $n_x = n_y = n_z = 0$ дают тривиальные решения $\psi_x = 0$, $\psi_y = 0$, $\psi_z = 0$ и, следовательно, $\psi = 0$).

Таким образом, получается частное решение уравнения (53.1)

$$\psi = \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \tag{53.6}$$

обращающееся в нуль на стенках сосуда. Соответствующая волновая функция, зависящая от времени, представляет собой стоячую волну. Суперпозиция таких стоячих волн с постоянными амплитудами и будет общим выражением для волновой функции внутри сосуда. Каждой тройке целых чисел n_x, n_y, n_z соответствует одна стоячая волна, т. е. одно стационарное квантовое состояние частицы.

2. Чтобы найти число $dZ(k)$ стационарных состояний в интервале волновых чисел от k до $k + dk$, вообразим пространственную кубическую решетку, ячейки которой являются кубиками со стороной π/L и объемом π^3/L^3. Тогда число $dZ(k)$ будет равно числу узлов в зазоре положительного октанта такой

решетки, который заключен между сферами с радиусами k и $k+dk$, т. е. отношению объема такого зазора к объему ячейки:

$$dZ(k)=\frac{1}{8}\frac{4\pi k^2\,dk}{\pi^3/L^3}=\frac{Vk^2\,dk}{2\pi^2}, \tag{53.7}$$

где $V=L^3$ — объем сосуда.

Для электронов (и вообще частиц со спином 1/2) выражение (53.7) следует удвоить, так как каждой пространственной волновой функции в этом случае соответствуют два спиновых состояния с противоположно ориентированными спинами. Для фотонов выражение (53.7) следует также удвоить, чтобы учесть возможность двух взаимно перпендикулярных поляризаций. В этих случаях

$$dZ_{\text{эл}}(k)=dZ_{\text{ф}}(k)=(Vk^2/\pi^2)\,dk. \tag{53.8}$$

Последняя формула, конечно, не может быть обоснована с помощью уравнения (53.1), так как уравнение Шредингера для фотонов неприменимо. Однако она уже была выведена нами с помощью уравнений Максвелла при рассмотрении вопросов теплового излучения (см. т. IV, § 117).

От волновых чисел можно перейти к импульсам, пользуясь формулой $p=\hbar k$ и, следовательно, $dp=\hbar\,dk$. В этих переменных

$$dZ_{\text{эл}}(p)=dZ_{\text{ф}}(p)=(Vp^2/\hbar^3\pi^2)\,dp. \tag{53.9}$$

Можно также в качестве переменной принять энергию частицы $\mathscr{E}$. Однако из-за различной связи энергии с импульсом в этом случае получаются различные выражения для электронов и для фотонов. Для электронов $\mathscr{E}=p^2/2\mu$,

$$dZ_{\text{эл}}=\left(V\sqrt{2\mu^3\mathscr{E}}/\pi^2\hbar^3\right)d\mathscr{E}. \tag{53.10}$$

Для фотонов $p=\mathscr{E}/c$,

$$dZ_{\text{ф}}=(V\mathscr{E}^2/\pi^2c^3\hbar^3)\,d\mathscr{E}. \tag{53.11}$$

§ 54. Теория Дебая теплоемкости твердых тел

1. Как было показано в т. II (см. §§ 69 и 85 указанного тома), применение квантовой теории позволило Эйнштейну уже в 1906 г. дать принципиальное объяснение падения теплоемкости твердых тел вблизи абсолютного нуля температур. Эйнштейн рассматривал твердое тело как совокупность N *независимых* частиц (гармонических осцилляторов), колеблющихся около положений равновесия с одной и той же частотой ω. Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, в этом случае определяется формулой Планка

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}, \tag{54.1}$$

в которой опущен член $\hbar\omega/2$, представляющий нулевую энергию осциллятора. Этот член надо учитывать в тех вопросах, когда существенна амплитуда колебаний, например в вопросе о зависимости рассеяния рентгеновских лучей от температуры. Но в вопросе о теплоемкости нулевая энергия роли не играет, поскольку она не зависит от температуры. По этой причине она и опускается в дальнейшем.

При высоких температурах формула (54.1) переходит в классическое выражение $\bar{\varepsilon} = kT$, а потому в вопросе о теплоемкости приводит к закону Дюлонга и Пти. При низких температурах формула, полученная Эйнштейном, дает убывание теплоемкости с температурой, причем теплоемкость стремится к нулю в согласии с тем, что требует эмпирически установленная теорема Нернста. Однако согласие теории с опытом получается только качественное. Так, по формуле Эйнштейна вблизи абсолютного нуля теплоемкость твердого тела должна убывать с температурой по *экспоненциальному* закону, тогда как опыт приводит к более медленному убыванию по *степенному* закону. Можно было думать, что такое расхождение теории с опытом связано не с принципиальными недостатками теории, а обусловлено грубостью примененной модели твердого тела. В теории Эйнштейна осцилляторы считаются независимыми. Но будет гораздо ближе к действительности, если их рассматривать *связанными*. В таком случае в теле возбудится не колебание с одной частотой, а получится целый *спектр частот* ω_i. Число этих частот равно $3N$, т. е. числу степеней свободы N частиц, из которых состоит тело (конечно, среди этих частот могут быть и совпадающие).

Если твердое тело рассматривать как систему N связанных частиц, совершающую нормальные гармонические колебания, то его средняя энергия определится по формуле

$$\bar{\mathscr{E}} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{\varepsilon}_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}.$$

Число нормальных колебаний с частотами меньше ω, конечно, дискретное, но оно очень велико и может быть аппроксимировано непрерывной функцией $Z(\omega)$. Число нормальных колебаний в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$ тоже очень велико, но может рассматриваться как дифференциал $dZ(\omega)$ той же функции. В указанном приближении предыдущую формулу можно заменить на

$$\bar{\mathscr{E}} = \int_0^{\omega_{\text{макс}}} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}\, dZ(\omega), \qquad (54.2)$$

в которой $\omega_{макс}$ означает максимальную частоту нормальных колебаний. Она определяется из соотношения

$$Z(\omega_{макс}) = 3N, \tag{54.3}$$

так как общее число нормальных колебаний равно числу степеней свободы $3N$. Таким образом, в квантовой теории задача нахождения средней энергии твердого тела сводится к определению собственных частот нормальных колебаний, тогда как в классической теории этого делать не требуется, так как по этой теории средняя энергия зависит только от общего числа степеней свободы.

2. Вычислением собственных частот колебаний кристаллической решетки применительно к теории теплоемкости занимались Борн и Карман (1881—1963). Это — очень трудная задача. Однако в вопросе о теплоемкости твердых тел при низких температурах она может быть сильно упрощена, что и было сделано Дебаем. Рассмотрим среднюю энергию осциллятора $\bar{\varepsilon}$, определяемую планковской формулой (54.1) как функцию абсолютной температуры T. Для этого представим эту формулу в виде

$$\bar{\varepsilon} = kT\frac{x}{e^x - 1}, \tag{54.4}$$

где введена безразмерная переменная $x = \hbar\omega/kT$. График этой функции представлен на рис. 94. Из него видно, что в выражении (54.2) для средней энергии тела существенны члены, соответствующие только *низким частотам* нормальных колебаний. Им соответствуют длины волн, большие по сравнению с постоянной кристаллической решетки. Это позволяет отвлечься от атомистической структуры тела и рассматривать нормальные колебания в нем как стоячие инфразвуковые волны в упругой сплошной среде. Это — те же волны, которые вызывают тонкую структуру спектральных линий при молекулярном рассеянии света (эффект Мандельштама — Бриллюэна, см. т. IV, § 99). Таким образом, существенные низкие собственные частоты тела могут быть вычислены методами *теории упругости*, в которой среда считается *сплошной*.

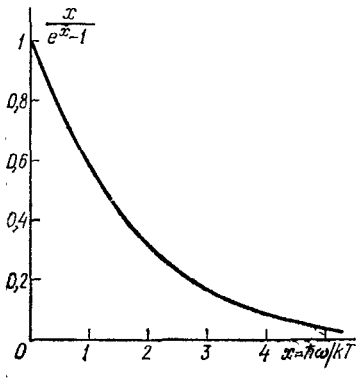


Рис. 94

Выражение для $dZ(\omega)$ может быть найдено из дифференциальных уравнений теории упругости совершенно так же, как была выведена формула (53.7) для такой же величины в случае волн де Бройля. При этом надо только принять во внимание, что в твердом теле могут распространяться как *продольные*, так

и *поперечные* звуковые волны. В одном и том же направлении может распространяться только одна продольная звуковая волна определенной частоты. Поэтому для продольных волн формула (53.7) может быть сохранена без изменений (разумеется, с заменой фазовой скорости волн де Бройля на скорость звука). Поперечных же волн, распространяющихся с той же частотой и в том же направлении, может быть две. Поэтому в этом случае выражение (53.7) надо удвоить. Таким образом,

$$dZ(\omega) = \frac{V\omega^2\, d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_\parallel^3} + \frac{2}{c_\perp^3}\right) = \frac{3V\omega^2\, d\omega}{2\pi^2 c^3}, \tag{54.5}$$

где V — объем тела, $c_\parallel$ — скорость продольных, а $c_\perp$ — поперечных звуковых волн. Величина же c есть некоторая «средняя скорость», определяемая соотношением

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_\parallel^3} + \frac{2}{c_\perp^3}. \tag{54.6}$$

В этом выводе не учтена анизотропия упругих свойств кристаллов, проявляющаяся даже для кристаллов кубической системы. Тело считалось изотропным, и его упругие свойства характеризовались двумя постоянными, за которые, в частности, можно принять обе скорости звука $c_\parallel$ и $c_\perp$. Но учет анизотропии малосуществен и вряд ли оправдан в рамках приближенного метода Дебая.

3. Средняя энергия кристалла, согласно (54.2), будет равна

$$\bar{\mathscr{E}} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c^3}\int_0^{\omega_{\text{макс}}} \frac{\omega^3\, d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \tag{54.7}$$

или, вводя прежнее обозначение $x = \hbar\omega/kT$, а также $x_{\text{макс}} = \hbar\omega_{\text{макс}}/kT$,

$$\bar{\mathscr{E}} = \frac{3Vk^4T^4}{2\pi^2 c^3\hbar^3}\int_0^{x_{\text{макс}}} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}. \tag{53.8}$$

Для низких температур подынтегральное выражение при высоких частотах ($x \gg 1$) очень мало. В этом случае точное определение верхнего предела $x_{\text{макс}}$ несущественно и его можно принять равным бесконечности, т. е.

$$\bar{\mathscr{E}} = \frac{3Vk^4T^4}{2\pi^2 c^3\hbar^3}\int_0^{\infty} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}. \tag{54.9}$$

Входящий сюда интеграл в точности совпадает с тем, который встречался при выводе закона Стефана — Больцмана из

формулы Планка (см. т. IV, § 118). Он равен

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1}=\frac{\pi^4}{15}. \tag{54.10}$$

Таким образом, при низких температурах ($x_{\text{макс}} \gg 1$)

$$\bar{\mathscr{E}} = DT^4, \tag{54.11}$$

где

$$D = V\pi^2k^4/(10c^3\hbar^3). \tag{54.12}$$

Для теплоемкости тела получаем

$$C_V = (\partial\bar{\mathscr{E}}/\partial T)_V = 4DT^3. \tag{54.13}$$

Таким образом, *теплоемкость кристаллической решетки вблизи абсолютного нуля температур меняется пропорционально третьей степени температуры.* Это — *закон кубов*, теоретически найденный Дебаем. Согласно этому закону при $T = 0$ теплоемкость обращается в нуль в согласии с теоремой Нернста. Закон кубов Дебая, вообще говоря, хорошо согласуется с опытом (см., впрочем, пункт 5 настоящего параграфа). Конечно, надо помнить, что формула (54.11), как и закон кубов, относится только к теплоемкости кристаллической решетки. В случае металлов к теплоемкости решетки надо добавить теплоемкость свободных электронов, которая меняется пропорционально первой степени темнературы (см. т. II, § 85).

4. Для высоких температур ($\hbar\omega/kT \ll 1$) формула (54.7) с учетом (54.3) приводит к правильному классическому выражению $\bar{\mathscr{E}} = 3NkT$. Этот результат, конечно, не следует из формулы (54.5), которая при высоких частотах неверна. Он является следствием того, что в классическом случае вид спектра частот нормальных колебаний вообще не играет никакой роли — важно только общее число таких колебаний, а оно правильно передается формулой (54.3).

Таким образом, формула (54.7) приводит к правильному результату как в области очень низких, так и в области очень высоких температур. Поэтому ее, как *интерполяционную формулу*, естественно распространить и на промежуточную область температур.

Определим теперь значение $\omega_{\text{макс}}$, пользуясь непрерывной моделью тела. На основании формулы (54.3)

$$Z(\omega_{\text{макс}}) = \int_0^{\omega_{\text{макс}}} dZ(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2c^3}\int_0^{\omega_{\text{макс}}} \omega^2\,d\omega = \frac{V}{2\pi^2c^3}\,\omega_{\text{макс}}^3 = 3N,$$

откуда

$$\omega_{\text{макс}} = \left(\frac{6\pi^2c^3N}{V}\right)^{1/3} = \frac{2\pi c}{a}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}, \tag{54.14}$$

где a — постоянная решетки, определяемая соотношением $V = Na^3$. Минимальная длина упругой волны, соответствующая максимальной частоте $\omega_{макс}$, равна

$$\lambda_{мин} = 2\pi c/\omega_{макс} = a\,(4\pi/3)^{1/3} \approx 1{,}6a. \qquad (54.15)$$

Конечно, этот расчет дает только порядок действительных величин $\omega_{макс}$ и $\lambda_{мин}$, так как для таких коротких волн непрерывная модель твердого тела уже не может дать точные результаты.

Введем «дебаевскую температуру», определяемую формулой

$$T_D = \frac{\hbar\omega_{макс}}{k} = \frac{2\pi c\hbar}{ka}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}. \qquad (54.16)$$

Тогда формулу (54.8) для одного моля можно записать в виде

$$\bar{\mathcal{E}} = 9N_A kT\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = 3RT \cdot 3\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}, \qquad (54.17)$$

где $R = N_A k$ — универсальная газовая постоянная. Для высоких температур $T \gg T_D$ это выражение переходит в классическую формулу $\bar{\mathcal{E}} = 3RT$, т. е. получается закон Дюлонга и Пти. При температурах, много меньших дебаевской, получается формула (54.11) и закон кубов Дебая. Дифференцируя (54.17) по температуре, получаем интерполяционную формулу Дебая для молярной теплоемкости твердого тела:

$$C_V = 3R\left\{12\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} - \frac{3T_D/T}{e^{T_D/T} - 1}\right\}. \qquad (54.18)$$

В табл. 6 приведены значения дебаевских температур, вычисленные по формуле (54.16) и найденные из экспериментальной кривой теплоемкости. На рис. 95 представлена теплоемкость как функция отношения T/T_D, вычисленная по формуле (54.18) (сплошная кривая); точки соответствуют экспериментальным данным для Pb, KCl и C (алмаз).

Таблица 6

Вещество	Дебаевская температура T_D, К	
	из экспериментальной кривой теплоемкости	вычислено по формуле (54.16)
Алюминий	398	402
Медь	315	332
Серебро	215	214
Свинец	88	73
Алмаз	1860	—

5. Следует заметить, что изложенная теория Дебая справедлива только для кристаллов, построенных из частиц, на внутреннее состояние которых температура практически не оказывает никакого влияния. В этом случае внутреннее строение частиц

не проявляется в теплоемкости. В большинстве случаев указанному условию удовлетворяют кристаллы, построенные из атомов или ионов, у которых расстояние между нормальным и первым возбужденным уровнями велико по сравнению с kT. Однако у некоторых атомов и ионов нижние энергетические уровни расположены очень близко друг к другу. Например, в кристаллическом сульфате гадолиния нижний энергетический уровень иона гадолиния состоит из восьми подуровней, расстояния между которыми соответствуют в температурной шкале дебаевской

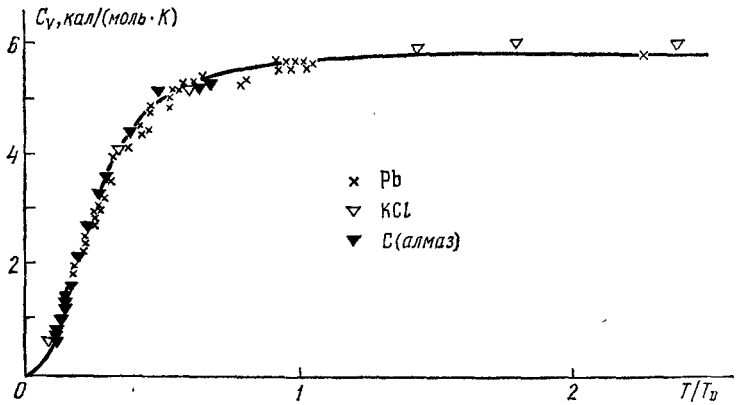


Рис. 95

температуре 1,6 К. При очень низких температурах $T \approx 7$ К появляется добавочная теплоемкость, обусловленная возбуждением указанных подуровней. При столь низких температурах теплоемкость решетки весьма мала по сравнению с этой добавочной теплоемкостью. При $T = 1{,}6$ К теплоемкость кристалла почти в 500 раз превышает теплоемкость кристаллической решетки. При дальнейшем понижении температуры теплоемкость кристалла, естественно, падает до нуля.

В кристаллах, построенных из сложных молекул, может появиться теплоемкость, связанная с тепловым движением атомов или атомных групп внутри молекулы. В первом приближении можно считать, что колебания молекул внутри решетки не сказываются на их внутреннем состоянии. Тогда теплоемкость кристалла можно представить в виде

$$C = C_{\text{реш}} + C_{\text{внутр}}.$$

Вклад, вносимый в теплоемкость внутренним движением, в некоторых случаях может быть довольно значительным. Например, теплоемкость, связанная с внутренними колебаниями в молекулах бензола, при $T \approx 150$ К составляет около 20 % от теплоемкости решетки и достигает 80 % последней при $T \approx 270$ К.

§ 55. Типы связей атомов в твердых телах

1. В предыдущем параграфе при рассмотрении теплоемкости твердых тел мы отвлеклись от их внутренней атомистической структуры. Так поступать, вообще говоря, уже нельзя во многих других вопросах физики твердого тела, некоторые из которых рассматриваются ниже.

В твердых телах (кристаллах) атомы, молекулы или ионы совершают малые колебания около узлов соответствующей кристаллической решетки. Геометрические свойства кристаллических решеток — их симметрия — подробно изучаются в кристаллографии. Кратко эти свойства были рассмотрены в гл. XII второго тома. Содержание этой главы здесь повторяться не будет.

Правильное расположение структурных элементов кристалла (атомов, ионов, молекул) в узлах кристаллической решетки, конечно, требует объяснения с атомистической точки зрения. Можно было бы думать, что такое объяснение требует решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = \mathscr{E}\psi, \tag{55.1}$$

в котором волновая функция ψ зависит от координат всех ядер и электронов тела. Разумеется, это уравнение, как и всегда, имеет допустимые решения только для избранных значений энергии $\mathscr{E}$. Решение уравнения Шредингера определило бы значения $\mathscr{E}$, при которых тело должно быть кристаллом, а также структуру самой кристаллической решетки. Электроны, заполняющие пространство между атомными ядрами, необходимы для удержания структурных элементов кристалла в положениях равновесия — в узлах кристаллической решетки. В решении должны содержаться все возможные структуры кристаллических решеток. Оно должно охватывать все возможные фазовые переходы между ними, а также переходы в жидкое, а затем и газообразное состояние вещества.

Однако нахождение точного решения уравнения Шредингера макроскопического тела, содержащего громадное число переменных, — задача абсолютно невыполнимая. Она еще более сложна, чем аналогичная задача классической механики многих тел. Более того, явный вид функции ψ макроскопического тела сам по себе и не представляет интереса. Это не исключает возможности и целесообразности исследования функции ψ, не определяя ее явного вида, а непосредственно на основе самого уравнения Шредингера — нахождение таких ее свойств, которые определяли бы наблюдаемые особенности макроскопических тел, в частности существование и структуру кристаллической решетки. Но в такой постановке задача никогда не рассматривалась. Более того, не доказано, получились ли бы на этом пути ожидаемые и необходимые результаты. При рассмотрении

структуры кристаллической решетки и сил, удерживающих атомы, молекулы или ионы в положениях равновесия, приходится широко опираться на опытные данные.

2. Различают *ионные кристаллы*, *ковалентные кристаллы*, *молекулярные кристаллы*, *металлы*.

Кристаллическая решетка ионных кристаллов состоит не из нейтральных частиц, а из положительных и отрицательных ионов, притягивающихся друг к другу. Ионы образуются в результате перехода электронов от одного атома к другому. Электронные оболочки ионов, как правило, соответствуют электронным оболочкам инертных газов. Распределение электронов вблизи каждого иона близко к сферически симметричному и слабо нарушается в области соприкосновения соседних ионов. Типичными представителями ионных кристаллов могут служить NaCl, LiF, KI и т. д. Ионные кристаллы характеризуются большими *энергиями связи*. Под этим вообще понимают работу, которую надо совершить, чтобы при абсолютном нуле разложить систему на составные части. В случае ионных кристаллов такими составными частями являются положительные и отрицательные ионы, из которых построена решетка. Энергия связи решетки NaCl, например, составляет 764 кДж/моль (183 ккал/моль). Эта величина примерно в 1,7 раза больше отнесенной к одному молю энергии связи ионов Na^+ и Cl^- в молекуле NaCl, если предположить, что в молекуле они находятся на том же расстоянии, что и ближайшие ионы в кристаллической решетке. Такого же порядка энергии связи решеток аналогичных ионных кристаллов. Для ионных кристаллов характерна малая электрическая проводимость при низких температурах и хорошая проводимость при высоких температурах.

3. В ковалентных кристаллах (алмаз, кремний, германий и пр.), как и в молекуле водорода, связь *гомеополярная*, т. е. осуществляется *обменными силами*. Для таких кристаллов типично такое строение решетки, при котором число ближайших атомов, окружающих рассматриваемый атом, равно валентности элемента. Рассматриваемые кристаллы обычно образуются из легких элементов средних столбцов периодической системы. Валентные электроны атомов решетки *обобществлены*. Для кристаллов характерна высокая твердость, слабая электрическая проводимость у чистых образцов при низких температурах. Энергия связи кристаллической решетки у рассматриваемых кристаллов составляет примерно 700—1200 кДж/моль (170—280 ккал/моль).

4. Молекулярные кристаллы представляют собой слабо связанные агрегаты молекул. Связь обусловлена *силами Ван-дер-Ваальса*. К молекулярным кристаллам относятся почти все органические кристаллы и многие другие соединения. Молекулярная связь является единственной связью у кристаллов, образован-

ных из атомов инертных газов. У таких веществ, как Ar, CH_4, энергия связи порядка 8 кДж/моль (2 ккал/моль). Для молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, кипения и возгонки, а также сильная сжимаемость.

5. Связь в металлах осуществляется посредством электронов, находящихся между ионами кристаллической решетки, подобно тому как электроны осуществляют гомеополярную связь между ядрами в молекуле водорода. Разумеется, невозможно провести детальный количественный расчет в такой многочастичной системе, какой является металл. Приходится довольствоваться качественными соображениями. К металлам относятся элементы, атомы которых содержат внешние недостроенные оболочки. Электроны таких оболочек сравнительно слабо связаны с атомными ядрами. Они могут переходить и действительно переходят от одного ядра к другому. Если даже на пути перехода электрона встречается потенциальный барьер, электрон может сравнительно легко преодолеть его туннельным способом. В результате ядра металла лишаются своих внешних оболочек. Их электроны не привязаны к индивидуальным атомам, а *обобществлены*, т. е. принадлежат всему кристаллу. Такие «свободные» электроны ведут себя подобно электронному газу. Из-за принципа Паули электроны не могут стоять на месте, а должны совершать оживленное движение — электронный газ в металле находится в *состоянии вырождения* (см. т. II, § 82).

Наличием свободных электронов объясняется высокая электрическая проводимость и теплопроводность металлов, специфический металлический блеск, особые механические свойства, позволяющие осуществлять ковку и штамповку.

Каждый ион кристаллической решетки металла заряжен положительно. Из-за этого между ионами действуют электрические силы отталкивания. Свободные электроны уравновешивают эти силы и удерживают ионы в положениях равновесия. Всякий раз, когда ион выходит из положения равновесия, легкие и быстрые свободные электроны перераспределяются в пространстве так, что возникают силы, возвращающие ион в положение равновесия. Этим и обеспечивается устойчивость кристаллической решетки и самого металла.

§ 56. Колебания атомов в одномерной прямолинейной цепочке

1. Для строгого обоснования допустимости и установления границ применимости сплошной модели твердого тела, использованной Дебаем в теории теплоемкости, надо, разумеется, рассмотреть задачу о колебаниях кристаллической решетки в последовательно атомистической постановке, как это сделали Борн и Карман. Рассмотрим этот вопрос на примере одномерной

прямолинейной цепочки атомов. Таким путем, конечно, мы не получим точных количественных результатов, пригодных для трехмерного тела, но сильно упростим исследование и в то же время сохраним самые существенные качественные результаты.

2. Допустим сначала, что все атомы цепочки одинаковы и в положениях равновесия находятся на одинаковых расстояниях a друг от друга. Учтем только силы, действующие на каждый атом цепочки, которые исходят от двух соседних атомов. Действием всех остальных атомов пренебрежем. Такое упрощение называется *приближением ближайших соседей*. Пусть атомы могут испытывать только продольные смещения из положений равновесия. Смещение n-го атома обозначим через ξ_n. Относительное смещение соседних атомов $(\xi_n - \xi_{n-1})$ будем считать малым по сравнению с «постоянной решетки» a. При смещении n-го атома относительно $(n-1)$-го возникает сила $F_{n,\,n-1}$, действующая на него и направленная противоположно относительному смещению. При малых относительных смещениях ее можно считать квазиупругой, т. е. положить равной

$$F_{n,\,n-1} = -\varkappa(\xi_n - \xi_{n-1}),$$

где «коэффициент упругости» $\varkappa$ для рассматриваемой цепочки есть величина постоянная. Полная сила, действующая на атом, будет

$$F_{n,\,n-1} + F_{n,\,n+1} = -\varkappa(\xi_n - \xi_{n-1}) - \varkappa(\xi_n - \xi_{n+1}) = \\ = \varkappa(\xi_{n-1} - 2\xi_n + \xi_{n+1}),$$

а уравнение движения имеет вид

$$m\ddot{\xi}_n = \varkappa(\xi_{n-1} - 2\xi_n + \xi_{n+1}), \tag{56.1}$$

где m — масса атома.

Нахождение общего решения уравнения (56.1) для очень большого числа атомов N — очень трудная задача. Для нахождения частного решения рассмотрим прежде всего случай, когда $N = \infty$, точнее, когда цепочка атомов бесконечно простирается в обе стороны. Цепочка обладает *трансляционной симметрией*, т. е. переходит сама в себя при сдвиге на любое целое число периодов a. Можно думать, что существует частное решение уравнения (56.1), отвечающее этому типу симметрии: все атомы совершают одинаковые гармонические колебания, но фазы этих колебаний сдвинуты на одну и ту же величину при переходе от каждого атома к соседнему с бо́льшим номером. Такое решение представляется бегущей монохроматической волной постоянной амплитуды

$$\xi = \xi_0 e^{i(\omega t - kx)}. \tag{56.2}$$

Особенность этой волны состоит в том, что аргумент x может принимать только дискретные значения $x_n = na$ $(n = \ldots, -2,$

$-1, 0, +1, +2, \ldots$). Если волновое число k заменить на $k = (2\pi/a)p$, где p — любое целое число, то колебания всех атомов цепочки не изменятся. Поэтому, не нарушая общности, можно ограничить изменения k одним интервалом длины $2\pi/a$, называемым *зоной Бриллюэна*. В частности, интервал

$$-\pi/a \leqslant k \leqslant \pi/a \tag{56.3}$$

называется *основной зоной Бриллюэна* (1889—1969). При положительных k волна бежит вперед (вправо), при отрицательных — назад (влево). При таких k длина волны Λ (величина существенно положительная) может изменяться в пределах

$$\infty > \Lambda \geqslant 2a. \tag{56.4}$$

Таким образом, из-за дискретности структуры не имеет смысла говорить о распространении волн, длины которых меньше $2a$. Например, если бы положить $\Lambda = a$, то в этом случае смещения всех атомов в каждый момент времени были бы одинаковы, т. е. цепочка перемещалась бы как целое. А это эквивалентно длине волны $\Lambda = \infty$, входящей в интервал (56.4).

Найдем теперь условие, при котором волна (56.2) будет решением уравнения (56.1). Для этого замечаем, что $\ddot{\xi}_n = -\omega^2\xi_n$. Подставляя это выражение в уравнение (56.1), найдем, что оно будет удовлетворено при условии

$$\omega^2 = \frac{\varkappa}{m}(2 - e^{ika} - e^{-ika}) = 2\frac{\varkappa}{m}(1 - \cos ka).$$

Ограничиваясь положительными значениями k, отсюда получаем

$$\omega = 2\sqrt{\varkappa/m}\,\sin(ka/2), \tag{56.5}$$

так как, конечно, частота ω существенно положительна.

3. Фазовая скорость волны равна

$$c = \omega/k = a\sqrt{\varkappa/m}\,\frac{\sin(ka/2)}{ka/2}, \tag{56.6}$$

т. е. зависит от k, а значит, и от Λ. Следовательно, имеет место *дисперсия*, почему формула (56.5) и называется *дисперсионной*. Групповая скорость волны равна

$$u = d\omega/dk = a\sqrt{\varkappa/m}\cos(ka/2). \tag{56.7}$$

При $ka = \pi$ (т. е. при $\Lambda = 2a$) она обращается в нуль. В этом случае *волна не переносит энергию*. Физическую причину этого легко уяснить при обращении к рис. 96. На нем стрелками представлены мгновенные смещения атомов для случая, когда $\Lambda = 2a$. В этом случае, как видно из рисунка, $\xi_{n-1} = \xi_{n+1} = -\xi_n$, так что уравнение (56.1) принимает вид

$$m\ddot{\xi}_n = -4\varkappa\xi_n.$$

Оно показывает, что в рассматриваемом случае атомы как бы не связаны, а изолированы и каждый из них совершает гармоническое колебание с частотой $\omega = 2\sqrt{\varkappa/m}$. Фазы колебаний соседних атомов сдвинуты на π. Поскольку силы взаимодействия

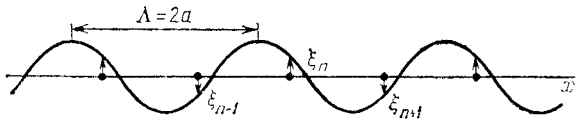


Рис. 96

любых двух соседних атомов, а также их смещения в любой момент времени равны и противоположны, работа атома 1 над атомом 2 в точности равна работе атома 2 над атомом 1. Это значит, что в приближении ближайших соседей передачи энергии от атома к атому не происходит. Что касается фазовой скорости c, то при $ka = \pi$ она будет

$$c = \omega/k = \frac{2\sqrt{\varkappa/m}}{\pi/a} = 2\frac{a}{\pi}\sqrt{\varkappa/m}.$$

Зависимость угловой частоты ω, а также фазовой и групповой скоростей от волнового числа k графически представлена

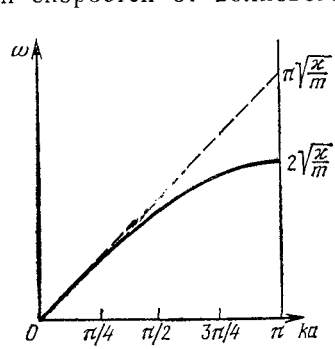


Рис. 97

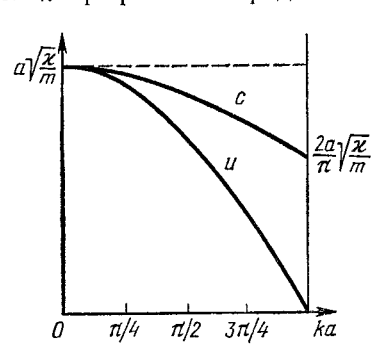


Рис. 98

на рис. 97 и 98. При малых k, т. е. для длинных волн, формула (56.5) переходит в $\omega = ka\sqrt{\varkappa/m} = \text{const}$, а обе предельные скорости вырождаются в $c = v = a\sqrt{\varkappa/m} = \text{const}$. В этом случае дисперсия пропадает и цепочка ведет себя как сплошная среда. Поэтому значение скорости $c = u$ может быть получено из формулы, которую дает теория упругости для скорости звука в стержне (см. т. I, § 81). Действительно, модуль Юнга E для цепочки следует определить с помощью формулы $F_{n,\,n-1} = E(\xi_n - \xi_{n-1})/a$, поскольку $(\xi_n - \xi_{n-1})/a$ есть относительное растяжение цепочки. А так как сила натяжения равна $F_{n,\,n-1} =$

$= \varkappa(\xi_n - \xi_{n-1})$, то $E = \varkappa a$. Роль же плотности играет величина $\rho = m/a$. Поэтому из формулы для скорости звука в стержне получается

$$u = c = \sqrt{E/\rho} = a\sqrt{\varkappa/m},$$

как это и должно быть. Таким образом, в случае длинных волн ($\Lambda \gg a$) частота колебаний может быть вычислена по формулам, относящимся к непрерывной модели цепочки. Даже в случае самых коротких волн ($\Lambda = 2a$) ошибка, получаемая таким путем, не так уж велика: для ω получается величина $\pi\sqrt{\varkappa/m}$, т. е. примерно в полтора раза больше правильного значения $2\sqrt{\varkappa/m}$.

4. Движение цепочки в общем случае может быть представлено как наложение волн различных частот, распространяющихся вперед и назад. Конечно, всякая реальная цепочка ограничена. Обозначим число атомов в ней через n, тогда ее длина будет $l = (n-1)a$. Если атомы могут совершать только продольные колебания, то число степеней свободы цепочки будет n. Закрепим неподвижно крайние атомы. Этим число степеней свободы уменьшится на две и станет равным $n-2$. Частным решением уравнения (56.1) будет волна (56.2), распространяющаяся вперед ($k \geqslant 0$). Волна той же частоты, распространяющаяся назад, также будет решением. Следовательно, частным решением будет и суперпозиция таких двух волн:

$$\xi = \xi_0 e^{i(\omega t - kx)} + \eta_0 e^{i(\omega t + kx)} = e^{i\omega t}(\xi_0 e^{-ikx} + \eta_0 e^{ikx}).$$

Но так как крайние атомы закреплены, то в любой момент времени их смещения должны быть равны нулю. Значит, должно быть

$$\xi_0 + \eta_0 = 0, \quad \xi_0 e^{-ikl} + \eta_0 e^{ikl} = 0.$$

Из первого соотношения следует $\eta_0 = -\xi_0$. С учетом этого второе соотношение дает

$$e^{ikl} - e^{-ikl} = 0,$$

или

$$\sin kl = 0. \tag{56.8}$$

Таким образом, получается стоячая волна

$$\xi = \xi_0 e^{i\omega t}(e^{-ikx} - e^{ikx}) = -2i\xi_0 \sin kx \; e^{i\omega t} = 2\xi_0 \sin kx \sin \omega t, \tag{56.9}$$

причем

$$kl = N\pi \qquad (N = 0, 1, 2, \ldots, N_{\text{макс}}), \tag{56.10}$$

или

$$l = N\frac{\Lambda}{2},$$

т. е. *на длине цепочки должно укладываться целое число полуволн.* Каждой стоячей волне (56.9) соответствует собственное, или нормальное, колебание цепочки.

Максимальное значение N получается при максимальном значении $k = \pi/a$, т. е. $N_{\text{макс}} = l/a = n - 1$. Однако это значение, как и значение $N = 0$, следует исключить, так как им соответствуют такие значения k, при которых все атомы получают одинаковые смещения. А поскольку крайние атомы неподвижны, то и все прочие атомы были бы неподвижны. Следовательно, в цепочке с закрепленными концами может возбудиться всего $n - 2$ нормальных колебаний, что в точности равно числу степеней свободы цепочки. Общее движение цепочки с закрепленными концами может быть представлено наложением таких $n - 2$ нормальных колебаний.

Итак, *для длинных волн действительно можно пользоваться непрерывной моделью твердого тела.* Это и делается в теории Дебая для вычисления теплоемкости твердых тел при низких температурах, когда заметной энергией обладают только длинные волны. К тому же выводу можно прийти и в общем случае, рассматривая колебания трехмерной кристаллической решетки, состоящей из одинаковых частиц (одноатомное твердое тело). Только в таком трехмерном теле, если пренебречь анизотропией, к *продольным колебаниям*, рассмотренным выше для одномерной цепочки, добавляются еще две ветви *поперечных колебаний*, т. е. колебаний, перпендикулярных к волновому вектору $\boldsymbol{k}$ и совершающихся во взаимно перпендикулярных плоскостях. Число нормальных колебаний, как и число степеней свободы, утраивается.

5. До сих пор предполагалось, что кристалл состоит из *одинаковых* атомов. В случае кристаллов, элементарная ячейка которых содержит несколько *различных* атомов, добавляются колебания этих атомов относительно друг друга. Для качественного решения вопроса воспользуемся опять одномерной цепочкой, но состоящей из двух разных атомов, чередующихся друг с другом (рис. 99). Массы этих атомов обозначим через M и m ($M > m$), а их смещения из положений равновесия — через ξ_n и η_n соответственно. Как и раньше, проведем расчет в приближении ближайших соседей, т. е. примем во внимание силы взаи-

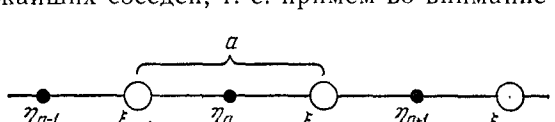


Рис. 99

модействия только соседних атомов. На рис. 99 показано расположение атомов цепочки в положении равновесия. Под каждым атомом обозначено смещение его из этого положения. Применительно к этому рисунку по аналогии с уравнением (56.1)

получаем

$$\begin{aligned} M\ddot{\xi}_n &= \varkappa(\eta_{n-1} - 2\xi_n + \eta_n), \\ m\ddot{\eta}_n &= \varkappa(\xi_{n+1} - 2\eta_n + \xi_n). \end{aligned} \tag{56.11}$$

Затем ищем частное решение этой системы уравнений в виде монохроматической бегущей волны

$$\xi_n = \xi_0 e^{i(\omega t - kna)}, \quad \eta_n = \eta_0 e^{i(\omega t - kna)}, \tag{56.12}$$

предполагая, что a меняется в интервале (56.3), причем под a теперь понимается расстояние между двумя соседними одинаковыми атомами. После подстановки в (56.11) получится

$$\begin{aligned} (M\omega^2 - 2\varkappa)\xi_0 + \varkappa(1 + e^{ika})\eta_0 &= 0, \\ \varkappa(1 + e^{-ika})\xi_0 + (m\omega^2 - 2\varkappa)\eta_0 &= 0. \end{aligned} \tag{56.13}$$

Исключение ξ_0 и η_0 дает

$$Mm\omega^4 - 2\varkappa(M + m)\omega^2 + 2\varkappa^2(1 - \cos ka) = 0,$$

откуда

$$\omega^2 = \frac{\varkappa}{Mm}\left(M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm\cos ka}\right). \tag{56.14}$$

Этой формулой и определяется спектр собственных частот колебаний цепочки. Из-за двойного знака перед квадратным корнем получаются две ветви частот. Знаку минус соответствует частота $\omega_1 = \omega_1(k)$, знаку плюс — частота $\omega_2 = \omega_2(k)$. Ветвь $\omega_1 = \omega_1(k)$ называется *акустической* или *дебаевской*, ветвь $\omega_2 = \omega_2(k)$ — *оптической* или *борновской*. Обе ветви представлены на рис. 100. При малых k (длинные волны) частота ω_1 также мала и меняется линейно в зависимости от k. В этом случае, как видно из (56.13), $\xi_0 = \eta_0$, а потому $\xi_n = \eta_n$. Это значит, что соседние атомы с массами M и m (и вообще все атомы, расположенные на отрезке, малом по сравнению с длиной волны) колеблются в *одинаковых фазах*. При таких колебаниях цепочка может быть аппроксимирована сплошной одномерной моделью.

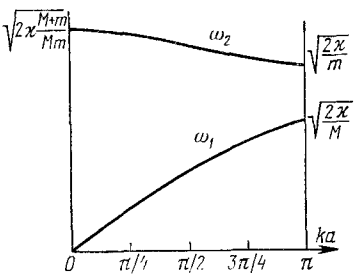


Рис. 100

Ветвь $\omega_2 = \omega_2(k)$ характеризуется тем, что для нее при $k \to 0$ ω_2 не стремится к нулю, а, наоборот, стремится к максимуму. При малых k каждое из уравнений (56.13) переходит в $M\xi_0 = -m\eta_0$, а потому $M\xi = -m\eta$. Это значит, что в этом случае соседние атомы с массами M и m колеблются в *противоположных фазах*, т. е. происходит колебание одного атома относительно другого.

6. В трехмерной кристаллической решетке, элементарная ячейка которой содержит s атомов, существуют $3s$ ветвей *нормальных колебаний*. Из них три ветви *акустические*: одной соответствуют *продольные* колебания, двум другим — *поперечные*. Остальные $3s-3$ ветвей *оптические*. Частоты некоторых нормальных колебаний могут совпадать из-за симметрии решетки. Частоты акустических колебаний для длинных волн стремятся к нулю, для таких колебаний они пропорциональны волновому вектору. В этом случае соседние атомы элементарной ячейки движутся *синфазно*, и кристалл можно рассматривать как *сплошную среду*. Оптические колебания характеризуются высокими частотами, не обращающимися в нуль для бесконечно длинных волн. При оптических колебаниях происходят сильные смещения атомов элементарной ячейки относительно друг друга.

Рассеяние света на тепловых акустических волнах сопровождается изменением частоты, в этом состоит *явление Мандельштама — Бриллюэна* (см. т. IV, § 99, а также задачу 2 к § 57). Оптическая ветвь колебаний характеризуется частотами $\nu \equiv \omega/2\pi \sim 10^{12} - 10^{13}$ Гц, они лежат в инфракрасной области спектра, почему и получили название оптических. Оптические колебания могут сопровождаться изменением электрических моментов элементарной ячейки (например, в случае кристалла NaCl, когда имеет место относительное смещение ионов Na^+ и Cl^-). Тогда возникают инфракрасные полосы поглощения и соответствующая им аномальная дисперсия в оптическом спектре кристалла. С инфракрасными колебаниями связано явление *комбинационного рассеяния света* (см. т. IV, § 100).

Понятно, что ввиду дискретности пространственной решетки волновой вектор $\boldsymbol{k}$, как и в одномерной цепочке, определен не однозначно. К нему можно прибавить произвольный вектор $2\pi\boldsymbol{K}$, чтобы фаза колебаний всех атомов $\omega t - \boldsymbol{kr}$ изменилась на $2\pi n$, где n — произвольное целое число (положительное или отрицательное). Физически такое изменение ни в чем не проявляется. Если $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ — базисные векторы кристаллической решетки, то вектор $\boldsymbol{K}$ определяется выражением

$$\boldsymbol{K} = n_1\boldsymbol{a}_1^* + n_2\boldsymbol{a}_2^* + n_3\boldsymbol{a}_3^*, \tag{56.15}$$

где n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа (положительные и отрицательные), а $\boldsymbol{a}_1^*$, $\boldsymbol{a}_2^*$, $\boldsymbol{a}_3^*$ — базисные векторы обратной решетки, т. е.

$$\boldsymbol{a}_1^* = \frac{[\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3]}{(\boldsymbol{a}_1[\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3])}, \quad \boldsymbol{a}_2^* = \frac{[\boldsymbol{a}_3\boldsymbol{a}_1]}{(\boldsymbol{a}_2[\boldsymbol{a}_3\boldsymbol{a}_1])}, \quad \boldsymbol{a}_3^* = \frac{[\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]}{(\boldsymbol{a}_3[\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2])} \tag{56.16}$$

(см. т. II, § 130, а также т. I, § 7). Минимальная область изменения вектора $\boldsymbol{k}$, которой можно ограничиться, чтобы представить любые колебания атомов решетки, называется *зоной Бриллюэна*. В частности, можно поступить так, чтобы точка $\boldsymbol{k}=0$

в пространстве волновых векторов была точкой зеркальной симметрии. Тогда зону Бриллюэна называют *основной*. Вектор $\boldsymbol{K}$ (56.15) при любых целых числах n_1, n_2, n_3 принято называть *вектором обратной решетки*.

ЗАДАЧА

Почему формула (56.14) не переходит в формулу (56.5) при $M = m$?

§ 57. Фононы и квазичастицы

1. Внутреннее движение покоящегося тела может быть описано указанием движения каждой индивидуальной частицы, из которых состоит тело. Такой способ может быть назван *индивидуальным* описанием движения. Но возможен и *коллективный* способ, когда движение тела в целом рассматривается как результат наложения движений, в каждом из которых участвуют все частицы тела. Второй способ может обладать преимуществом в тех случаях, когда частицы тела взаимодействуют друг с другом. Тогда разложение полного движения тела на составляющие коллективные движения может быть произведено так, чтобы каждое составляющее коллективное движение могло быть возбуждено в отдельности. Если возбужденное движение тела не очень интенсивно, то оно всегда может быть разложено на плоские монохроматические волны различных частот, распространяющиеся в теле в различных направлениях практически независимо друг от друга. При увеличении интенсивности возбуждения наступают *нелинейные* явления. Однако если отступления от линейности не очень значительны, то по-прежнему можно пользоваться разложением на плоские монохроматические волны, но между отдельными волнами возникает взаимодействие.

Оба способа описания движения в классической физике принципиально равноправны. Но в квантовой физике преимущество отдается второму способу. Причина этого заключается в квантовании. Уже Дебай в теории теплоемкости твердого тела (см. § 54) с успехом подверг квантованию энергию стоячих монохроматических волн, на которые может быть разложено движение тела. В вопросе о теплоемкости проводить дальнейшее разложение стоячих волн на бегущие не обязательно, поскольку в этом случае интерес представляет энергия тела в состоянии статистического равновесия, а, например, не его импульс, который для покоящегося тела равен нулю в любой момент времени. Но при рассмотрении различных процессов в телах, даже при наличии локального статистического равновесия, надо перейти к разложению движения на бегущие волны и к их квантованию.

В соответствии с гипотезой де Бройля, подтвержденной опытными фактами, с каждой бегущей монохроматической волной

связаны энергия и импульс, определяемые соотношениями

$$\mathscr{E} = \hbar\omega, \quad \boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}, \tag{57.1}$$

введенными по аналогии с теорией фотонов. Волна, несущая энергию и импульс, определяемые формулами (57.1), в каком-то отношении ведет себя как частица. Частица, уподобляемая звуковой волне в вышеуказанном смысле, называется *фононом*. Не надо вкладывать в представление о фононе нечто большее, чем то, что содержится в этом определении. Фонон несет энергию и импульс, связанные с частотой волны ω и волновым вектором $\boldsymbol{k}$ посредством постоянной Планка $\hbar$. Но бессмысленно, например, говорить о форме и размерах фонона, представляя его каким-то маленьким шариком. Поэтому фонон называют не «частицей», а «квазичастицей», а его импульс — «квазиимпульсом». В пунктах 3 и 4 будут приведены дальнейшие соображения, оправдывающие эту терминологию.

Строго определенные значения величины ω и $\boldsymbol{k}$ имеют только в случае неограниченных плоских волн. Реальное же существование имеют только *пространственно ограниченные* волны. Реальным образом фонона является не бесконечная, а ограниченная волна, например волновой пакет.

2. Гипотеза фононов согласуется, например, с существованием *звукового давления*. Рассмотрим ради простоты изотропную сплошную среду (изотропное твердое тело, жидкость, газ), в которой распространяется монохроматическая плоская продольная звуковая волна, нормально падающая на плоскую границу твердого тела и поглощаемая им. Такая волна ежесекундно передает единице поверхности твердого тела импульс $cN\hbar k$, где c — скорость звука, а N — число фононов в единице объема среды. Этот импульс и есть давление $\mathscr{P}$, оказываемое звуком на тело. Поскольку сплошная среда недиспергирующая, скорость звука в ней c совпадает с фазовой скоростью $c_{\text{фаз}} = \omega/k$. Поэтому

$$\mathscr{P} = \varepsilon, \tag{57.2}$$

где $\varepsilon = N\hbar\omega$ — объемная плотность звуковой энергии, падающей на тело. Формула (57.2) справедлива и в общем случае нормального падения волны при наличии отражения и прохождения. Только в этом случае плотность энергии дается выражением $\varepsilon = (1 + r)N\hbar\omega$, где r — *коэффициент отражения*. Полученные результаты согласуются с опытом и с тем, что дает классическая гидродинамика.

3. В изотропных твердых сплошных телах могут возбуждаться фононы двух типов — *продольные* и *поперечные*. В случае изотропных сред частоты поперечных фононов определяются только длиной волны и не зависят от их поляризации. В кристаллах, помимо продольных и поперечных, могут возбуждаться

и другие фононы, соответствующие различным частотам и типам поляризации колебаний. (Как правило, в кристаллах «продольные» и «поперечные» волны не являются строго продольными и строго поперечными.) Для всех таких фононов справедливы соотношения (57.1). Только в этих случаях частота колебаний ω связана с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ не обязательно линейной однородной зависимостью, как было при отсутствии дисперсии, а зависимостью более сложного вида $\omega = \omega(\boldsymbol{k})$. Такого рода зависимости называются *дисперсионными соотношениями*. Они различны для различных фононов. Примерами дисперсионных соотношений могут служить формулы (56.5) или (56.14), выведенные для одномерных цепочек атомов.

Волновой вектор $\boldsymbol{k}$ волны в кристаллической решетке определен *не однозначно*, а с точностью до слагаемого, равного вектору обратной решетки (см. § 56, пункт 6). В соответствии с этим и вектор $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ определен также *неоднозначно*. Но можно устранить эту неоднозначность, если ограничить область изменения $\boldsymbol{k}$ основной зоной Бриллюэна, что мы и будем делать. Так однозначно определенный вектор $\boldsymbol{p}$ называется *квазиимпульсом* фонона. Самый фонон, поскольку ему свойственны признаки частицы, называется *квазичастицей*, о чем уже было сказано раньше. Такой термин вводится, чтобы подчеркнуть, что квазичастица не является «настоящей» частицей.

Квазичастицы вводятся и в других разделах физики. Так, квазичастицами являются фотоны в вакууме и в особенности в среде. Представление о них согласуется с такими явлениями, как интерференция, эффект Допплера, эффект Вавилова — Черенкова, изменение частоты света при распространении в гравитационном поле. Мы уже рассматривали эти явления с точки зрения существования квазичастиц света, хотя и не пользовались самим термином «квазичастица».

4. В идеальной кристаллической решетке, свободной от посторонних примесей и лишенной различных дефектов (примесные атомы, атомы в междоузлиях, незаполненные узлы), плоская звуковая волна в линейном приближении должна распространяться *без затухания* и *рассеяния в стороны*. Линейное приближение означает, что разложение потенциальной энергии кристалла по степеням смещений атомов из положений равновесия обрывается на членах *второй* степени. Тогда возникают волны с гармоническими колебаниями атомов, или фононы, *не взаимодействующие друг с другом*. При наличии членов высших степеней, если они достаточно малы (а это, как правило, имеет место всегда, пока решетка не разрушена, т. е. вплоть до температуры плавления), также можно говорить о распространении плоских волн, или фононов, в кристалле. Однако в этом случае наступает *взаимодействие различных волн (фононов)*. Поскольку энергия и импульс фононов квантуются, такое

взаимодействие носит характер *столкновений*, в которых происходит уничтожение старых и рождение новых фононов. Наличие в потенциальной энергии членов третьей степени приводит к столкновениям, в которых одновременно участвуют три фонона. При наличии членов четвертой степени появляются столкновения четырех фононов и т. д.

Фононы и вообще квазичастицы хорошо приспособлены для описания *слабых* коллективных возбуждений в телах. Между последовательными столкновениями фонон движется свободно, и если «длина свободного пробега» его достаточно велика по сравнению с постоянной кристаллической решетки, то возбужденное состояние кристалла можно в известном отношении рассматривать как *фононный газ*. При этом число фононов не сохраняется, что дает основание рассматривать их как *бозе-частицы* (*бозоны*).

На рис. 101 графически изображены примеры возможных взаимодействий фононов. Фононы изображены стрелками, а

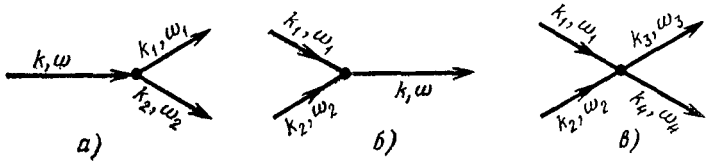


Рис. 101

факты их взаимодействия — кружками. Рис. 101, *а* соответствует распаду фонона $\boldsymbol{k}$, ω на два фонона $\boldsymbol{k}_1$, ω_1 и $\boldsymbol{k}_2$, ω_2. Рис. 101, *б* изображает столкновение фононов $\boldsymbol{k}_1$, ω_1 и $\boldsymbol{k}_2$, ω_2, в результате которого возникает один фонон $\boldsymbol{k}$, ω. На рис. 101, *в* изображено столкновение двух фононов $\boldsymbol{k}_1$, ω_1 и $\boldsymbol{k}_2$, ω_2, завершающееся возникновением двух новых фононов $\boldsymbol{k}_3$, ω_3 и $\boldsymbol{k}_4$, ω_4.

При взаимодействии фононов соблюдается *закон сохранения энергии*. В случае процесса, изображенного на рис. 101, *а*, он записывается в виде

$$\hbar\omega = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \tag{57.3}$$

и аналогично в других случаях. Однако закон сохранения квазиимпульса *может и не соблюдаться*. Причиной этого является неоднозначность волнового вектора $\boldsymbol{k}$, отмеченная выше. Действительно, разложим, например, вектор $\boldsymbol{k}$ на два вектора: $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}'_1 + \boldsymbol{k}'_2$ (рис. 102). Вектор $\boldsymbol{k}$ предполагается лежащим в основной зоне Бриллюэна, так что при нашем ограничении $\hbar\boldsymbol{k}$ является квазиимпульсом. Но предположим, что составляющие векторы $\boldsymbol{k}'_1$ и $\boldsymbol{k}'_2$ (или по крайней мере один из них) настолько

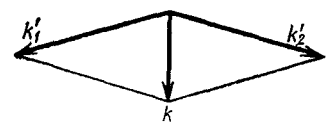


Рис. 102

длинны, что они не умещаются в основной зоне Бриллюэна. Тогда, при нашем ограничении, векторы $\hbar\boldsymbol{k}_1'$ и $\hbar\boldsymbol{k}_2'$ не будут квазиимпульсами. Квазиимпульсы $\hbar\boldsymbol{k}_1$ и $\hbar\boldsymbol{k}_2$ получаются из них путем прибавления векторов вида $2\pi n\boldsymbol{K}$, где $\boldsymbol{K}$ — вектор обратной решетки (56.15), а $n=0, \pm 1, \ldots$. Например, для процесса, соответствующего рис. 101, *а*, следует писать

$$\hbar\boldsymbol{k}_1 + \hbar\boldsymbol{k}_2 = \hbar\boldsymbol{k} + 2\pi\boldsymbol{K}. \qquad (57.4)$$

Если $n=0$, то в процессе взаимодействия фононов квазиимпульс сохраняется. Такие процессы называются *нормальными*. Если же $n \neq 0$, то соответствующие процессы называются *процессами переброса*. Существование процессов переброса лишний раз оправдывает введение терминов «квазичастица» и «квазиимпульс» вместо простых терминов «частица» и «импульс».

Конечно, соотношения вида (57.3) и (57.4) справедливы не только при взаимодействии фононов между собой, но и при взаимодействии их с другими частицами и квазичастицами, например с фотонами. При переводе на классический язык эти соотношения выражают *законы интерференции волн, принцип Допплера* и вообще *законы изменения частоты волн при различных процессах*. Вот почему комбинационное рассеяние света, рассеяние Мандельштама — Бриллюэна, эффект Вавилова — Черенкова, изменение частоты света при распространении в гравитационном поле и другие явления могут быть истолкованы как с волновой точки зрения, так и с помощью представления о квазичастицах.

5. Воспользуемся теперь представлением о фононах для рассмотрения *теплопроводности твердых тел*. Мы имеем в виду диэлектрики, а не металлы. В диэлектриках перенос тепла осуществляется *фононами*, тогда как в металлах основную роль в этом процессе играют *электроны*. Само понятие теплопроводности относится к *локально равновесному* состоянию неподвижного тела, каждой точке которого можно приписать определенную температуру. Чтобы получить полностью равновесное состояние тела, можно, например, заключить его в жесткую оболочку, поддерживаемую при постоянной температуре. Тогда в результате теплового возбуждения фононов, их поглощения и рассеяния на других фононах, на примесях и дефектах решетки, на границах тела и окружающей оболочки, в конце концов установится *полностью термодинамически равновесное* состояние тела, однозначно определяемое только температурой оболочки. Оно характеризуется вполне определенным значением плотности энергии фононов в пространстве, вполне определенным распределением ее по спектру частот, хаотическим (в частности, изотропным) распределением направлений распространения фононов. В этом отношении равновесное состояние фононов в полости напоминает аналогичное состояние фотонов — черное

излучение. Локально равновесное состояние тела отличается от полностью равновесного тем, что температура тела меняется от точки к точке, а все прочие параметры, характеризующие состояние тела с фононами, успевают принять практически равновесные значения, соответствующие этой температуре. Локально равновесное состояние и имеется в виду при рассмотрении теплопроводности.

6. Будем сначала предполагать, что кристалл идеальный, т. е. не содержит примесей, а кристаллическая решетка лишена всех дефектов. Совокупность фононов в теле будем рассматривать как *фононный газ* и воспользуемся для его теплопроводности формулой

$$\varkappa = {}^1/_3 \bar{v} C \lambda, \tag{57.5}$$

которую дает элементарная теория газов (см. т. II, § 89). Здесь C — теплоемкость единицы объема тела (в прежних обозначениях $C = nmc_v$), $\bar{v}$ — средняя скорость фонона в теле, λ — средняя длина свободного пробега фонона. Величина $\bar{v}$ имеет смысл средней скорости звука в теле, C определяется в квантовой теории теплоемкости твердого тела. Обе эти величины могут быть измерены экспериментально. Наибольшие трудности встречает определение величины λ. В гармоническом (линейном) приближении звуковые волны (фононы) распространяются в идеальном кристалле, не встречая никаких препятствий. В этом приближении нет столкновений между фононами. Если бы кристалл был безграничным, то λ, а с ней и теплопроводность $\varkappa$ были бы бесконечно большими. В следующих приближениях, когда в потенциальной энергии решетки учитываются члены третьей и высших степеней относительно смещений атомов из положений равновесия, появляются столкновения между фононами, ограничивающие их длины свободного пробега. Основное значение имеют члены третьей степени, приводящие к тройным столкновениям (см. рис. 101, *а* и 101, *б*).

7. Однако *нормальные столкновения между фононами не влияют на теплопроводность кристалла.* Причина этого та же, что и в аналогичном случае прохождения электрического тока через металл: электрическая проводимость металлов связана с длиной свободного пробега электронов и дырок, но столкновения между самими электронами и самими дырками на нее не оказывают никакого влияния (т. III, § 42, п. 2). Действительно, при нормальных столкновениях квазиимпульс фонона совпадает с истинным импульсом, а последний при столкновениях сохраняется. Энергия при столкновениях также сохраняется. При распаде фонона прежний фонон исчезает, а вместо него появляются два новых фонона, которые и переносят через кристалл те же энергию и импульс. При столкновении двух фононов они исчезают, передавая импульс и энергию образовавшимся двум новым фо-

нонам, которые также продолжают нести их через кристалл. Так происходит при трехфононных процессах. Аналогичное имеет место в столкновениях с одновременным участием четырех, пяти и более фононов. Таким образом, нормальные столкновения между фононами не могут замедлить передачу энергии или импульса через кристалл. Если бы все столкновения между фононами были нормальными, то теплопроводность бесконечной идеальной решетки была бы также бесконечной.

Возникает вопрос, почему приведенные рассуждения неприменимы к теплопроводности газа, состоящего из обычных частиц (атомов и молекул), хотя в этом случае при столкновениях также соблюдаются законы сохранения энергии и импульса? Дело в том, что при столкновениях частиц обычного газа они не уничтожаются и не рождаются. Налетающая частица, сама не уничтожаясь, при столкновении передает импульс и энергию уже существующим, а не рождающимся вновь частицам. При этом в газе нет переноса вещества, а передача энергии не полная. Энергия ударяющей частицы в результате столкновения может и уменьшаться, и увеличиваться Но если в газе есть градиент температуры, то энергия «горячих» частиц преимущественно уменьшается, а «холодных» увеличивается. Благодаря этому в газе и возникает поток тепла, направленный в сторону более низкой температуры.

Из приведенных рассуждений следует, что *теплопроводность идеального кристалла может быть связана только с такими столкновениями фотонов, которые сопровождаются процессами переброса*, так как при этих столкновениях не соблюдается закон сохранения квазиимпульса. Значит, только эти столкновения и должны быть приняты во внимание при вычислении средней длины свободного пробега фонона, входящей в формулу (57.5).

8. Впрочем, сами вычисления очень громоздки и не могут быть выполнены без подробных сведений о межатомных силах взаимодействия в кристалле, которыми для большинства кристаллов мы не располагаем. С этим связано неудовлетворительное состояние теории: есть четкие физические представления и методы расчета, которыми, однако, нельзя воспользоваться для получения окончательных количественных результатов. Мы ограничимся только краткими качественными соображениями.

Вблизи абсолютного нуля температур, когда тепловых фононов практически нет, средняя длина свободного пробега фонона ограничивается размерами кристалла. Здесь дело обстоит аналогично тому, что имеет место в случае ультраразреженных газов, когда длина свободного пробега молекулы велика по сравнению с размерами сосуда, в котором заключен газ (см. т. II, § 95). Полагая в формуле (57.5) $\lambda = l$, где l — размеры кристалла, мы получим величину $\varkappa$, которая будет характеризовать

не только внутренние свойства кристалла, но будет зависеть и от его размеров. При низких температурах скорость $\bar{v}$ практически постоянна, а теплоемкость по теории Дебая пропорциональна T^3, поэтому и теплопроводность кристалла будет также пропорциональна T^3.

При повышении температуры влияние размеров кристалла отойдет на второй план. Определяющими будут *столкновения между фононами*, сопровождающиеся процессами переброса. За счет этого, а также за счет увеличения теплоемкости произойдет и быстрое увеличение теплопроводности. В этой области температур величина λ, а с ней и теплопроводность $\varkappa$ кристалла уже перестают зависеть от размеров кристалла, а становятся только его внутренними свойствами. В области высоких температур можно ожидать зависимости $\varkappa \sim 1/T$. Действительно, в этой области справедлив классический закон равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы, в силу которого энергии всех фононов становятся одинаковыми (не зависящими от частоты ω). Поэтому плотность фононов N пропорциональна плотности энергии, т. е. T, а теплоемкость C достигает классического предела, который не зависит от T. Поэтому средняя длина свободного пробега фонона $\lambda \sim 1/N$, а с ней и теплопроводность $\varkappa$ становятся пропорциональными $1/T$.

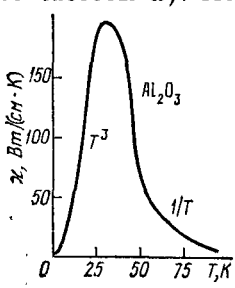


Рис. 103

Из изложенного ясно, что при повышении температуры теплопроводность диэлектрического кристалла должна проходить через максимум. Это отчетливо проявляется на рис. 103, где приведена экспериментальная кривая теплопроводности, полученная для искусственного сапфира (Al_2O_3). Максимум на кривых для различных веществ проявляется не всегда так резко. Причиной этого являются примеси и дефекты кристаллической решетки, вносящие дополнительное теплосопротивление и уменьшающие ее теплопроводность.

ЗАДАЧИ

1. *Определить давление, оказываемое звуковой волной на границу раздела двух изотропных непоглощающих сплошных сред* (рис. 104).

Решение. Так как нормальные слагающие потока энергии по обе стороны границы раздела сред одинаковы, то

$$N_1 \varepsilon c_1 \cos\varphi - N_1' \varepsilon c_1 \cos\varphi = N_2 \varepsilon c_2 \cos\psi,$$

где N_1, N_1' и N_2 — числа падающих, отраженных и прошедших фононов в единице объема, c_1 и c_2 — скорости звука в средах *1* и *2*, $\varepsilon = \hbar\omega$ — энергия фонона (одинаковая в обеих средах). Введя коэффициент отражения

$r = N_1'/N_1$, отсюда получим

$$N_2 = \frac{c_1 \cos\varphi}{c_2 \cos\psi}(1-r)N_1.$$

Искомое давление $\mathscr{P}$ равно нормальной составляющей импульса, которую передает звук единице границы раздела сред:

$$\mathscr{P} = N_1 p_1 c_1 \cos^2\varphi - \left(N_2 p_2 c_2 \cos^2\psi - N_1' p_1 c_1 \cos^2\varphi\right).$$

Так как сплошная среда не обладает дисперсией, то $pc = \varepsilon$. Поэтому, используя значения N_1' и N_2, приведенные выше, и вводя плотность энергии падающей звуковой волны $\mathscr{E} = N_1\varepsilon$, получим

$$\mathscr{P} = \mathscr{E}\cos\varphi \operatorname{ctg}\psi\{(1+r)\cos\varphi \operatorname{tg}\psi - (1-r)\sin\varphi\}. \quad (57.6)$$

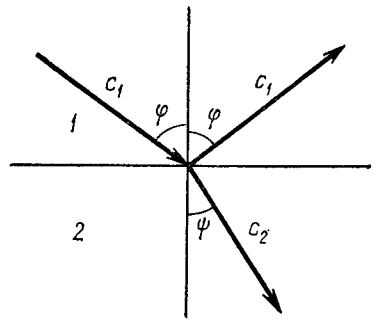


Рис. 104

2. Используя представление о фононах, получить формулу для тонкой структуры Мандельштама — Бриллюэна (см. т. IV, § 99).

Решение. Связь между энергией и импульсом для света в среде (фотона) и звука (фонона) имеет вид

$$p_{\text{фот}} = \frac{n\mathscr{E}_{\text{фот}}}{c}, \quad p_{\text{зв}} = \frac{\mathscr{E}_{\text{зв}}}{v_{\text{зв}}}, \quad (57.7)$$

где c — скорость света в вакууме, а $v_{\text{зв}}$ — скорость звука (фонона) в среде. К таким же соотношениям приводит и классическая теория. Уравнения сохранения энергии и импульса при излучении и поглощении фонона:

$$\mathscr{E}_{\text{зв}} = \pm\left(\mathscr{E}_{\text{фот}} - \mathscr{E}'_{\text{фот}}\right), \quad p_{\text{зв}} = \pm\left(p_{\text{фот}} - p'_{\text{фот}}\right),$$

где плюс перед скобками относится к излучению, а минус — к поглощению фонона. Нештрихованными величинами обозначены энергия и импульс фотона до, а штрихованными — после излучения или поглощения фонона. Второе уравнение умножим на c/n, возведем оба уравнения в квадрат, а затем почленно вычтем. Тогда, используя связь между энергией и импульсом, получим

$$\left(\frac{c^2}{n^2 v_{\text{зв}}^2} - 1\right)\mathscr{E}_{\text{зв}}^2 = 4\mathscr{E}_{\text{фот}}\mathscr{E}'_{\text{фот}}\sin^2\frac{\vartheta}{2},$$

где ϑ — угол между направлениями падающего и рассеянного фотонов. В последнем уравнении слева единицей в скобках можно пренебречь, а справа $\mathscr{E}'_{\text{фот}}$ заменить на $\mathscr{E}_{\text{фот}}$, так как энергия фонона пренебрежимо мала. Сделав это и извлекая квадратный корень, получим

$$\mathscr{E}_{\text{зв}} = \pm 2n\frac{v_{\text{зв}}}{c}\mathscr{E}_{\text{фот}}\sin\frac{\vartheta}{2},$$

или

$$\mathscr{E}_{\text{фот}} - \mathscr{E}'_{\text{фот}} = \pm 2n\frac{v_{\text{зв}}}{c}\mathscr{E}_{\text{фот}}\sin\frac{\vartheta}{2}. \quad (57.8)$$

Это соотношение — чисто классическое. При его выводе были использованы только законы сохранения энергии и импульса, а также связь между энергией и импульсом для света и звука, которая также является классиче-

ской. Переход от энергии к частоте производится уже с помощью квантовых соотношений $\mathscr{E}_{\text{фот}} = \hbar\omega$ и $\mathscr{E}_{\text{зв}} = \hbar\omega_{\text{фон}}$, причем существенно, что в обоих соотношениях постоянная $\hbar$ — одна и та же. В результате при квантовой интерпретации получается такая же формула

$$\omega - \omega' = \pm 2n \frac{v_{\text{зв}}}{c} \omega \sin \frac{\vartheta}{2}, \tag{57.9}$$

как и в классической теории. Однако окончательный результат совершенно не зависит от численного значения постоянной Планка.

§ 58. Энергетические зоны в твердых телах

1. В § 100 т. III было введено понятие об энергетических зонах в кристаллах. Это понятие существенно опирается на квантовые представления, о которых в т. III могли быть сообщены лишь предварительные сведения. Поэтому здесь мы опять вернемся к вопросу об энергетических зонах. Нас будет интересовать только принципиальная качественная сторона вопроса, а не точные количественные результаты, требующие сложных и громоздких вычислений. К тому же для реальных кристаллов при настоящем состоянии теории провести точные вычисления невозможно. Мы вынуждены довольствоваться простейшими моделями и наглядными соображениями. Содержание этого параграфа полезно сопоставить с содержанием § 100 т. III.

Принципиально можно было бы поступить так, как это уже было намечено в т. III, § 100. Возьмем очень большое число тождественных атомов, удаленных друг от друга настолько далеко, что взаимодействие между ними очень мало и практически ни в чем не проявляется. В таком случае каждый из атомов ведет себя как изолированный. Ему свойственны определенные энергетические уровни. Система из N удаленных атомов будет иметь те же уровни энергии, но каждый уровень повторится N раз. Начнем теперь непрерывно сближать атомы. Появится взаимодействие между ними, в результате чего каждый первоначальный энергетический уровень станет как-то непрерывно смещаться. В конце концов из большого числа N атомов образуется кристалл. Проследив за эволюцией отдельных энергетических уровней, можно определить и энергетические уровни образовавшегося кристалла.

Конечно, при большом числе N атомов провести эту программу практически невозможно. Но это можно сделать для случая двух атомов. Полученные результаты можно будет использовать для выяснения вопроса, как качественно будет вести себя и система из большого числа атомов. Более того, для дальнейшего упрощения можно заменить реальный атом мысленным «одномерным атомом», проще всего — гармоническим осциллятором. Это фактически уже было сделано в § 52 при выяснении природы молекулярных сил (см. также т. III, § 137). Повторим

еще раз полученные там результаты в форме, приспособленной для целей настоящего параграфа.

2. Пока осцилляторы раздвинуты достаточно далеко, гамильтониан системы обоих осцилляторов, если сохранять обозначения § 52, представится в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \tag{58.1}$$

где

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\mu}{2}\omega_0^2 x_1^2, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\mu}{2}\omega_0^2 x_2^2. \tag{58.2}$$

Осцилляторы ведут себя независимо друг от друга. Энергия каждого из них квантуется и равна $\hbar\omega_0(n + 1/2)$. Энергия системы в целом равна сумме энергий обоих осцилляторов. Ввиду тождественности осцилляторов одна и та же энергия $\mathscr{E}$ системы может быть представлена двумя способами: либо как $\mathscr{E} = \mathscr{E}_1^{\mathrm{I}} + \mathscr{E}_2^{\mathrm{II}}$, либо как $\mathscr{E} = \mathscr{E}_2^{\mathrm{I}} + \mathscr{E}_1^{\mathrm{II}}$. В первом случае осциллятор 1 имеет энергию $\mathscr{E}_1$, осциллятор II — энергию $\mathscr{E}_2$. Во втором случае полная энергия $\mathscr{E}$ та же, но энергией $\mathscr{E}_1$ обладает осциллятор II, а энергией $\mathscr{E}_2$ — осциллятор I. Это значит, что энергетический уровень $\mathscr{E}$ системы осцилляторов двукратно вырожден. При сближении осцилляторов в гамильтониане системы

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 - \lambda x_1 x_2 \tag{58.3}$$

появляется член $-\lambda x_1 x_2$, учитывающий взаимодействие между ними. Чтобы выяснить влияние этого члена, проще всего ввести нормальные координаты

$$q_1 = (x_1 + x_2)/\sqrt{2}, \quad q_2 = (x_1 - x_2)/\sqrt{2}. \tag{58.4}$$

Тогда гамильтониан системы преобразуется в

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\mu}{2}\omega_1^2 q_1^2\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{\mu}{2}\omega_2^2 q_2^2\right), \tag{58.5}$$

где

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \lambda/\mu, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 + \lambda/\mu. \tag{58.6}$$

Вид гамильтониана (58.5) показывает, что в нормальных координатах q_1 и q_2 система совершает два независимых коллективных колебания с частотами ω_1 и ω_2. Можно сказать и иначе. Введение нормальных координат формально соответствует переходу к описанию движения системы осцилляторов посредством двух квазичастиц, гармонически колеблющихся с частотами ω_1 и ω_2. Движение каждой квазичастицы описывает не движение отдельного осциллятора, а обоих осцилляторов вместе. Общее движение всей системы складывается из наложения движений обеих квазичастиц. Энергия первой квазичастицы представляется выражением $\hbar\omega_1(n_1 + 1/2)$, второй $\hbar\omega_2(n_2 + 1/2)$.

причем оба эти уровня не вырождены. Таким образом, в результате взаимодействия происходит расщепление двукратно вырожденного энергетического уровня на два уровня с частотами ω_1 и ω_2. Общее число уровней остается неизменным.

Все это можно было бы повторить без существенных затруднений для системы какого угодно числа тождественных гармонических осцилляторов. Задача сводится к введению нормальных координат, в которых кинетическая и потенциальная энергии системы одновременно приводятся к суммам квадратов. Такая процедура давно разработана в линейной алгебре и широко применяется, например, в теории малых колебаний колебательных систем со многими степенями свободы. Вся система по-прежнему формально сводится к совокупности независимых квазичастиц (гармонических осцилляторов) с различными собственными частотами. Первоначально вырожденный уровень энергии расщепляется на несколько уровней, причем общее количество уровней при сближении удаленных осцилляторов остается неизменным.

3. Теперь можно вернуться к вопросу, поставленному в начале этого параграфа: что следует ожидать при сближении тождественных бесконечно удаленных атомов, если число их N невообразимо велико? В исходном положении взаимодействия между атомами нет. Поэтому кратность вырождения каждого энергетического уровня системы громадного числа атомов чудовищно велика. Сближение атомов включает взаимодействие между ними, и вырождение снимается. По аналогии с системой осцилляторов следует ожидать, что энергетические уровни системы атомов начинают расщепляться. В конечном положении, когда из атомов образуется кристалл, первоначально вырожденный энергетический уровень расщепляется на громадное число уровней. Вместо одного вырожденного уровня возникает громадное количество их, образующих *полосу* или *энергетическую зону*.

Изложенное наглядно поясняет, как из отдельных уровней изолированных атомов возникает зонная структура энергии кристалла. Все сказанное без существенных изменений может быть распространено и на кристаллы, состоящие не из одинаковых, а из различных атомов (например, NaCl).

4. Взаимодействие атомов при их сближении проявляется прежде всего на *электронах наружных оболочек*, волновые функции которых сильно перекрываются. На внутренних электронах, волновые функции которых перекрываются незначительно, это взаимодействие сказывается гораздо слабее. Поэтому глубоко расположенные атомные уровни переходят в твердом теле в очень узкие полосы, а высоко расположенные уровни порождают значительно более широкие энергетические зоны. Самыми широкими оказываются зоны, соответствующие уровням

валентных электронов. По этой причине при нагревании твердых тел испускаются не линейчатые, а непрерывные оптические спектры. Действительно, испускание линий оптического спектра ввиду их длинноволновости происходит при переходах между энергетическими уровнями крайней зоны, расстояния между которыми невелики, а сами уровни расположены непрерывно. В то же время в рентгеновских трубках с антикатодами из тяжелых металлов при достаточно высоких напряжениях наряду со сплошным излучением возбуждаются тонкие линии характеристического излучения, соответствующие переходам между узкими внутренними энергетическими зонами.

Таким образом, энергетический спектр кристалла состоит из нескольких полос, называемых *энергетическими зонами*, каждая из которых возникает в результате расщепления энергетических уровней отдельных атомов из-за их взаимодействия. В этом процессе расщепления участвуют главным образом валентные электроны, т. е. электроны наружных оболочек атомов. Из-за необычайно большого числа уровней, на которые расщепляются энергетические уровни изолированных атомов, энергия кристалла в пределах каждой зоны фактически меняется непрерывно. Соседние энергетические зоны могут быть разделены промежутками конечной ширины. Энергия кристалла не может принимать значения, лежащие в этих промежутках. Они образуют «щели» в энергетическом спектре кристалла и называются *запрещенными зонами.* Все остальные зоны называются *разрешенными.* Но могут быть и такие случаи, когда соседние зоны вплотную примыкают или перекрываются друг с другом. Крайняя зона, которой соответствуют наивысшие уровни энергии, называется *зоной проводимости.* Более глубоко лежащие зоны, получающиеся из-за расщепления уровней валентных электронов, называются *валентными зонами.*

5. Напомним и расширим теперь то, что было сказано в § 100 г. III относительно механизма прохождения электрического тока через кристалл. Все кристаллы разделяются на *металлы, диэлектрики* и *полупроводники.* Чтобы исключить влияние теплового движения, будем сначала предполагать, что температура кристалла равна абсолютному нулю. По принципу Паули на каждом энергетическом уровне может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. В равновесном состоянии будут заполнены электронами самые низкие энергетические уровни, а все вышележащие уровни окажутся свободными.

В диэлектрике валентная зона целиком заполнена электронами, а лежащая выше зона проводимости, отделенная от нее энергетической щелью значительной ширины, совсем не содержит электронов. Поэтому в электрических полях (слабее пробойного) диэлектрик не проводит электрического тока. В самом

деле, при наложении постоянного внешнего электрического поля к гамильтониану кристалла добавляется малая поправка, соответствующая энергии кристалла во внешнем электрическом поле. Уравнение Шредингера всего кристалла слегка изменяется. Но так как число энергетических уровней зоны остается прежним, это приводит только к незначительному смещению энергетических уровней, что проявляется в *поляризации кристалла*. Существенно, однако, что и после наложения электрического поля зона остается по-прежнему *полностью заполненной электронами*. Никакие изменения состояния валентной зоны происходить не могут, поскольку с квантовой точки зрения все они сводятся к переходам электронов с одних энергетических уровней на другие. А это невозможно, если все уровни в валентной зоне заняты электронами. Электрический ток есть движение электронов, при котором они непрерывно переходят из одного состояния в другое. Следовательно, электроны, пока они находятся в целиком заполненной валентной зоне, *не могут участвовать в создании тока*. Для этого в валентной зоне необходимо создать незаполненные уровни энергии, т. е. перебросить некоторые электроны из валентной зоны в зону проводимости. Электрическое поле слабее пробойного этого сделать не может (если отвлечься от туннельных переходов из валентной зоны в зону проводимости). В более сильных полях возникает *электрический пробой* диэлектриков.

6. В металлах валентная зона заполнена электронами *целиком*, а зона проводимости лишь *частично*. Не имеет значения, существует ли щель между валентной зоной и зоной проводимости. Они могут вплотную примыкать и даже перекрываться между собой. Существенно только, чтобы в зоне проводимости были состояния, *не занятые электронами*. При наложении внешнего электрического поля $\boldsymbol{E}$ квантовые состояния внутри зоны проводимости слегка изменяются, однако состояния, не занятые электронами, в ней остаются. У электронов имеется возможность переходить в такие незанятые состояния. Переход, связанный с движением электрона в направлении поля $\boldsymbol{E}$, т. е. против действующей на него силы, сопровождается увеличением энергии кристалла. Переход, связанный с обратным направлением движения электрона, наоборот, уменьшает эту энергию. Поэтому переходы электронов против поля $\boldsymbol{E}$ более вероятны и будут преобладать над переходами в обратном направлении. Через кристалл потечет электрический ток в направлении поля $\boldsymbol{E}$, в соответствии с соглашением, принятым для определения направления тока.

Переносимые заряды, если бы они не убирались от границ кристалла, создали бы электрическое поле, противоположное по направлению приложенному полю $\boldsymbol{E}$. В результате ток в конце концов прекратился бы. Чтобы этого не было, надо указанные

заряды убирать и тем самым поддерживать приложенное поле $\boldsymbol{E}$. Можно было бы также в кристалле создать вихревое электрическое поле, например, помещением его в переменное магнитное поле. В таком случае равновесие невозможно, и внутри кристалла все время будет циркулировать индукционный электрический ток.

7. В полупроводниках, как и в диэлектриках, валентная зона *полностью заполнена* электронами, а зона проводимости *полностью свободна*. Обе зоны отделены одна от другой щелью конечной ширины. Однако в полупроводниках эта щель значительно у́же, чем в диэлектриках. При абсолютном нуле температуры это обстоятельство не играет роли, так как в этом случае переход электрона из валентной зоны в зону проводимости невозможен (если не учитывать туннельные переходы). Но если температура кристалла отлична от абсолютного пуля, то электрон в валентной зоне может получить от иона кристаллической решетки энергии порядка kT и перейти в зону проводимости. (Именно порядка kT, так как из-за малой концентрации электронов в зоне проводимости они практически подчиняются классической статистике Больцмана.) Такой переход может быть осуществлен и другим способом, например освещением кристалла. Независимо от способа перехода электронов в зону проводимости кристалл приобретает способность проводить электрический ток.

Как и в металлах, в полупроводниках проводимость создается электронами, перешедшими в зону проводимости. Но существует и другой механизм проводимости. Электрон, ушедший из валентной зоны, оставляет в ней незаполненное состояние, называемое *дыркой*. Другой электрон в валентной зоне получает возможность перейти в это незаполненное состояние. При этом в валентной зоне создается новая дырка, в которую может перейти третий электрон, и т. д. Разумеется, при наличии электрического поля $\boldsymbol{E}$ переходы, связанные с движением электронов против $\boldsymbol{E}$, более вероятны, чем переходы, связанные с обратным движением. *Это и создает ток в направлении* $\boldsymbol{E}$. Вместе с движением электрона происходит движение и соответствующей дырки, но в обратном направлении. Явление происходит так, как если бы ток вызывался не движением отрицательных электронов, а противоположно направленным движением положительно заряженных дырок.

Примеси, даже в ничтожных количествах, сильно повышают электрическую проводимость полупроводника. В запрещенной зоне (щели между валентной зоной и зоной проводимости) они создают добавочные энергетические уровни. Допустим, что такие уровни расположены вблизи края зоны проводимости. Тогда создается возможность для перехода электронов с таких уровней в зону проводимости. В результате проводимость полупро-

водника возрастает. Соответствующие примеси называются *донорами*. Они поставляют электроны в зону проводимости и увеличивают проводимость полупроводника. Если же добавочные уровни находятся вблизи края валентной зоны, то электроны из валентной зоны получают возможность переходить на эти уровни. В валентной зоне образуются дырки. Проводимость полупроводника также увеличивается. Она называется *дырочной проводимостью*, а соответствующая примесь — *акцептором*.

8. Проводимость полупроводников сильно увеличивается с повышением температуры. В чистых полупроводниках увеличение интенсивности теплового движения электронов облегчает вероятность перехода их через энергетическую щель из валентной зоны в зону проводимости. При наличии примесей также возрастает вероятность переходов электронов с примесных уровней в зону проводимости или переходов электронов из валентной зоны на те же примесные уровни. Все эти процессы ведут к повышению в полупроводнике концентрации носителей тока: электронов и дырок. С этим и связано увеличение проводимости полупроводников с повышением температуры.

Иначе ведут себя металлы. Концентрация электронов в них почти не зависит от температуры. Проводимость определяется главным образом *длиной свободного пробега* электрона. Длина свободного пробега отчасти ограничивается примесями решетки. Соответствующая часть проводимости не зависит от температуры. В бесконечной идеальной кристаллической решетке, лишенной всяких примесей и дефектов, плоская волна де Бройля, соответствующая движению электрона, распространялась бы *без затухания и рассеяния*. Проводимость такого кристалла была бы *бесконечно велика*. В действительности свободный пробег электрона ограничен размерами кристалла (ср. с § 57, пункт 4), а также тепловыми флуктуациями и дефектами кристаллической решетки. Они возрастают с температурой, уменьшая длину свободного пробега электрона. В результате *проводимость чистых металлов уменьшается с повышением температуры*. (Здесь мы исключили из рассмотрения сверхпроводники.)

§ 59. Зонная структура и волны Блоха

1. Зонную структуру энергетического спектра кристалла можно получить также из уравнения Шредингера для стационарных состояний. Однако точное уравнение Шредингера для кристалла в целом решить и исследовать невозможно из-за громадного числа частиц (электронов и атомных ядер) в кристалле. Это уравнение необходимо предварительно упростить. При таком упрощении считается, что состояние кристалла можно приближенно описать не полной волновой функцией, зависящей от координат всех электронов и атомных ядер, а *одночастичны-*

ми волновыми функциями каждого электрона. Каждая из таких волновых функций зависит уже только от координат *одного* электрона, который находится в силовом поле, создаваемом атомными ядрами и остальными электронами кристалла. Ядра ввиду их массивности считаются при этом неподвижными, а электроны как бы «размазаны» по всему кристаллу. Таким путем многочастичное волновое уравнение Шредингера заменяется одночастичным для каждого электрона.

Необходимо отметить, что потенциальное силовое поле, в котором находится рассматриваемый электрон, не задано, а само зависит от состояний электронов. Такое поле называется *самосогласованным*. Согласование состоит в том, что, с одной стороны, одночастичные волновые функции отдельных электронов формируются самосогласованным полем; с другой стороны, самосогласованное поле само зависит от вида одночастичных волновых функций электронов. Метод самосогласованного поля находит свое оправдание в том, что большинство результатов, к которым он приводит, согласуются с опытом. Это в свою очередь связано не с явным видом самосогласованного поля, а главным образом с его *пространственной периодичностью*, определяемой периодичностью самой кристаллической решетки.

Необходимо заметить также, что волновые функции достаточно ввести не для всех, а только для внешних, т. е. *валентных электронов*, сравнительно слабо связанных с атомами решетки. Остальные электроны можно считать прочно связанными с атомными ядрами. Получается модель решетки из положительно заряженных ионов, которые рассматриваются неподвижными. Пространственно периодическое самосогласованное поле создается такими ионами и плавающими между ними валентными электронами.

2. В такой постановке рассмотрим задачу о виде стационарных одночастичных волновых функций электрона в кристалле и структуре энергетического спектра электрона, предполагая, что внешних силовых полей нет, а сама решетка простирается бесконечно во все стороны. Во избежание математических усложнений ограничимся рассмотрением *одномерного кристалла* (т. е. бесконечной прямолинейной цепочки одинаковых атомов, находящихся на постоянном расстоянии a друг от друга). Уравнение Шредингера для стационарных состояний в этом случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+U(x)\psi=\mathscr{E}\psi, \tag{59.1}$$

или

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\varkappa^2(x)\psi=0, \tag{59.2}$$

где введено обозначение

$$\varkappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(\mathscr{E} - U). \tag{59.3}$$

Это — линейное дифференциальное уравнение второго порядка с периодически меняющимися коэффициентами, поскольку из-за отсутствия внешнего поля $\varkappa^2(x+a) = \varkappa^2(x)$ для любого x. Оно называется *уравнением Хилла* (частный случай *уравнения Матьё*).

Исследуем общий вид решений уравнения Хилла, используя периодичность функции $\varkappa^2(x)$. В силу этой периодичности

$$\frac{d^2\psi(x+a)}{dx^2} + \varkappa^2(x+a)\psi(x+a) = \frac{d^2\psi(x+a)}{dx^2} + \varkappa^2(x)\psi(x+a).$$

Отсюда видно, что если функция $\psi(x)$ есть решение уравнения Хилла, то функция $\psi(x+a)$ будет также решением того же уравнения. Если $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ — какие-либо два произвольных линейно независимых решения уравнения Хилла, то общее решение его может быть представлено в виде

$$\psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x),$$

где c_1 и c_2 — произвольные постоянные.

Докажем теперь, что среди решений уравнения Хилла существует такое решение $\Phi(x)$, что для любого x $\Phi(x+a) = \lambda\Phi(x)$, где λ — постоянная. Если такое решение существует, то его, разумеется, также можно представить в виде

$$\Phi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x).$$

Для упрощения вычислений выберем линейно независимые решения $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ так, чтобы они удовлетворяли условиям

$$\psi_1(0) = 1, \quad \psi_1'(0) = 0;$$
$$\psi_2(0) = 0, \quad \psi_2'(0) = 1.$$

(В этом случае говорят, что функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ образуют *фундаментальную систему решений*.) Тогда при $x = 0$ требования $\Phi(x+a) = \lambda\Phi(x)$ и $\Phi'(x+a) = \lambda\Phi'(x)$ запишутся в виде

$$c_1\psi_1(a) + c_2\psi_2(a) = \lambda c_1,$$
$$c_1\psi_1'(a) + c_2\psi_2'(a) = \lambda c_2,$$

или

$$[\psi_1(a) - \lambda]c_1 + \psi_2(a)c_2 = 0,$$
$$\psi_1'(a)c_1 + [\psi_2'(a) - \lambda]c_2 = 0.$$

Для совместности этих линейных однородных уравнений (относительно c_1 и c_2) необходимо и достаточно, чтобы выполнялось

условие

$$\begin{vmatrix} \psi_1(a) - \lambda & \psi_2(a) \\ \psi_1'(a) & \psi_2'(a) - \lambda \end{vmatrix} = 0, \tag{59.4}$$

или

$$\lambda^2 - [\psi_1(a) + \psi_2'(a)]\lambda + [\psi_1(a)\psi_2'(a) - \psi_1'(a)\psi_2(a)] = 0.$$

Путем дифференцирования с учетом уравнения (59.2) нетрудно убедиться, что

$$\frac{d}{dx}[\psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_1'(x)\psi_2(x)] = 0.$$

Следовательно, функция, стоящая в квадратных скобках, постоянна. Ее значение найдется, если положить $x = 0$. Тогда она обратится в 1. Такое же значение эта функция будет иметь и при $x = a$. Введем, далее, обозначение

$$\psi_1(a) + \psi_2'(a) = 2L.$$

Величина L, разумеется, постоянна, поскольку используется однозначно определенное (фундаментальное) решение уравнения Хилла (59.2). Она называется *постоянной Ляпунова* (1857—1918). Ее значение определяется функцией $\varkappa$, т. е. в конце концов параметром $\mathscr{E}$. Теперь для определения λ получается квадратное уравнение

$$\lambda^2 - 2L\lambda + 1 = 0. \tag{59.5}$$

Из него найдем два значения λ:

$$\lambda_{1,2} = L \pm \sqrt{L^2 - 1}. \tag{59.6}$$

Тем самым определится не одно, а даже *два* решения уравнения (59.2): $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$, обладающие требуемым свойством. (Случай равных корней мы исследовать не будем — он может быть рассмотрен предельным переходом $\lambda_1 \to \lambda_2$.) Решения $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$ линейно независимы, и их удобно выбрать для представления общего решения в виде

$$\psi = c_1\Phi_1(x) + c_2\Phi_2(x). \tag{59.7}$$

Сами решения $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$, конечно, не могут быть найдены, пока функция $\varkappa^2(x)$ (т. е. в конце концов самосогласованное поле U) неизвестна, а параметр $\mathscr{E}$ не фиксирован. Но это не мешает оперировать функциями $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$ для установления общих свойств решений уравнения Хилла (59.2). А интересующие нас свойства таких решений существенно зависят от величины постоянной Ляпунова L.

3. Допустим сначала, что постоянная L по модулю больше единицы: $|L| > 1$. Тогда оба корня λ_1 и λ_2 вещественны и по модулю один больше, а другой меньше единицы. так как $\lambda_1\lambda_2 = 1$. Поэтому из уравнения $\Phi(x + a) = \lambda\Phi(x)$ следует, что при $x \to +\infty$ одна из функций $\Phi_1(x)$ или $\Phi_2(x)$ неограниченно

возрастает, а при $x \to -\infty$ неограниченно возрастает другая. В силу этого при $|L| > 1$ ни одно из решений $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$, а следовательно, и произвольная линейная комбинация их с постоянными коэффициентами (59.7), не может быть волновой функцией электрона в кристалле. Это означает, что в кристалле не существует состояний с энергией $\mathscr{E}$, для которых $|L| > 1$. Такие энергии образуют *запрещенные энергетические зоны.*

Если же $|L| < 1$, то можно положить $L = \cos ka$, где k — постоянная. Тогда

$$\lambda_{1,2} = \cos ka \pm i \sin ka = e^{\pm ika}.$$

Следовательно,

$$\Phi_{1,2}(x + a) = e^{\pm ika} \Phi_{1,2}(x), \tag{59.7a}$$

т. е. при изменении x на a модуль функции $\Phi(x)$ не изменяется. Меняется только ее фаза. Обе функции $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$, а также их произвольная линейная комбинация с постоянными коэффициентами могут быть решениями уравнения Шредингера (59.1). Поэтому возможны только такие значения энергии $\mathscr{E}$, для которых модуль постоянной Ляпунова меньше единицы. Они образуют *разрешенные энергетические зоны кристалла.*

Как и в предыдущем параграфе, мы пришли к *зонной структуре энергетического спектра электрона в кристалле.* В пределах каждой зоны энергия электрона меняется непрерывно. Это, конечно, связано с предположением о *безграничности цепочки.* Если бы цепочка была ограничена, то на ее концах должны были бы выполняться определенные граничные условия, которые бы и превратили непрерывный спектр зоны в ряд более или менее тесно расположенных линий. Для пояснения изложенного полезно рассмотреть модельную задачу 1, приводимую в конце этого параграфа.

4. Волновые функции $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$ могут быть представлены в виде

$$\Phi_{1,2}(x) = e^{\pm ikx} P_{1,2}(x).$$

Очевидно, с одной стороны,

$$\Phi_{1,2}(x + a) = e^{\pm ik(x+a)} P_{1,2}(x + a).$$

С другой стороны, ввиду (59.7а),

$$\Phi_{1,2}(x + a) = e^{\pm ika} \Phi_{1,2}(x) = e^{\pm ik(x+a)} P_{1,2}(x).$$

Следовательно,

$$P_{1,2}(x + a) = P_{1,2}(x), \tag{59.8}$$

т. е. обе функции $P_1(x)$ и $P_2(x)$ периодичны с периодом a.

Если еще учесть временной множитель $e^{-i\omega t}$, то в отсутствие внешних силовых полей возможные полные волновые функции

в кристалле можно представить в виде

$$\Psi_1(x, t) = P_1(x)\, e^{-i(\omega t - kx)},$$
$$\Psi_2(x, t) = P_2(x)\, e^{-i(\omega t + kx)}. \tag{59.9}$$

Эти волны описывают «свободное движение» электрона в кристалле, когда все действующие на него силы ограничены взаимодействиями с ионами кристаллической решетки и остальными электронами, а внешних силовых полей нет. Они называются *волнами Блоха* (р. 1905). В отличие от плоских волн де Бройля, распространяющихся в свободном пространстве, в волнах Блоха величины $P_1(x)$ и $P_2(x)$ не постоянны, а *пространственно модулированы*, т. е. периодически меняются вдоль цепочки с периодом a. Из-за такой пространственной модуляции при свободном распространении Ψ-волн в кристалле величину $\hbar k$ называют *квазиимпульсом электрона*, тогда как при движении электрона в свободном пространстве такая величина есть просто импульс. В трехмерных кристаллах плоская волна Блоха имеет тот же вид, что и (59.9). Только $P(x)$ заменяется на функцию $P(\boldsymbol{r})$, обладающую той же пространственной периодичностью, что и сама решетка, а волновое число k — на волновой вектор $\boldsymbol{k}$, которому соответствует *квазиимпульс* $\hbar\boldsymbol{k}$.

5. Выбором постоянной Ляпунова, а с ней и квазиимпульса $\hbar\boldsymbol{k}$ определяется (с точностью до постоянного множителя) волновая функция Блоха. Следовательно, определяется и энергия электрона $\mathscr{E}$, которая входит в стационарное уравнение Шредингера в качестве постоянного параметра. Таким образом, в пределах каждой зоны допустимые значения энергии электрона могут быть представлены как функции квазиимпульса:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}(p). \tag{59.10}$$

Отсюда получается

$$\omega = \omega(k), \tag{59.11}$$

так как $\mathscr{E} = \hbar\omega$. Оба эти соотношения называются *законами дисперсии* электронных волн или электрона в кристалле. Законами дисперсии описывается взаимодействие рассматриваемого электрона с ионами кристаллической решетки и со всеми остальными электронами (заряд которых «размазан» в пространстве).

В плоской волне Блоха

$$\Psi(x, t) = P(x)\, e^{i(kx - \omega t)} \tag{59.12}$$

волновое число k определено не однозначно. Но причина этого иная, чем в случае акустической волны в кристаллической решетке, где неоднозначность связана с *дискретностью значений, которые может принимать координата* x (см. § 56). В волне же Блоха координата x меняется *непрерывно*. Зато «амплитуда»

волны $P(x)$ является функцией x. Можно всегда изменить постоянную k и функцию $P(x)$ так, чтобы при этом волновая функция (59.12) осталась неизменной. С этой целью достаточно сделать замену

$$k = k' + 2\pi p/a, \quad P'(x) = P(x)\, e^{i2\pi px/a},$$

где p — произвольное целое число. Тогда (59.12) преобразуется в

$$\Psi(x, t) = P'(x)\, e^{i(k'x - \omega t)},$$

т. е. в волну с другой периодически меняющейся амплитудой $P'(x)$ и другим волновым числом k'. От такого преобразования физически ничего не изменится.

Пользуясь указанной неоднозначностью, при рассмотрении движения электрона в какой-либо зоне волновое число k (волновой вектор $\boldsymbol{k}$) можно выбрать так, чтобы его модуль принял *наименьшее значение* из всех возможных. Особый интерес представляет случай, когда $k \ll 2\pi/a$, а «амплитуда» $P(x)$ содержит постоянное слагаемое, значительно превосходящее все остальные слагаемые, быстро меняющиеся в пространстве. (Это, как будет видно из дальнейшего, имеет место при движении электрона, энергия которого находится вблизи одной из границ зоны.) В этом случае функция Ψ станет волной постоянной амплитуды, на которую накладывается мелкая рябь, периодически повторяющаяся на каждом периоде решетки. При рассмотрении усредненного движения электрона от такой ряби можно отвлечься, т. е. оперировать с электронной волной уже постоянной амплитуды, получающейся из $P(x)$ путем пространственного усреднения. Длина такой усредненной волны $\Lambda \equiv 2\pi/k$ предполагается очень большой по сравнению с периодом решетки a. Можно построить пакет таких усредненных волн в узкой области Δk. Тогда скорость *усредненного движения электрона* будет равна *групповой скорости*

$$v = d\mathscr{E}/dp. \tag{59.13}$$

6. Выделим какую-либо разрешенную зону и рассмотрим соотношения вблизи ее границ, за которыми следуют запрещенные зоны. На нижней границе зоны энергия $\mathscr{E}$ минимальна, а на верхней максимальна. Значит, производная $d\mathscr{E}/dp$, а с ней и усредненная скорость электрона на обеих границах зоны, обращается в нуль. Поэтому вблизи границы каждой зоны разложение $\mathscr{E}$ по степеням $p = \hbar k$ может начаться только с квадратичного члена. Если энергию отсчитывать от края зоны, а квазиимпульсы в местах максимума или минимума считать равными нулю, то получится

$$\mathscr{E} = p^2/2m_{\text{эф}}, \tag{59.14}$$

где

$$\frac{1}{m_{\text{эф}}} = \left(\frac{d^2\mathscr{E}}{dp^2}\right)_{p=0}. \qquad (59.15)$$

Величина $m_{\text{эф}}$ называется *эффективной массой электрона*. Она, как правило, не совпадает с настоящей массой электрона m_e. На нижней границе зоны (минимум $\mathscr{E}$) эффективная масса $m_{\text{эф}}$ *положительна*, тогда как на верхней границе (максимум $\mathscr{E}$) она *отрицательна* (рис. 105). В трехмерной кристаллической решетке роль величины $1/m_{\text{эф}}$ играет тензор $\partial^2\mathscr{E}/\partial p_i \partial p_j$, но сущность явлений, связанных с понятием эффективной массы, можно уяснить на одномерной модели, где масса $m_{\text{эф}}$ является скаляром.

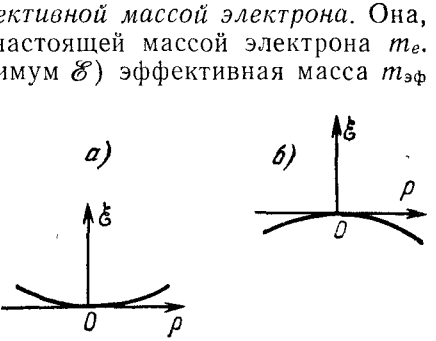


Рис. 105

Связь между энергией электрона и его квазиимпульсом вблизи границы зоны формально имеет такой же вид, что и связь между энергией и импульсом свободной частицы. Это и дает основание в рассматриваемом случае называть величину $m_{\text{эф}}$ эффективной массой, а квазиимпульс $\boldsymbol{p}$ во многих руководствах называют просто импульсом. Специфика усредненного движения электрона в периодической кристаллической решетке вблизи границы зоны заключается, однако, в том, что эффективная масса электрона может быть и положительной, и отрицательной. В силу этого *вблизи нижней границы зоны векторы $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{p}$ направлены одинаково, а вблизи верхней — противоположно*, как это видно из формулы (59.13) и рис. 105.

7. До сих пор предполагалось, что внешнего силового поля нет. Наложим теперь на кристалл слабое постоянное электрическое поле. Оно в принципе несколько сместит энергетические уровни в кристалле. Но так как эти уровни практически непрерывны, то никакого изменения в положении уровней внутри зоны не произойдет. Могут только слегка сместиться границы самой зоны. Но в слабых полях этот эффект совсем не заметен и ни в чем не проявляется. Наложенное электрическое поле может, однако, вызвать изменения в заполнении энергетических уровней электронами. Это может произойти только тогда, когда по крайней мере некоторые энергетические уровни зоны *заполнены не целиком, а частично*. Согласно принципу Паули на одном уровне может находиться не более двух электронов, спины которых направлены противоположно. Если зона заполнена целиком, то электроны могут только обмениваться состояниями, что в силу их тождественности физически ни в чем не проявляется.

ляется. Никакие движения электронов, связанные с их переходами из одного состояния в другое, невозможны. В этом случае при наложении электрического поля в кристалле и не возникнет электрического тока.

В состоянии равновесия при отсутствии внешнего поля в частично заполненной зоне будут заполнены электронами все *наиболее низкие* энергетические уровни. На каждом из них будут находиться два электрона с противоположно направленными спинами. При наложении электрического поля начнутся *переходы* из занятых состояний в свободные и *возникнет электрический ток*. Скорость усредненного движения электрона при этом определяется выражением (59.13). Влияние кристалла на движение электрона уже учтено дисперсионной формулой (59.10). Но на электрон в электрическом поле E действует еще внешняя сила $F = -eE$. Изменение энергии электрона за время dt под действием этой силы будет $d\mathscr{E} = Fv\,dt$. Но в силу (59.10) $d\mathscr{E} = (d\mathscr{E}/dp)\,dp = v\,dp$. Приравнивая оба выражения, получаем $dp = F\,dt$, т. е.

$$dp/dt = F. \tag{59.16}$$

Та же формула получается и в трехмерном случае. Только скаляры p и F следует заменить векторами $\boldsymbol{p}$ и $\boldsymbol{F}$. Получится формула, вполне соответствующая классической. Дифференцирование же соотношения (59.13) по времени дает $\dot{v} = (d^2\mathscr{E}/dp^2)\,(dp/dt)$, или на основании формул (59.15) и (59.16)

$$m_{\text{эф}}\dot{v} = F. \tag{59.17}$$

8. Рассмотрим специально случай, когда электроны заполняют *почти всю зону*. В этом случае ток связан с наличием свободных состояний вблизи верхней границы зоны (рис. 105, *б*), так что эффективная масса электрона отрицательна. Тогда согласно (59.17) ускорение электрона $\dot{v}$ направлено против действующей силы $F = eE$, т. е. по полю E ($e < 0$). Электрон ведет себя как *отрицательно заряженная частица, но с отрицательной массой* $m_{\text{эф}}$. Но в точности *так же будет вести себя и воображаемая частица, у которой масса и заряд положительны*. Какие знаки приписать массе и заряду воображаемой частицы — не имеет значения. Существенно только, чтобы они были одинаковы. Но электрон с положительным зарядом и положительной массой ведет себя в точности так же, как «дырка», введенная в предыдущем параграфе. А так как число электронов, которые принимают участие в электрическом токе, в точности равно числу вакантных мест (дырок) в зоне, то *носителями тока формально могут считаться дырки*. Тем самым становится понятным, почему коэффициент Холла, например, может иметь не только отрицательный знак, но и положительный (см. т. III, § 98).

9. Заметим в заключение, что в идеальной кристаллической решетке с неподвижными ионами плоская волна Блоха распространялась бы *без затухания*. Электрическое сопротивление кристалла в таком случае было бы равно нулю. Тепловые колебания, дефекты и примеси приводят к рассеянию электронных волн, т. е. ограничивают длины свободного пробега электрона, с чем и связано возникновение электрического сопротивления.

ЗАДАЧИ

1. Рассмотреть одномерную прямолинейную бесконечную кристаллическую решетку, моделируя потенциальную энергию $U(x)$ ступенчатой функцией, изображенной на рис. 106. Найти разрешенные и запрещенные зоны для такой цепочки, задав значения a и U, характерные для атомных размеров.

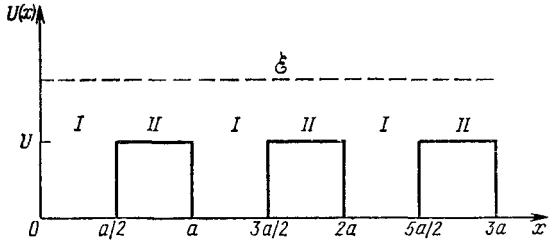


Рис. 106

Решение. На участках I примем потенциальную энергию равной нулю, а на участках II — постоянному значению U. Стационарное уравнение Шредингера с постоянной энергией $\mathscr{E}$ на участках I будет

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \varkappa_1^2\psi = 0, \tag{59.18}$$

а на участках II

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \varkappa_2^2\psi = 0, \tag{59.19}$$

где $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — постоянные:

$$\varkappa_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\mathscr{E}, \quad \varkappa_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(\mathscr{E} - U).$$

Будем сначала предполагать, что $\mathscr{E} > 0$ и $\mathscr{E} - U > 0$. Тогда $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ будут вещественными. Без нарушения общности их можно считать положительными. В интервале $(0, a/2)$ система фундаментальных решений представится функциями

$$\psi_1 = \cos\varkappa_1 x, \quad \psi_2 = \frac{1}{\varkappa_1}\sin\varkappa_1 x.$$

Найдем теперь эти функции в интервале $(a/2, a)$. В этом интервале представим первую функцию в виде

$$\psi_1 = A\cos\varkappa_2(x - a/2) + B\sin\varkappa_2(x - a/2).$$

Неизвестные коэффициенты A и B найдутся из условий непрерывности функции $\psi_1(x)$ и ее производной $\psi_1'(x)$ на границе интервала $x = a/2$. Таким

путем получаем, что в интервале $(a/2, a)$

$$\psi_1(x) = \cos\frac{\varkappa_1 a}{2}\cos\varkappa_2(x - a/2) - \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\sin\frac{\varkappa_1 a}{2}\sin\varkappa_2(x - a/2).$$

Аналогично находим, что в том же интервале

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\varkappa_1}\sin\frac{\varkappa_1 a}{2}\cos\varkappa_2(x - a/2) + \frac{1}{\varkappa_2}\cos\frac{\varkappa_1 a}{2}\sin\varkappa_2(x - a/2).$$

Для постоянной Ляпунова получается

$$L = \frac{1}{2}\left[\psi_1(a) + \psi_2'(a)\right] = \cos\frac{\varkappa_1 a}{2}\cos\frac{\varkappa_2 a}{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} + \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}\right)\sin\frac{\varkappa_1 a}{2}\sin\frac{\varkappa_2 a}{2} \tag{59.20}$$

В случае, когда $\mathscr{E} > 0$, но $\mathscr{E} - U < 0$, изменим обозначения, заменив прежнее $\varkappa_2$ на мнимую величину $i\varkappa_2$, т. е. положим $\varkappa_2^2 = 2m(U - \mathscr{E})/\hbar^2$. Тригонометрические функции от мнимого аргумента следует заменить на гиперболические функции. Тогда формула (59.20) преобразуется:

$$L = \cos\frac{\varkappa_1 a}{2}\operatorname{ch}\frac{\varkappa_2 a}{2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} - \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}\right)\sin\frac{\varkappa_1 a}{2}\operatorname{sh}\frac{\varkappa_2 a}{2}. \tag{59.21}$$

Наконец, когда $\mathscr{E} < 0$ и $\mathscr{E} - U < 0$, надо сделать вторую замену $\varkappa_1 \to i\varkappa_1$ (т. е. положить $\varkappa_1^2 = -2m\mathscr{E}/\hbar^2$). Тогда

$$L = \operatorname{ch}\frac{\varkappa_1 a}{2}\operatorname{ch}\frac{\varkappa_2 a}{2} + \frac{1}{2}\left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} + \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}\right)\operatorname{sh}\frac{\varkappa_1 a}{2}\operatorname{sh}\frac{\varkappa_2 a}{2}. \tag{59.22}$$

Формулы (59.20)—(59.22) имеют довольно сложный вид. Их исследование удобно проводить только графически на примерах. Приведем численный пример, полагая ориентировочно $a = 2\cdot10^{-8}$ см, $U = 5$ эВ. Соответствующая кривая для $L = L(\mathscr{E})$ приведена на рис. 107. На заштрихованных участках величина $|L|$ меньше единицы. Эти участки в нашей модели являются разрешенными зонами. Светлые участки, где $|L| > 1$, соответствуют запрещенным зонам.

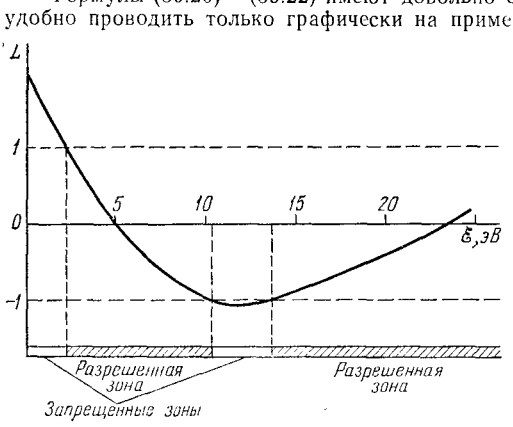


Рис. 107

2. Полюсы батареи соединены кристаллом, зона проводимости которого почти доверху заполнена электронами. В таком случае эффективная масса электрона отрицательна, и он движется через кристалл с ускорением в направлении электрического поля. Туда же будет направлена и средняя скорость электрона, так как до наложения поля средняя скорость была равна нулю. Иными словами, электрон движется через кристалл от анода к катоду. Следовательно, внутри батареи движение электрона происходит от катода к аноду, а ток внутри батареи в соответствии с принятым соглашением течет в противоположном направлении — от анода к катоду. Но такой ток заряжает батарею, а это противоречит закону сохранения энергии. Разрешить этот парадокс.

Р е ш е н и е Все дело в том, что в этом рассуждении не учтено перераспределение электронов по возможным состояниям зоны при наложении электрического поля. На рис. 108 изображен участок дисперсионной кривой для рассматриваемого кристалла. При отсутствии внешнего поля пунктирная горизонтальная прямая AB отсекает от этой кривой верхнюю часть, не заполненную электронами. В заполненных же частях столько же электронов движется направо, сколько и налево. Поэтому ток через кристалл не идет. При наложении электрического поля на электрон начинает действовать сила $F = eE$, направленная противоположно $\boldsymbol{E}$, так как заряд электрона отрицательный. Для конкретности примем, что поле направлено налево, а следовательно, сила направо. В соответствии с (59.16) импульсы электронов справа по абсолютной величине должны увеличиваться а слева уменьшаться. Это значит, что конец B незаполненного участка дисперсионной кривой должен опускаться, переходя в B', а конец A подниматься, переходя в A'. Скорость электронов направлена против $\boldsymbol{p}$, т. е. на нашем рисунке в левой половине направо, а в правой налево. Но в левой половине электронов больше, чем в правой. Поэтому через кристалл поток электронов будет идти слева направо, т. е. в направлении действующей силы $\boldsymbol{F}$ (или против поля $\boldsymbol{E}$) Такой ток будет разряжать, а не заряжать батарею.

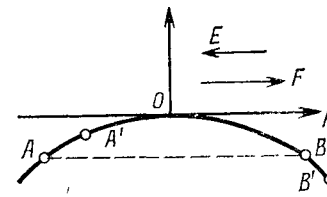


Рис. 108

Аналогичное рассуждение можно провести и в том случае, когда электронами заполнена небольшая нижняя часть зоны проводимости.

§ 60. Сверхтекучесть. Опытные факты

1. Кристаллизация (затвердевание) вещества происходит под действием сил притяжения между атомами (молекулами). Ей препятствует беспорядочное движение этих частиц. С классической точки зрения это движение только тепловое и полностью прекращается при абсолютном нуле температур. Поэтому с этой точки зрения при приближении к абсолютному нулю всякое вещество в конце концов должно перейти в твердое состояние. Не совсем так обстоит дело с точки зрения квантовой механики. Помимо теплового движения атомы совершают *нулевые колебания*, не прекращающиеся и при температуре абсолютного нуля. Их частота ω (а с ней и нулевая энергия $\hbar\omega/2$) тем больше, чем меньше масса атома ($\omega \sim 1/\sqrt{m}$). Если силы притяжения между атомами недостаточны, чтобы противостоять нулевым колебаниям, то даже при температуре абсолютного нуля тело не перейдет в твердое состояние, а останется жидким, если только давление не очень велико. Именно так обстоит дело с гелием. Причина этого двоякая. Во-первых, из всех инертных газов массы атомов гелия минимальны. Во-вторых, инертные газы имеют замкнутые (застроенные) наружные оболочки, характеризующиеся сферической симметрией. Такова и единственная K-оболочка атома гелия, состоящая всего из двух электронов. Из-за этого силы притяжения между атомами Не относительно слабы, а плотность жидкого гелия мала (при температуре

2,20 К и давлении насыщенных паров она равна около 0,146 г/см^3). Поэтому при нормальном давлении гелий остается жидким и при температуре абсолютного нуля. В этом прежде всего проявляются *квантовые свойства* жидкого гелия, благодаря чему его называют *квантовой жидкостью*. Из всех известных веществ свойством оставаться жидким вплоть до температуры абсолютного нуля обладает только гелий. Но гелий можно получить и в твердом состоянии. Для этого надо повысить внешнее давление до 25,3 атм или выше. Повышение давления как бы эквивалентно усилению сил притяжения между атомами гелия.

Существуют два стабильных изотопа гелия — $^4_2$He и $^3_2$He. В воздухе содержится 0,0005 % He по объему. Природный гелий состоит почти исключительно из $^4_2$He и содержит только ничтожную часть $^3_2$He. Например, в смеси с $^4_2$He, полученной из воздуха, компонент $^3_2$He составляет всего 10^{-7} % общей массы газа. Детальное изучение свойств $^3_2$He стало возможным лишь после получения его в макроскопических количествах искусственными способами. Образуется $^3_2$He в результате β-распада трития:

$$^3_1\mathrm{H} \rightarrow {}^3_2\mathrm{He} + \mathrm{e}^-.$$

Сам же тритий $^3_1$H получают с помощью другой ядерной реакции:

$$^6_3\mathrm{Li} + {}^1_0\mathrm{n} \rightarrow {}^3_1\mathrm{H} + {}^4_2\mathrm{He},$$

происходящей при бомбардировке ядер $^6_3$Li нейтронами. Существуют и другие ядерные реакции, в которых выделяется $^3_2$He.

2. Ожижение природного гелия было произведено в 1908 г. Камерлинг-Оннесом (1853—1926) в Лейденской лаборатории. Только после этого открылась возможность исследования свойств веществ вблизи абсолютного нуля температур. Критическая температура $^4_2$He составляет $T_к = 5{,}25$ К, так что в жидком состоянии он может существовать только ниже этой температуры. Под давлением в 1 атм $^4_2$He кипит при температуре 4,21 К. Еще более низкую критическую температуру (3,35 К) имеет более легкий изотоп $^3_2$He. Под давлением в 1 атм жидкий $^3_2$He кипит при температуре 3,195 К. Естественный гелий был получен в твердом состоянии в 1926 г. Кеезомом (1876—1956), сменившим Камерлинг-Оннеса (после его смерти) на посту директора Лейденской лаборатории. Для получения твердого гелия при абсолютном нуле температур требуется давление не менее 25,3 атм, а при 60 К — порядка 10 000 атм. Твердый гелий — совершенно прозрачное и бесцветное вещество. В дальнейшем, где говорится о свойствах жидкого гелия, имеется в виду тяжелый изотоп $^4_2$He.

Только в следующем параграфе затрагиваются свойства легкого изотопа $^3_2$He. Диаграмма состояния $^4_2$He приведена на рис. 109.

При понижении температуры жидкий гелий претерпевает обратимое фазовое превращение второго рода, т. е. такое превращение, при котором не происходит выделения или поглощения

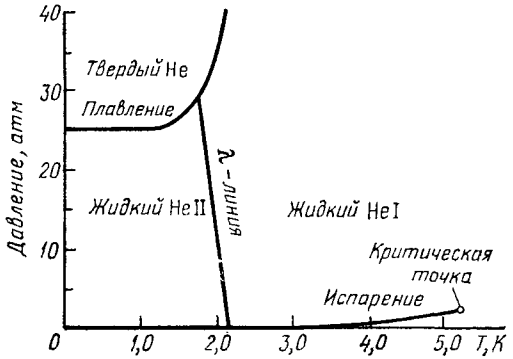


Рис 109

тепла, а удельный объем жидкости остается неизменным (см. т. II, § 120). Температура перехода T_λ понижается с повышением давления по линейному закону от максимального значения 2,17 К при давлении насыщенных паров гелия (37,80 мм рт. ст.) до минимального значения 1,77 К при давлении 30 атм. На диаграмме состояния (T, p) точки, в которых совершается указанный фазовый переход, располагаются вдоль прямой, называемой *λ-линией*. Жидкость, температура которой (при одном и том же давлении) выше T_λ, называется *гелием-I*, а жидкость, температура которой ниже T_λ — *гелием-II*. Фазовый переход проявляется, во-первых, в *скачке теплоемкости* при температуре T_λ. По обе стороны от этой температуры теплоемкость гелия обращается в бесконечность по логарифмическому закону $C = \text{const} \cdot \ln \frac{1}{|T - T_\lambda|}$, но с различными коэффициентами пропорциональности (рис. 110). Кривая теплоемкости напоминает греческую букву λ. Отсюда и произошли названия *λ-точка* и *λ-линия*. Во-вторых, при переходе He I $\rightleftarrows$ He II скачкообразно меняется *температурный коэффициент расширения*, который для He II оказывается даже отрицательным.

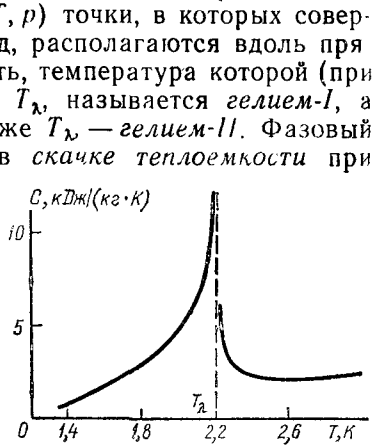


Рис. 110

Гелий-I ведет себя как обычная жидкость и обладает конечными значениями вязкости и теплопроводности. Гелий же II обладает рядом специфических свойств, совершенно непонятных с классической точки зрения и истолкованных только на основе квантовых представлений. В этом состоит вторая причина, почему его называют *квантовой жидкостью* (первая — уже упомянутое выше свойство гелия оставаться жидким при абсолютном нуле). Эти свойства являются проявлением одного — *сверхтекучести* гелия-II, открытой П. Л. Капицей (1894—1984) в 1937 г. Исследования течения жидкого гелия-II через узкие каналы и щели, производившиеся до Капицы, приводили к несогласованным результатам в отношении вязкости He II. Капица показал, что причина несогласованности состояла в том, что каналы и щели были *слишком широки*. Если оценить числа Рейнольдса, пользуясь полученными значениями вязкости He II, то они оказываются *очень большими*. При таких больших числах Рейнольдса течение He II было бы *турбулентным*, тогда как его считали ламинарным. Капица добился ламинарности, исследуя течение гелия-II через очень узкие капилляры (диаметром около 10^{-5} см и меньше) и щели. Оказалось, что при этих условиях жидкий гелий-II протекает через капилляры, *не испытывая сил вязкости*. Это явление исчезновения вязкости и было названо *сверхтекучестью*. С другой стороны, как показали измерения Кеезома и Мак Вуда в 1938 г., вязкость He II, измеренная по методу затухания крутильных колебаний диска, погруженного в He II, оказалась конечной и вблизи λ-точки мало отличной от вязкости He I.

3. Ниже описываются некоторые явления, наблюдающиеся в He II. Однако для сокращения изложения мы сразу же даем и их толкование, основанное на так называемой *двухжидкостной модели* He II, предложенной в 1938 г. Л. Тиссой (р. 1907), а затем обоснованной и усовершенствованной Л. Д. Ландау (1908—1968) в 1941 г.

В основе этой модели лежит предположение, что He II состоит из двух компонентов: нормального (n) и сверхтекучего (s), каждый из которых характеризуется своей плотностью (так что полная плотность жидкости равна $\rho = \rho_n + \rho_s$) и своими гидродинамическими скоростями $\boldsymbol{v}_n$ и $\boldsymbol{v}_s$. Полная плотность потока импульса жидкости равна $\boldsymbol{j} = \rho_n \boldsymbol{v}_n + \rho_s \boldsymbol{v}_s$. Плотность ρ_n нормального компонента стремится к нулю при $T \to 0$, когда гелий становится полностью сверхтекучим, а плотность ρ_s сверхтекучего компонента обращается в нуль при $T > T_\lambda$, когда весь гелий превращается в He I.

Впрочем, двухжидкостная модель является не более как только *способом выражения*, удобным для описания явлений, происходящих в He II. Как и всякое описание квантовых явлений в классических терминах, двухжидкостная модель при бук-

вальном ее понимании *не является адекватной*. Нельзя сказать, что гелий-II состоит из нормальных и сверхтекучих атомов. Разделить его на такие атомы невозможно уже потому, что атомы гелия совершенно тождественны. При перестановке местами «нормального» и «сверхтекучего» атомов, если бы гелий-II состоял из таковых, его состояние осталось бы в точности таким же, каким оно было до перестановки. В § 61 (пункт 4) будет приведена другая аргументация, почему о реальном различении He II на нормальный и сверхтекучий компоненты и их фактическом отделении друг от друга не может быть речи. Кроме того, в покоящемся He II различие между нормальным и сверхтекучим компонентами не обнаруживается. Точнее, надо было бы говорить не о существовании двух компонентов в He II, а *об одновременном сосуществовании двух движений — нормального и сверхтекучего*. Плотности ρ_n и ρ_s играют при этом просто роль *коэффициентов*, показывающих вклад каждого из этих движений в тот или иной эффект. При использовании двухжидкостной модели надо всегда иметь в виду сделанную оговорку.

Нормальное движение обладает всеми свойствами вязкого течения жидкости, тогда как сверхтекучее движение приводит к явлению сверхтекучести. Двухжидкостная модель предполагает также, что сверхтекучее движение в гелии-II не только не сопровождается вязкостью, но и *не принимает участия в переносе тепла*.

4. С изложенной точки зрения понятно исчезновение вязкости He II при течении через очень узкие капилляры. Нормальное (вязкое) течение He II через узкий капилляр просто не происходит. Совершается только сверхтекучее течение, лишенное вязкости. Эффект выражен тем лучше, чем у́же капилляр, так как в широких капиллярах течение становится турбулентным.

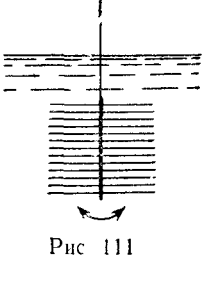


Рис 111

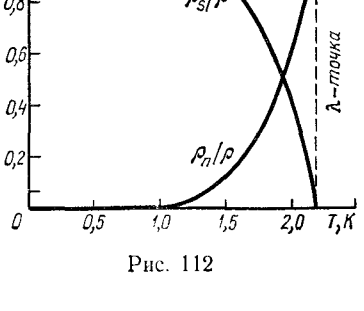


Рис. 112

Прямой опыт Э. Л. Андроникашвили (р. 1910) в 1946 г. подтвердил справедливость двухжидкостной модели. Схема этого опыта представлена на рис. 111. Стопка очень тонких дисков

из алюминиевой фольги (толщина 0,0015 см), расположенных на одной оси на равных расстояниях друг от друга (0,021 см), подвешивалась на упругой нити и совершала крутильные колебания в He II. При колебаниях дисков увлекался только нормальный компонент He II, тогда как сверхтекучий не оказывал никакого влияния на эти колебания. При $T > T_\lambda$ в колебаниях принимала участие вся жидкость. При переходе через λ-точку период колебаний резко уменьшался, что объясняется появлением в He II сверхтекучего компонента. Уменьшение периода колебаний непрерывно продолжалось и при дальнейшем понижении температуры. Измеряя периоды колебаний, можно было определить относительные содержания ρ_n/ρ и ρ_s/ρ нормального и сверхтекучего компонентов при различных температурах.

Результаты графически представлены на рис. 112. Из него видно, что при абсолютном нуле содержится только сверхтекучий компонент. При повышении температуры его содержание уменьшается. Температура, при которой ρ_s/ρ обращается в нуль, и представляет собой точку перехода гелия-II в гелий-I. Таким образом, фазовый переход в жидком гелии связан с исчезновением (или появлением) сверхтекучей части жидкости. Это исчезновение (или появление) происходит постепенно, т. е. в λ-точке ρ_n/ρ принимает предельное значение $\rho_n/\rho = 1$ *непрерывным образом, без скачка.* Поэтому-то переход и является фазовым переходом второго рода.

С изложенной точки зрения понятно, почему при вытекании He II из сосуда через узкий капилляр или щель он не обнаруживает *вязкости. Это связано с тем, что из сосуда вытекает* сверхтекучая часть жидкости, не обнаруживающая трения, а нормальная часть задерживается в сосуде, протекая через капилляр несравненно медленнее, со скоростью, свойственной ее вязкости и толщине капилляра. Диск же, совершающий крутильные колебания в He II, тормозится трением о нормальную часть жидкости. Благодаря этому и получается конечное значение вязкости. Таким образом, в опытах с протеканием по капилляру обнаруживается наличие сверхтекучей части He II, а в опытах с колебаниями диска — нормальной.

5. Обратимся теперь к рассмотрению некоторых явлений, наблюдающихся в He II.

Пусть два сосуда, наполненные He II, соединены друг с другом узким капилляром. Практически роль капилляра может выполнять трубка, плотно забитая мелким порошком (например, наждачным). Между частицами порошка образуются извилистые каналы различной толщины (~ 100 нм), по которым и может течь сверхтекучая часть гелия. Если первоначально температуры He II в сосудах были одинаковы, а уровни жидкости различны, то начнется перетекание сверхтекучей части гелия из одного сосуда в другой. Оказывается, что при этом температура

He II будет повышаться в сосуде, из которого гелий вытекает, и понижаться в сосуде, куда он втекает. Это явление называется *механотермическим* или *механокалорическим эффектом.* Оно объясняется тем, что сверхтекучая часть He II, с помощью которой только и осуществляется перетекание, не переносит никакого тепла. Поэтому внутренняя энергия в сосуде, откуда вытекает He II, не изменяется, а общее количество жидкости в нем уменьшается. На единицу массы приходится все бóльшая и бóльшая внутренняя энергия, что и приводит к повышению температуры. Напротив, из-за втекания сверхтекучей части во второй сосуд удельная внутренняя энергия He II в нем уменьшается, а поэтому температура понижается.

6. Существует обратный эффект, называемый *термомеханическим.* Допустим опять, что два сосуда с He II сообщаются между собой узким капилляром. Пусть теперь в начальный момент температуры и уровни жидкости в обоих сосудах одинаковы. Нагреем один из сосудов. Тогда в нем содержание сверхтекучего компонента уменьшится, а нормального увеличится. Термодинамическое равновесие нарушится. Механическое равновесие будет быстро восстанавливаться путем перетекания сверхтекучего компонента из более холодного в более теплый сосуд. Такой процесс из-за механотермического эффекта будет только увеличивать разность температур в обоих сосудах. Нормальный компонент практически не участвует в перетекании. Выравнивание температур происходит несравненно более медленно, чем установление механического равновесия. В результате, пока температуры не выравняются, уровень гелия в менее нагретом сосуде окажется ниже, чем в более нагретом. Таким образом, при наличии в He II градиента температуры возникает течение сверхтекучей части в направлении против этого градиента. Это и есть термомеханический эффект.

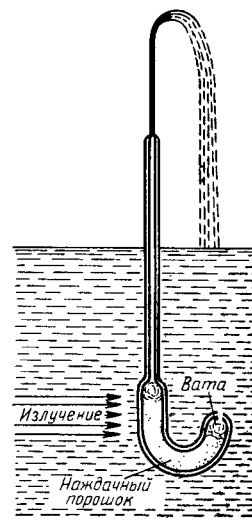


Рис. 113

Яркой демонстрацией термомеханического эффекта может служить так называемое *фонтанирование гелия*, впервые наблюдавшееся в 1938 г. Алленом (р. 1908) и Джонсом. Один конец широкой трубки (рис. 113), плотно заполненной наждачным порошком, погружался в гелиевую ванну, а к другому был приделан вертикальный капилляр. При освещении наждачного порошка (достаточно было света от карманного фонарика) он нагревался, и сверхтекучий поток устремлялся из ванны в трубку с такой скоростью,

что из капилляра била струя He II, достигавшая высоты 30—40 см.

7. На поверхности тел, погруженных в жидкий гелий, образуются тонкие пленки, толщина которых при давлении насыщенных паров составляет около 30 нм, или 100 атомных слоев. Образование аналогичных пленок происходит и в случае других жидкостей (например, керосина). Но из-за отсутствия вязкости He II его сверхтекучая часть течет внутри пленки, как по узкому каналу, — явление, наблюдавшееся Камерлинг-Оннесом еще в 1922 г. Благодаря этому пустая пробирка, опущенная в ванну с He II, начинает наполняться жидкостью, даже если ее верхний

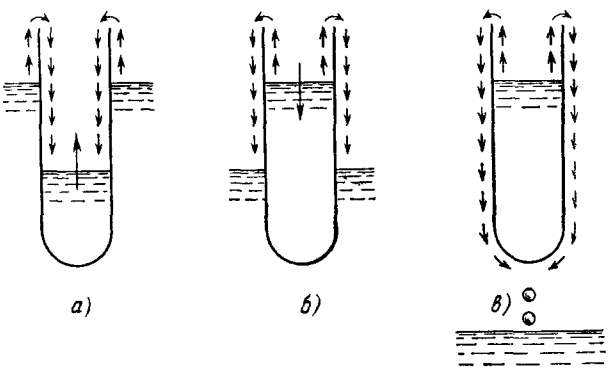


Рис. 114

конец расположен выше уровня He II (рис. 114, *а*). Наполнение продолжается до тех пор, пока уровни жидкости в пробирке и в ванне не сравняются. Если после этого пробирку приподнять, то она опустошается (рис. 114, *б*). Опустошение продолжается и в том случае, когда пробирка приподнята над уровнем жидкости в ванне целиком. В последнем случае образуются капли, падающие в ванну с наружной поверхности дна пробирки (рис. 114, *в*). В этих опытах пленка He II работает как сифон, причем движущую силу для сверхтекучей части создает главным образом разность гравитационных потенциалов между концами пленки. Типичное значение для скорости сверхтекучей части He II составляет около 20 см/с. Нормальная часть жидкости, из-за своей вязкости, остается в пленке практически неподвижной.

8. Уже в ранних исследованиях (1935 г.) В. Кеезом и его дочь А. Кеезом обнаружили, что переход He I в He II сопровождается *резким возрастанием теплопроводности* (примерно в 10^6 раз). Теплопроводность He II в сотни раз больше, чем у лучших металлических проводников тепла. Кроме того, оказа-

лось, что поток тепла в He II не пропорционален градиенту температуры, так что невозможно говорить о «коэффициенте теплопроводности» He II в обычном смысле слова. Как доказал П. Л. Капица, аномалии в передаче тепла в He II являются следствием его сверхтекучести. Теплопередача в He II носит *конвективный* характер. Действительно, допустим, что He II как целое покоится и что между двумя точками его возникла разность температур. Тогда из-за термомеханического эффекта сверхтекучая часть He II начнет двигаться в сторону более высокой температуры. Возникнет и обратное движение нормальной части He II, так как полный импульс жидкости должен оставаться равным нулю. Сверхтекучая и нормальная части движутся «одна сквозь другую», не испытывая трения. Сверхтекучая часть не переносит тепла. Все тепло связано с движением нормальной части. Таким движением и объясняется аномально высокая теплопередача в He II.

Из-за аномально высокой теплопередачи фактически невозможно создать в толще He II температурный градиент. С этим связано *внезапное прекращение кипения* при охлаждении жидкого гелия. Выше температуры λ-точки He I при откачке ведет себя как всякая обыкновенная жидкость и бурно кипит. При переходе же через λ-точку кипение внезапно прекращается. В обыкновенной жидкости пузырьки, необходимые для парообразования внутри жидкости, образуются, когда локальная температура внутри жидкости существенно выше температуры свободной поверхности. Если бы в He II возникла подобная разность температур, то она исчезла бы столь быстро, что пузырьки не могли бы образоваться. Таким образом, в He II парообразование происходит только на *свободной поверхности*, а не внутри жидкости, с чем и связана невозможность кипения.

9. Наличие сосуществующих сверхтекучего и нормального потоков в He II экспериментально наблюдал П. Л. Капица. В одном из его опытов (1941 г.), схематически показанном на рис. 115, небольшая стеклянная бульбочка (выполненная в виде миниатюрного сосуда Дьюара) оканчивалась в нижней части изогнутой стеклянной трубочкой (длиной 6 мм и внутренним диаметром 0,5 мм). Внутри бульбочки помещались константановый нагреватель W и бронзовый термометр T. Бульбочка погружалась в сосуд Дьюара с He II. Перед концом трубочки на коромысле, подвешенном на тонкой кварцевой нити, помещалось легкое крылышко, уравновешенное зеркальцем. Поворот коромысла можно было наблюдать по отклонению светового

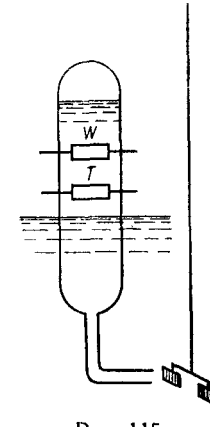


Рис. 115

луча, отраженного от зеркальца. При включении нагревателя коромысло поворачивалось, а крылышко удалялось от конца трубочки. При этом, однако, уровень жидкости в бульбочке не изменялся. Явление объясняется тем, что при включении нагревателя сверхтекучая часть He II втекала внутрь трубочки, двигаясь в сторону повышения температуры. В противоположном направлении из трубочки устремлялся поток нормальной части жидкости. Происходило течение сверхтекучей и нормальной частей друг через друга, так что жидкость в целом представлялась неподвижной. Нормальный поток, обладая вязкостью, оказывал давление на крылышко и вызывал его отклонение. Сверхтекучий же поток в силу парадокса Даламбера (см. т. I, § 100) на крылышко не действовал. Таким образом, наблюдалось своеобразное явление: на покоящееся тело, погруженное в He II, действовала сила, в то время как сам He II представлялся *неподвижным*.

10. Тисса на основе двухжидкостной модели предсказал существование в He II так называемого *второго звука*. Его теория была подробно разработана Ландау, а экспериментально явление впервые наблюдалось в 1946 г. В. П. Пешковым (1913—1980). В обычной жидкости звук представляет собой волны распространяющихся колебаний плотности. Такие волны могут распространяться и в He II. Они называются *первым звуком*. Скорость первого звука в He II при $T=0$ составляет около 239 м/с, а с повышением температуры несколько уменьшается. В волне первого звука сверхтекучая и нормальная части в каждый момент времени смещаются в одну сторону, т. е. движутся в одинаковых фазах. Однако если в He II создать разность температур, то она начнет выравниваться не обычным механизмом теплопроводности, а быстрой конвекцией, при которой сверхтекучая и нормальная части движутся противоположно. Если в He II возбудить колебание температуры, то из-за движения сверхтекучей и нормальной частей в противоположных направлениях полная плотность He II останется неизменной, а полный поток импульса $\boldsymbol{j}=\rho_s\boldsymbol{v}_s+\rho_n\boldsymbol{v}_n$ будет равен нулю. Сверхтекучая и нормальная части колеблются *в противоположных фазах*. Однако нормальная часть несет тепло, а сверхтекучая не несет. Поэтому в рассматриваемом случае получается *температурная волна*, в которой меняется не плотность, а температура. Это и есть второй звук.

Скорость второго звука в He II сильно зависит от температуры. При $T=0$ она составляет около 139 м/с, а при $T=T_\lambda$ обращается в нуль. По теории Ландау при $T=0$ скорость второго звука, в согласии с опытом, в $\sqrt{3}$ раз меньше скорости первого звука.

ЗАДАЧА

Показать, что тепло, потребное для нагревания гелия от t до $t+dt$, стремится к нулю при $dt \to 0$ даже тогда, когда в рассматриваемом температурном интервале находится λ-точка, в которой теплоемкость гелия обращается в бесконечность.

§ 61. Понятие о теории сверхтекучести

1. Двухжидкостная модель He II, конечно, только *описывает*, но отнюдь *не объясняет* явление сверхтекучести. Природа этого явления в основном была понята, а двухжидкостная модель обоснована Л. Д. Ландау в 1941 г. Ниже дается качественное представление о теории Ландау. Прежде всего в этой теории принимается, что жидкий гелий-II при температуре абсолютного нуля находится *в основном*, т. е. наинизшем (невозбужденном), квантовом состоянии. При движении тела в He II оно совсем не испытывает трения, если при этом жидкость остается в основном состоянии. Для возникновения трения необходимо, чтобы He II при движении тела переходил *в возбужденные* состояния. А так как между атомами жидкого гелия существует сильное взаимодействие, то возбужденные состояния должны быть *коллективными* (т. е. относиться ко всему гелию), а не возбуждениями изолированных атомов. Такие возбуждения носят квантовый характер. Кванты возбуждения в He II называются *элементарными возбуждениями* и характеризуются определенными значениями импульса и энергии, т. е. ведут себя как квазичастицы. Коллективный характер элементарных возмущений — существенный пункт в теории Ландау.

Теория прежде всего должна определить *закон дисперсии* или энергетический спектр элементарных возбуждений, т. е. зависимость энергии $\mathscr{E}$ от импульса $\boldsymbol{p}$ или, точнее, от модуля p импульса, поскольку жидкий гелий — изотропная среда. Эта часть задачи была решена Ландау *постулативно* с использованием эмпирических данных. Окончательная кривая $\mathscr{E} = \mathscr{E}(p)$, принятая Ландау (1947 г.), изображена на рис. 116. На начальном участке кривой $\mathscr{E}$ растет линейно с импульсом: $\mathscr{E} = c_{\text{зв}} p$, совершенно так же, как в случае возбуждения звуковых волн в кристаллической решетке. На этом участке в He II возбуждаются *фононы*, а постоянная $c_{\text{зв}}$ является фазовой скоростью звука в He II. Такой фононный спектр элементарных возбуждений предопределяет температурную зависимость теплоемкости He II вблизи абсолютного нуля: как

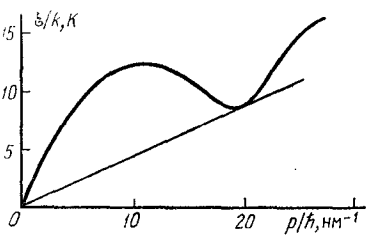


Рис. 116

и в случае твердых тел, теплоемкость пропорциональна кубу температуры T.

При возрастании p кривая $\mathscr{E} = \mathscr{E}(p)$ загибается вниз, а в точке p_0 проходит через минимум. В окрестности самого минимума энергия может быть аппроксимирована формулой

$$\mathscr{E} = \Delta + (p - p_0)^2/2m^*, \tag{61.1}$$

причем постоянная m^* играет роль *эффективной массы*. Элементарные возбуждения, соответствующие этой части кривой, были названы *ротонами*.

Следует подчеркнуть, что в законе дисперсии $\mathscr{E} = \mathscr{E}(p)$ всюду имеется в виду *истинный импульс*, а не квазиимпульс, как это было в случае кристаллической решетки. Причина этого в том, что жидкий гелий — *изотропная среда*, не обладающая кристаллической структурой.

Позднее кривая $\mathscr{E} = \mathscr{E}(p)$, постулированная Ландау, была подтверждена экспериментально. Исследовалось рассеяние пучка монохроматических нейтронов в He II. Этот процесс можно рассматривать как столкновение нейтронов с квазичастицами в He II, при котором соблюдаются законы сохранения энергии и импульса. Зная начальную энергию и направление падающих нейтронов и измеряя энергию рассеянных нейтронов при различных углах рассеяния (относительно исходного направления нейтронов), можно было рассчитать энергию и импульс квазичастиц, т. е. определить весь энергетический спектр элементарных возбуждений. Экспериментальная кривая $\mathscr{E} = \mathscr{E}(p)$, полученная таким образом, воспроизведена на рис. 117. Численные значения постоянных (экстраполированные к нулевому давлению при плотности $\rho = 0{,}145$ г/см^3), полученные таким путем, а также из термодинамических данных, оказались равными

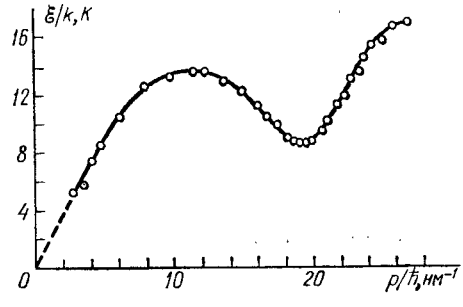


Рис. 117

$$\begin{aligned} c_{зв} &= 2{,}4 \cdot 10^4 \text{ см/с}, & \Delta/k &= 8{,}7 \text{ K}, \\ p_0/\hbar &= 1{,}9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}, & m^* &= 0{,}16 m_{\text{He}}. \end{aligned} \tag{61.2}$$

2. Несмотря на экспериментальное подтверждение, постулативный характер энергетического спектра в теории Ландау оставляет чувство неудовлетворенности. Однако установление такого спектра расчетным путем совершенно безнадежно для жидкости с сильным взаимодействием между ее частицами, какой является He II. Позднее (1946 г.) Н. Н. Боголюбов (р. 1908)

решил такую задачу для газа *слабо взаимодействующих* бозе-частиц (оказалось необходимым предположить, что силы отталкивания между такими частицами преобладают над силами притяжения). Спектр элементарных возбуждений при малых p оказался фононного типа, как и постулировал Ландау.

Нет никакой возможности излагать здесь теорию Боголюбова. Можно только отметить, что (как и во всех теориях сверхтекучести) необходимо принять, что газ состоит *из бозе-, а не из ферми-частиц*. В случае бозе-частиц имеет место конденсация Бозе — Эйнштейна (что в случае ферми-частиц невозможно из-за принципа Паули). Сущность этого явления (см. т. II, § 82) состоит в том, что, начиная с некоторой температуры T_0, называемой *температурой вырождения*, частицы бозе-газа начинают накапливаться на нижнем энергетическом уровне, а при температуре абсолютного нуля на этом уровне оказываются все частицы. Бозе-частицы, скопившиеся на нижнем энергетическом уровне, образуют так называемый *конденсат*. Боголюбову удалось показать, что при определенных допущениях о силах взаимодействия между частицами образование конденсата в слабо неидеальном газе бозе-частиц можно рассматривать как фазовый переход второго рода, а движение конденсата обладает свойством сверхтекучести. Аналогия этого явления с наблюдаемой сверхтекучестью жидкого He II проявляется в том, что вычисленная температура вырождения бозе-газа оказалась равной $T_0 = 3{,}14$ K, что весьма близко к значению $T_\lambda = 2{,}17$ K — температуре фазового превращения He I в He II. Однако результаты Боголюбова относятся к *газу* со слабо взаимодействующими частицами, *а не к жидкому* He II, где взаимодействие велико. Заманчивой является перспектива построить на тех же основах теорию сверхтекучести и для жидкости, но до настоящего времени это сделать не удалось.

3. Покажем теперь, что при энергетическом спектре элементарных возбуждений, постулированном Ландау, жидкость должна обладать свойством сверхтекучести. Рассмотрим сначала He II при температуре абсолютного нуля, когда никаких возбуждений в нем нет. Пусть жидкость течет в капилляре с постоянной скоростью $\boldsymbol{v}$. Определим, при каких скоростях $\boldsymbol{v}$ не могут появляться элементарные возбуждения и, следовательно, гелий не будет испытывать трения, а при каких скоростях элементарные возбуждения появятся и возникнет трение жидкости о стенки капилляра. Для наших целей удобно перейти в систему отсчета, в которой жидкость покоится, а капилляр движется со скоростью $-\boldsymbol{v}$. Целесообразность этого обусловлена тем, что закон дисперсии (рис. 117) относится именно к системе отсчета, в которой *жидкость неподвижна*.

Допустим теперь, что в жидкости появилось элементарное возбуждение — квазичастица с энергией $\mathcal{E}$ и импульсом $\boldsymbol{p}$.

Из-за отдачи скорость капилляра изменится и станет равной $-\boldsymbol{v}_1$. На основании закона сохранения энергии можно написать

$$\mathscr{E} + (M/2)\,\boldsymbol{v}_1^2 - (M/2)\,\boldsymbol{v}^2 = 0,$$

где M — масса капилляра. Так как она велика, то изменение скорости капилляра незначительно, в силу чего сумму $\boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}_1$ можно заменить на $2\boldsymbol{v}$. Это дает

$$\mathscr{E} = (M/2)\,(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_1)\,(\boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}_1) = M\boldsymbol{v}\,(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_1).$$

В силу закона сохранения импульса

$$\boldsymbol{p} + M\boldsymbol{v}_1 = M\boldsymbol{v},$$

так что окончательно

$$\mathscr{E} = \boldsymbol{p}\boldsymbol{v}. \tag{61.3}$$

Отсюда во всяком случае следует, что $\mathscr{E} \leqslant pv$, т. е. $v \geqslant \mathscr{E}/p$. Таким образом, для появления элементарного возбуждения необходимо, чтобы скорость жидкости v превышала минимальное значение $\mathscr{E}/p$:

$$v \geqslant \min(\mathscr{E}/p). \tag{61.4}$$

Минимум $\mathscr{E}/p$ на кривой дисперсии получится в точке, где производная $\frac{d}{dp}(\mathscr{E}/p)$ обращается в нуль, т. е. в точке

$$\frac{d\mathscr{E}}{dp} = \frac{\mathscr{E}}{p}. \tag{61.5}$$

где прямая $\mathscr{E}/p = \text{const}$, проходящая через начало координат, касается дисперсионной кривой $\mathscr{E} = \mathscr{E}(p)$. На фононной ветви $\mathscr{E} = c_{\text{зв}}p$, так что для возбуждения фононов требуются скорости $v \geqslant c_{\text{зв}}$.

Этот результат не является неожиданным. При равномерном движении тела в жидкости, как известно, оно начинает генерировать *звуковые волны Маха* (1838—1916), когда скорость тела превышает фазовую скорость звука в жидкости. Аналогично ведет себя заряд, движущийся в среде со скоростью, превышающей фазовую скорость света в рассматриваемой фазе (*явление Вавилова — Черенкова*). Таким образом, скорость звука играет роль *критической скорости* $v_{\text{кр}}$, в том смысле, что генерация звука движущимся телом появляется, когда его скорость превышает критическую.

Критическая скорость для генерации ротонов в теории Ландау найдется, если из начала координат (рис. 116) провести касательную к ротонной части кривой $\mathscr{E} = \mathscr{E}(p)$. Она, очевидно, равна $v_{\text{кр}} = \mathscr{E}/p$, где $\mathscr{E}$ и p — энергия и импульс ротона в точке касания. Таким путем для ротонов получается $v_{\text{кр}} = 60$ м/с.

4. Допустим теперь, что температура жидкости, текущей через капилляр, отлична от абсолютного нуля, но близка к нему. Тогда даже в покоящейся жидкости появятся слабые возбужде-

ния. Они ведут себя как *идеальный газ независимых квазичастиц*. Формула (61.4), полученная выше, остается в силе, поскольку она выражает условие рождения элементарных возбуждений из-за движения жидкости относительно стенок капилляра. При ее выводе предположение о равенстве абсолютному нулю температуры жидкости не использовалось.

В покоящейся жидкости квазичастицы, имеющиеся в ней при $T \neq 0$, движутся беспорядочно, так что в среднем газ квазичастиц не несет никакого импульса. Если же жидкость течет, то возникает преимущественное направление движения квазичастиц — в сторону течения жидкости. Средний импульс газа квазичастиц становится отличным от нуля и переносится в том же направлении. При столкновениях квазичастиц со стенками капилляра происходит передача этого импульса, по крайней мере частичная, из-за чего возникает трение. В результате часть жидкости, несущая газ элементарных возбуждений, течет через капилляр, как обычная нормальная жидкость, обладающая вязкостью. Остальная часть жидкости ведет себя как сверхтекучая, так как при скорости течения меньше критической рождения новых квазичастиц в результате движения жидкости относительно стенок капилляра не происходит. Эта часть жидкости при течении не обменивается энергией и импульсом со стенками капилляра и с газом квазичастиц. Таким образом, в теории Ландау находят обоснование представления, введенные в двухжидкостной модели. Вместе с тем становится понятной невозможность реального отделения сверхтекучей части жидкости от нормальной. Причина этого в том, что элементарные возбуждения являются *коллективными*, а не возбуждениями индивидуальных частиц.

5. Критическая скорость течения ($v_{кр} \approx 60$ м/с), вычисленная в теории Ландау из кривой дисперсии, не согласуется с опытом. Опыт показывает, что критическая скорость сильно зависит от температуры и от радиуса капилляра или ширины щели, по которым течет He II. Она примерно на два-три порядка меньше того значения, которое дает теория Ландау. На этом основании следует заключить, что теория Ландау недостаточна. В ней не все принято во внимание. В действительности формула Ландау (61.4) определяет лишь *верхний предел* скорости течения, выше которого сверхтекучесть заведомо невозможна.

Прогресс в понимании указанного расхождения был достигнут при исследовании свойств вращающегося He II. Согласно двухжидкостной модели при вращении цилиндра с He II сверхтекучая часть жидкости не должна была бы вовлекаться во вращение. В действительности опыты показали, что при достаточно больших угловых скоростях цилиндра во вращении принимает участие не только нормальная, но и *сверхтекучая часть* жидкости. Тем не менее во вращающемся как целое He II наблюдаются

такие специфические для сверхтекучести явления, как термомеханический эффект и распространение второго звука.

Онзагер (р. 1903) в 1949 г. для объяснения этого явления выдвинул гипотезу, позднее подтвержденную экспериментально, что ввиду *квантовой природы* сверхтекучего состояния He II вращения в ней должны возбуждаться, но они должны быть квантованы. Позднее (1955 г.) эта гипотеза была развита Фейнманом (р. 1918). Если атом гелия вращается вокруг оси цилиндра по окружности радиуса r, то его момент количества движения должен быть равен $n\hbar$, т. е.

$$m_{\mathrm{He}} r v_s = n\hbar,$$

где v_s — скорость сверхтекучего движения, а n — целое число. Эта формула справедлива лишь для расстояний r, значительно превышающих среднее межатомное расстояние в ^{4}He, т. е. примерно $4 \cdot 10^{-8}$ см, так как только на таких расстояниях гелий можно рассматривать как сплошную жидкость. Радиус окружности r может принимать очень большие значения, вплоть до размеров цилиндра, так что речь идет о *квантовании макроскопических вращений.*

Линия, вокруг которой происходит вращение He II, называется *вихревой нитью.* При вращении вокруг оси цилиндра она, очевидно, совпадает с этой осью, заканчиваясь на дне цилиндра и на поверхности жидкости. Жидкость, вращающаяся вокруг вихревой нити, называется *квантовым вихрем.* Квантовый вихрь может появиться лишь при некоторой минимальной скорости вращения цилиндра $\Omega_{\mathrm{кр}}$, так как для его образования требуется затрата энергии. При этом фактически образуются только вихри с $n = 1$, так как кинетическая энергия пропорциональна $v_s^2 \sim n^2$, и поэтому энергетически более выгодно образование двух квантовых вихрей с $n = 1$, чем одного с $n = 2$. Таким образом, скорость движения сверхтекучей жидкости v_s при вращении вокруг вихревой нити определяется формулой

$$v_s = \hbar / m_{\mathrm{He}} r. \qquad (61.6)$$

Когда скорость вращения цилиндра достигает критического значения $\Omega_{\mathrm{кр}}$, то образуется только один квантовый вихрь с вихревой нитью вдоль оси цилиндра. При увеличении Ω число квантовых вихрей растет, причем их вихревые нити параллельны оси цилиндра. При больших Ω вихревые нити практически равномерно пронизывают объем жидкости.

Элементарные возбуждения, соответствующие нормальной части He II, могут сталкиваться с квантовыми вихрями сверхтекучей части и обмениваться с ними энергией и импульсом. Это и вызывает возникновение вращения сверхтекучей части при вращении цилиндра.

6. При течении He II по капилляру с большими скоростями вихревые нити могут искривляться и даже замыкаться, образуя так называемые *вихревые кольца*. Последние обладают определенной энергией и импульсом и могут передвигаться по всему объему жидкого гелия. Можно сказать, что вихревые кольца представляют собой особого рода *элементарные возбуждения*, возникающие, когда скорость течения сверхтекучего гелия превосходит некоторое критическое значение $v_{кр}$. Критическая скорость $v_{кр}$ определяется энергией, необходимой для образования квантового вихревого кольца, и зависит от условий течения He II, в частности от радиуса капилляра, при увеличении которого критическая скорость быстро уменьшается. При радиусах капилляра порядка 10^{-5} см, когда и наблюдается сверхтекучесть, критическая скорость значительно меньше теоретического верхнего предела, даваемого формулой Ландау (61.4). Если скорость течения v меньше критической, то образование квантовых вихревых колец еще не происходит и наблюдается сверхтекучесть. Если же скорость течения превосходит критическую (хотя бы и остается меньше верхнего предела, даваемого теорией Ландау), то сверхтекучее течение He II становится неустойчивым к образованию квантовых вихревых колец. Квантовые вихревые кольца, возникающие в сверхтекучем компоненте He II, могут обмениваться энергией и импульсом с квазичастицами нормального компонента, что приводит к появлению трения между этими компонентами и к исчезновению сверхтекучести.

7. Рассмотрим коротко вопрос о сверхтекучести $^3_2$He. Атом $^3_2$He содержит нечетное число нуклонов (два протона и один нейтрон) и четное число (2) электронов. Каждая из этих частиц обладает спином 1/2. Поэтому спин атома $^3_2$He во всяком случае полуцелый, так что атомы $^3_2$He подчиняются статистике Ферми — Дирака. В этом отношении они отличаются от атомов $^4_2$He, для которых спин целый, а статистика Бозе — Эйнштейна. Образование конденсата и появление сверхтекучести возможны только в системах частиц с бозе-эйнштейновской статистикой. Поэтому сначала казалось, что сверхтекучесть $^3_2$He невозможна. Это мнение изменилось в 1974 г. после создания теории сверхпроводимости (см. § 62). Дело в том, что между атомами $^3_2$He действуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса, которые на больших расстояниях убывают обратно пропорционально седьмой степени расстояния. При наличии таких сил атомам $^3_2$He энергетически выгодно кооперироваться в пары, что и проявляется при достаточно низких температурах. Спин такой пары всегда целый. Поэтому пары подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, и можно ожидать появления сверхтекучести у $^3_2$He. Действительно, сверхтекучесть $^3_2$He была открыта в 1974 г. Она

обнаруживается при температуре ниже 0,00265 К (при давлении около 34 атм). При уменьшении давления до 21 атм температура перехода жидкого $^3_2$He в сверхтекучее состояние понижается до 0,0024 К.

8. В заключение остановимся на возможности макроскопических квантовых явлений у водорода, аналогичных сверхтекучести. Квантовое поведение гелия, в частности свойство оставаться жидким вблизи абсолютного нуля, существенно обусловлено *нулевыми колебаниями*. Массы атомов и молекул водорода еще меньше, чем масса атома гелия, а потому у водорода нулевые колебания еще сильнее. С другой стороны, атом водорода состоит из двух частиц (протона и электрона), спин каждой из которых равен 1/2, а потому он является *бозе-частицей*. Молекула водорода также *бозе-частица*. Казалось бы, что и водород вблизи абсолютного нуля температуры должен обладать сверхтекучестью. В действительности газ двухатомного водорода, хотя и обладает некоторыми квантовыми свойствами, но при охлаждении сжижается, а вблизи абсолютного нуля становится твердым.

Причина этого в том, что частицы водорода *взаимодействуют между собой*. В частности, гомеополярные химические силы, действующие между атомами, приводят к образованию связанного состояния — молекулы водорода H_2. А между молекулами водорода в свою очередь действуют силы, значительно превосходящие силы взаимодействия между симметричными инертными атомами гелия.

Однако следует принять во внимание, что силы взаимодействия нейтральных атомов водорода между собой на некотором расстоянии, превосходящем какое-то определенное значение, являются силами притяжения только в том случае, когда спины электронов атомов *антипараллельны* (синглетное состояние). Если же спины электронов атомов водорода *параллельны* (триплетное состояние), то силы взаимодействия всегда отталкивательные. В этом случае образование молекулы невозможно (см. § 50).

Однако можно получить атомарный водород, все атомы которого имеют параллельные спины. Тогда молекулы образовываться не будут. Для этого на диссоциированный водород надо воздействовать сильным ($\sim 10^5$ Гс) и резко неоднородным магнитным полем. Тогда произойдет пространственное разделение атомов с противоположно направленными спинами, подобно тому как это имеет место в классических опытах Штерна и Герлаха. При этом надо иметь в виду, что магнитный момент ядра (протона) примерно в тысячу раз меньше магнитного момента электрона. Поэтому силой, действующей со стороны магнитного поля на ядро, можно полностью пренебречь по сравнению с силой, действующей на электрон.

Такой метод получения атомарного водорода с одинаково ориентированными спинами электронов был применен голландскими физиками Сильвера и Валравеном в Амстердаме (1980 г.). Экспериментальные трудности, которые удалось им преодолеть, очень значительны, но о них мы говорить не будем. Теоретически можно ожидать, что такой атомарный водород будет оставаться газообразным вблизи абсолютного нуля, не переходя даже в жидкое состояние. Указанным физикам удалось сохранить газ в атомарном состоянии в течение нескольких часов при предельно низкой температуре в сильном магнитном поле. Атомарный водород оставался газообразным вплоть до 0,08 К — низшей температуры, при которой производились исследования.

§ 62. Понятие о теории сверхпроводимости

1. Прежде чем читать настоящий параграф, необходимо обратиться к § 80 т. III, где были сообщены основные опытные факты о сверхпроводимости и истории открытия этого явления. Здесь будет дано краткое представление о теории сверхпроводимости, в той мере, как это возможно сделать в рамках общего курса физики.

После создания теории сверхтекучести естественно было думать, что сверхпроводимость является сверхтекучестью «электронной жидкости», образованной валентными электронами в металле. Эта правильная мысль встретила, однако, серьезное затруднение. Электроны имеют спин 1/2. На их состояния наложен запрет Паули, а потому они подчиняются статистике Ферми — Дирака, т. е. являются фермионами. Напротив, на атомы $^4_2$He, с которыми имеет дело теория сверхтекучести, запрет Паули не распространяется, поскольку спин этих атомов целочисленный. В отличие от электронов, атомы $^4_2$He подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, т. е. являются бозонами. С этим связано глубокое различие между основными состояниями атомов $^4_2$He и электронов. В частности, для атомов $^4_2$He имеет место бозе-эйнштейновская конденсация, а для электронов, казалось бы, это явление невозможно.

2. Важным моментом на пути преодоления указанной трудности оказалось открытие *изотопического эффекта*, экспериментально обнаруженного в 1950 г. на изотопах ртути и олова. Этот эффект наблюдается у чистых сверхпроводников, имеющих несколько изотопов. Оказалось, что для кристаллических решеток, построенных из различных изотопов одного и того же элемента, выполняется соотношение $T_к \sqrt{M} = C = \text{const}$. Здесь $T_к$ — критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, а M — массовое число атомов, из которых построена кристаллическая решетка. Постоянная C одинакова для всех изотопов эле-

мента, меняясь при переходе от одного элемента к другому. Но масса M определяет частоту колебаний решетки, $\omega \sim \sqrt{1/M}$. Поэтому изотопический эффект заставляет ожидать, что сверхпроводимость обусловлена взаимодействием электронов с колебаниями кристаллической решетки.

На это указывает также то обстоятельство, что сверхпроводимость не обнаружена у чистых металлов с хорошей проводимостью (сюда относятся, например, элементы первой группы периодической системы Li, Na, K, Cu, Ag, Au). Дело в том, что у хороших проводников велика длина свободного пробега электронов, обусловленная их взаимодействием с кристаллической решеткой. Это значит, что взаимодействие электронов с колебаниями решетки слабое. У плохих проводников, наоборот, длина свободного пробега электронов мала, т. е. взаимодействие электронов с колебаниями решетки сильное, а это, согласно ожиданию, как раз и требуется для возникновения сверхпроводимости.

Открытие изотопического эффекта позволило выбрать правильное направление в построении микроскопической теории сверхпроводимости. Начало было положено в 1950 г. Фрёлихом (р. 1905), теоретически предсказавшим изотопический эффект практически одновременно с его экспериментальным обнаружением. После основополагающей работы Купера (р. 1930) последовательная микроскопическая теория сверхпроводимости была создана в 1957 г. Бардином (р. 1908), Купером и Шриффером (р. 1931). По имени авторов она сокращенно называется теорией БКШ. Более совершенный метод в теории сверхпроводимости был разработан Н. Н. Боголюбовым примерно в то же время. Предсказание Купера о спаривании электронов (см. ниже пункт 4) позволило Боголюбову распространить и развить метод, предложенный им ранее в теории сверхтекучести. Другой метод в теории сверхпроводимости был разработан Л. П. Горьковым (р. 1929) и Намбу (р. 1921).

3. Колебания кристаллической решетки, как известно, квантованы и могут рассматриваться как квазичастицы — фононы. Электроны проводимости в металле могут непрерывно обмениваться фононами. Один электрон излучает, а другой поглощает фонон. Эти фононы называются *виртуальными*, так как они существуют в течение короткого времени жизни, а поэтому их энергия не фиксирована, а удовлетворяет принципу неопределенности время — энергия. Это позволяет не принимать во внимание закон сохранения энергии во время процесса взаимодействия виртуального фонона с электроном. Электрон, излучивший виртуальный фонон, испытывает отдачу, т. е. меняет свой импульс. Импульс другого электрона, поглотившего тот же фонон, также изменяется. Явление происходит так, как если бы между электронами, помимо кулоновского отталкивания, существовало допол-

нительное взаимодействие. Это дополнительное взаимодействие может проявиться в притяжении или отталкивании электронов.

Следующая классическая аналогия может служить иллюстрацией этого эффекта. Два конькобежца на льду непрерывно перекидывают друг другу мяч. Из-за отдачи между ними возникает отталкивание. Но оно может перейти в притяжение, если мяч заменить бумерангом. Для этого конькобежцы должны встать спиной друг к другу и каждый из них должен бросать бумеранг в сторону, противоположную своему партнеру. Поведение бумеранга, конечно, определяется воздушной средой, в которой он летит. В случае фонона роль такой среды играет кристаллическая решетка.

4. В теории металлов, развитой Блохом (см. § 59), состояние электронов характеризуется *одночастичными* волновыми функциями. Это означает, что электроны рассматриваются независимыми. Явление сверхпроводимости не укладывается в эту схему. Благодаря электрон-фононному взаимодействию между электронами существуют корреляции, которые должны быть учтены. В теории БКШ учитываются только *парные корреляции*, что оказалось достаточным по крайней мере для качественного понимания основных свойств сверхпроводников. Силы электрон-фононного притяжения между парой скоррелированных электронов должны превышать силы кулоновского отталкивания, чтобы в целом между электронами действовало притяжение. Принято говорить, что такие спаренные электроны образуют *куперовскую пару* (в честь Купера, предсказавшего явление спаривания в 1956 г.). Куперовские пары являются бозонами — на них запрет Паули не распространяется. Поэтому-то они и могут совершать сверхтекучее движение.

Для выяснения свойств куперовских пар допустим сначала, что металл находится при температуре абсолютного нуля. Кроме того, допустим, что через металл не течет электрический ток. Так как электроны подчиняются принципу Паули, то в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона. Поэтому будут заполнены все состояния ниже некоторой определенной энергии $\mathscr{E}_F$, называемой *энергией Ферми*, а все состояния с большей энергией будут полностью свободны. Энергия $\mathscr{E}$ есть функция импульса: $\mathscr{E} = \mathscr{E}(\boldsymbol{p})$. В частности, уравнение $\mathscr{E}_F = \mathscr{E}(\boldsymbol{p})$ определяет в пространстве импульсов некоторую поверхность, называемую *поверхностью Ферми*. Для простоты будем считать металл изотропным. Тогда поверхность Ферми вырождается в сферу $\mathscr{E}_F = p^2/2m$, радиус которой мы обозначим через p_F. Когда температура металла повышается, но остается ниже $T_к$, электроны начинают выходить за пределы сферы Ферми, заполняя частично энергетически более высокие квантовые состояния. В результате по обе стороны сферы Ферми образуется тонкий слой, ограниченный сферами с радиусами

$p_F - \Delta p/2$ и $p_F + \Delta p/2$, заполненный электронами не полностью, а только частично. Энергии электронов на границах этого слоя вблизи критической температуры $T_к$ отличаются друг от друга на величину порядка $kT_к$. Легко вычислить, что эта величина примерно в $10^4 - 10^5$ раз меньше средней кинетической энергии, приходящейся на один валентный электрон в металле при фермиевском распределении (см. т. III, § 99).

Допустим теперь, что два электрона, образующие куперовскую пару, с импульсами $\boldsymbol{p}_1$ и $\boldsymbol{p}_2$ сталкиваются между собой и переходят в состояние с импульсами $\boldsymbol{p}_1'$ и $\boldsymbol{p}_2'$. Ясно, что перед столкновением состояния с импульсами $\boldsymbol{p}_1'$ и $\boldsymbol{p}_2'$ должны быть вакантными, т. е. находиться в пределах указанного выше тонкого сферического слоя. То же самое относится к исходным векторам $\boldsymbol{p}_1$ и $\boldsymbol{p}_2$. В противном случае после столкновения состояние с импульсами $\boldsymbol{p}_1$ и $\boldsymbol{p}_2$ оказалось бы незаполненным, а это было бы невозможно, если бы это состояние лежало в импульсном пространстве, ограниченном внутренней сферой слоя. В силу закона сохранения импульса $\boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 = \boldsymbol{p}_1' + \boldsymbol{p}_2' = \boldsymbol{\mathcal{P}} = \text{const}$, где $\boldsymbol{\mathcal{P}}$ — результирующий импульс обоих электронов, не меняющийся при столкновении. Процесс столкновения изображен на рис. 118. Конец вектора $\boldsymbol{p}_1$ и начало вектора $\boldsymbol{p}_2$ должны лежать в верхнем заштрихованном четырехугольнике, получающемся в результате пересечения двух сферических слоев со средними радиусами p_1 и p_2. Аналогично, в нижнем заштрихованном четырехугольнике должны лежать конец вектора $\boldsymbol{p}_1'$ и начало вектора $\boldsymbol{p}_2'$. Ясно, что столкновения будут происходить тем чаще, чем короче вектор $\boldsymbol{\mathcal{P}}$. Практически будут происходить только такие столкновения, когда оба сферических слоя совпадают, т. е. когда $\boldsymbol{\mathcal{P}} = 0$. Это значит, что должно быть $\boldsymbol{p}_1 = -\boldsymbol{p}_2$, $\boldsymbol{p}_1' = -\boldsymbol{p}_2'$. Таким образом, в отсутствие тока импульсы электронов, образующих куперовскую пару, равны по величине и противоположны по направлению.

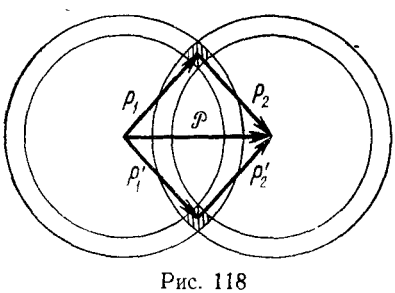


Рис. 118

Как уже было сказано выше, при температурах порядка $T_к$ энергия электронов в сферическом слое отличается от энергии Ферми на величину порядка $kT_к$, так что

$$kT_к \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \approx \frac{p + p_F}{2m}\Delta p,$$

где $\Delta p = p - p_F$. Таким образом, неопределенность в положении электронов $\Delta x \approx \hbar/\Delta p \approx \hbar p_F/mkT_к$. По порядку величины (при

$T \sim 10$ К) неопределенность Δx обычно составляет 10^{-4} см. Величина Δx характеризует размеры области, в которой локализованы электроны, образующие куперовскую пару, т. е. «пространственные размеры» этой пары. Они, как видим, примерно в 10 000 раз превосходят среднее расстояние между электронами проводимости в металле (порядка 10^{-8} см). Значит, между электронами, связанными в пару, находится очень много других электронов. На этом основании говорят, что состояния электронов в куперовской паре *слабо коррелированы по координатам* обычного пространства. Сама эта корреляция на расстояниях такого порядка не может быть понята с классической точки зрения и является сугубо квантовым свойством. Напротив, *по импульсам корреляция сильная*, поскольку $\boldsymbol{p}_1 = -\boldsymbol{p}_2$.

5. Существование спаривания электронов в сверхпроводнике (при $T < T_к$) было доказано прямыми опытами по *квантованию магнитного потока*. Рассмотрим сверхпроводящее кольцо, по которому циркулирует сверхпроводящий ток. Пусть электроны движутся по окружности радиуса r со скоростью v. Энергия тока представляется выражением $\mathscr{E} = (1/2c)I\Phi$, где I — сила тока, а Φ — магнитный поток через рассматриваемую окружность, создаваемый этим током. Если N — полное число электронов в кольце, а T — период обращения, то $I = Ne/T = Nev/2\pi r$. Таким образом, $\mathscr{E} = Nev\Phi/4\pi rc$. С другой стороны, та же энергия равна $\mathscr{E} = Nmv^2/2$. Приравнивая оба выражения, получим $\Phi = 2\pi rcmv/e$. Если электроны движутся куперовскими парами, то импульс каждой такой пары равен $p = 2mv$, так что $\Phi = \pi rcp/e$. Но импульс куперовской пары может принимать только квантованные значения согласно соотношению $pr = n\hbar = nh/2\pi$, где n — целое число. Следовательно,

$$\Phi = \frac{hc}{2e}\, n. \tag{62.1}$$

Эта формула выражает *квантование магнитного потока* в сверхпроводниках, причем *квант магнитного потока* определяется выражением

$$\Phi_0 = hc/2e = 2{,}07 \cdot 10^{-7}\ \text{Гс} \cdot \text{см}^2. \tag{62.2}$$

Формула такого вида была получена в 1950 г. Ф. Лондоном (1900—1954) еще до создания теории сверхпроводимости. Однако Лондон получил для Φ_0 вдвое большее значение по сравнению с тем, что дает формула (62.2). Это объясняется тем, что в 1950 г. явление спаривания электронов еще не было известно. Поэтому для импульса Лондон пользовался выражением $p = mv$, а не выражением $p = 2mv$, как делали мы. Опыт показал правильность формул (62.1) и (62.2) и тем самым подтвердил существование явления спаривания электронов. В одном из таких опытов сверхпроводящий ток возбуждался в оловянной трубочке с длиной 1 см и внутренним диаметром $2R = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ см.

Благодаря малости диаметра при возбуждении всего одного кванта магнитного потока $\Phi_0 = \pi R^2 H$ получается уже макроскопически измеримое магнитное поле $H = 0{,}117$ Гс, которое слабее магнитного поля Земли примерно всего в 5 раз. Таким образом, квантование магнитного потока в подобных опытах проявляется уже *в макроскопических масштабах.*

В связи с изложенным отметим следующее обстоятельство. Известно, что в сверхпроводящем кольце можно возбудить незатухающий электрический ток. Например, один из опытов такого рода длился 2,5 года, и все же никакого затухания тока обнаружено не было. На первый взгляд в этом нет ничего удивительного, поскольку в сверхпроводнике не выделяется джоулево тепло, а потому и нет затухания. На самом деле вопрос сложнее. Электроны в сверхпроводящем кольце движутся ускоренно и *должны излучать*, а это должно привести к затуханию тока. Опыт же показывает, что затухания нет. Противоречие устраняется совершенно так же, как и соответствующее противоречие с излучением в классической теории атома. Чтобы не было излучения, Бор ввел *квантовый постулат* о стационарных состояниях атома. Так, и в сверхпроводящем кольце с током излучение не появляется из-за квантования электрического тока. Но это квантование наблюдается уже в макроскопическом масштабе.

6. Электроны в куперовской паре обладают одинаковыми по величине, но противоположными по направлению импульсами. Их спины в принципе могут быть параллельны или антипараллельны. В обоих случаях полный спин куперовской пары получается целым, так что куперовская пара будет бозоном, а не фермионом. Более того, спин куперовской пары будет равен нулю, так как состояние с параллельными спинами электронов неустойчиво. Устойчивым является состояние с антипараллельными спинами электронов, которое и реализуется в действительности. Таким образом, *куперовские пары являются бозонами, а не фермионами.* На них запрет Паули не распространяется. Этим устраняется трудность, о которой говорилось в самом начале этого параграфа. Куперовские пары образуют «жидкость», которая может совершать сверхтекучее движение между ионами кристаллической решетки. Это и есть сверхпроводимость. Остановимся на этом вопросе несколько подробнее.

При $T = 0$ все куперовские пары находятся в основном состоянии с нулевыми импульсами. При $T < T_к$ в основном состоянии будет находиться большинство куперовских пар. Они образуют *связанный коллектив* и, как бозе-частицы, все находятся в *одном и том же квантовом состоянии.* Если разорвать куперовскую пару и удалить из этого коллектива образовавшийся электрон, то возникнет возбужденное состояние, энергия которого выше энергии исходного состояния коллектива. Существен-

но, что эти два состояния отделены одно от другого *энергетической щелью* конечной ширины, в которой нет квантовых состояний системы. Хотя ширина щели и очень мала (при $T = 0$ всего порядка $10^{-3} — 10^{-4}$ эВ), она приводит к качественному изменению поведения всей системы электронов. В самом деле, из-за взаимодействия куперовских пар с колебаниями решетки хотя и происходят разрывы этих пар, но при $T < T_к$ образовавшиеся электроны не могут преодолеть энергетическую щель, так как их энергии недостаточно для этого. Освободившийся электрон «ищет» себе партнера среди других освободившихся электронов, чтобы образовать с ним новую куперовскую пару с нулевыми импульсом и спином. Но такой процесс «смены партнеров» ввиду тождественности электронов не приводит к новому состоянию, т. е. к разрушению коллектива. При $T < T_к$ коллектив ведет себя и движется как целое. Если же $T > T_к$, то электроны, образующиеся при разрыве куперовских пар, преодолевают энергетическую щель и выбывают из коллектива, что приводит к разрушению последнего.

Наличие в энергетическом спектре сверхпроводящего состояния щели конечной ширины и объясняет исчезновение сопротивления электрическому току. В отсутствие электрического тока импульсы всех куперовских пар равны нулю: импульс одного электрона равен $+\boldsymbol{p}$, а другого $-\boldsymbol{p}$. При наложении электрического поля $\boldsymbol{E}$ оба электрона пары получают один и тот же дополнительный импульс $\boldsymbol{p}'$. Их полные импульсы становятся равными соответственно $\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}'$ и $-\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}'$, а импульс всей пары $2\boldsymbol{p}'$. Связанный коллектив куперовских пар начинает двигаться как целое с определенной скоростью, соответствующей этому значению импульса, в результате чего возникает электрический ток. Пока последний недостаточно силен, связанный коллектив куперовских пар не разрушается из-за наличия энергетической щели, а потому ток не встречает сопротивления. Возникает *токовое состояние* коллектива куперовских пар, причем к моменту установления постоянного тока поле $\boldsymbol{E}$ в сверхпроводнике обращается в нуль. В движущемся коллективе куперовских пар, понятно, продолжают происходить процессы электрон-фононного взаимодействия, обеспечивающие устойчивость токового состояния коллектива куперовских пар. При токах достаточно большой силы коллектив распадается и сверхпроводимость исчезает.

При температуре абсолютного нуля все электроны сверхпроводника связаны в куперовские пары. При повышении температуры число куперовских пар уменьшается. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, с повышением температуры увеличивается вероятность отрыва электрона от куперовской пары и перескока его через щель. Во-вторых, уменьшается число процессов образования пар из-за уменьшения актов обмена фононами между электронами, приводящими к притяжению

между ними. В результате энергетическая щель становится уже, что еще более ускоряет процесс уменьшения числа куперовских пар. При $T = T_к$ ширина щели, а с ней и число куперовских пар сокращаются до нуля. Связанный коллектив таких пар распадается. Вместе с ним исчезает и сверхпроводимость — при $T > T_к$ металл становится нормальным проводником.

7. Родственность явлений сверхпроводимости и сверхтекучести проявляется и в предсказании сверхтекучести $^3_2$He. Поскольку атомы этого изотопа имеют полуцелый спин, сначала предполагали, что $^3_2$He не обладает сверхтекучестью. Лишь после создания теории сверхпроводимости обратили внимание на возможность объединения атомов $^3_2$He в пары, аналогичные куперовским. Такие пары, обладая целым спином, являются бозонами, на основании чего была предсказана сверхтекучесть жидкого $^3_2$He, которая и была обнаружена экспериментально (см. § 61).

8. Теория объясняет и эффект Мейсснера — Оксенфельда (см. т. III, § 80). Как известно, этот эффект состоит в том, что магнитное поле не проникает внутрь массивного сверхпроводника или вытесняется из последнего. Наиболее просто дать объяснение для сверхпроводника цилиндрической формы, предполагая его достаточно длинным, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Если магнитное поле параллельно оси цилиндра, то достаточно принять во внимание, что сверхпроводящий ток не встречает сопротивления, даже если он течет по поверхности тела (точнее, вдоль тонкого поверхностного слоя его). Кроме того, надо учесть, что из всех мыслимых состояний сверхпроводника в действительности реализуется состояние наименьшей энергии.

Предположим, что $T < T_к$. Пусть сверхпроводник помещен в постоянное однородное магнитное поле $\boldsymbol{H}$. Логически допустимо, что это поле проникнет в сверхпроводник, заполняя весь объем его и оставаясь однородным. В силу граничных условий напряженности магнитного поля $\boldsymbol{H}$ внутри и вне цилиндра должны быть одинаковыми. Магнитная энергия системы будет равна

$$\mathscr{E}_1 = \mathscr{E}_e + \mathscr{E}_i,$$

где $\mathscr{E}_e$ — магнитная энергия, локализованная вне, а $\mathscr{E}_i = (1/8\pi)\mu V\boldsymbol{H}^2$ — внутри цилиндра (V — объем цилиндра, μ — магнитная проницаемость сверхпроводника). Допустим теперь, что по поверхности цилиндра циркулируют круговые токи, создающие внутри цилиндра однородное поле $\boldsymbol{H}_i$. Поле, создаваемое ими вне цилиндра, как известно, равно нулю. Поэтому для магнитной энергии можно написать:

$$\mathscr{E}_2 = \mathscr{E}_e + \frac{\mu}{8\pi} V(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{H}_i)^2,$$

причем энергия $\mathscr{E}_e$, локализованная во внешнем пространстве, будет такой же, что и в предыдущем случае. Энергия $\mathscr{E}_2$ обращается в минимум $\mathscr{E}_{2\text{мин}} = \mathscr{E}_e$, когда $\boldsymbol{H} + \boldsymbol{H}_i = 0$. Состояние с такой минимальной энергией и должно реализоваться в действительности, а не состояние с энергией $\mathscr{E}_1$, так как нет никаких препятствий для тока перераспределяться по объему сверхпроводника. Таким образом, при внесении цилиндра в однородное магнитное поле появляются сверхпроводящие круговые поверхностные токи, уничтожающие магнитное поле в объеме цилиндра. Это и есть эффект Мейсснера — Оксенфельда. Очевидно, он имеет место только при $T < T_к$, так как в противном случае сверхпроводящий поверхностный ток невозможен.

9. В приведенном доказательстве не учтена *поверхностная энергия*, существующая на границе раздела сверхпроводящей фазы с нормальной. Она определяется конечной глубиной проникновения магнитного поля из нормальной в сверхпроводящую фазу, притяжением между электронами куперовских пар, наличием энергетической щели между сверхпроводящей и нормальной фазами и пр. Эта энергия может быть как положительной, так и отрицательной. На это обстоятельство в 1957 г. обратил внимание А. А. Абрикосов (р. 1928), который ввел деление сверхпроводников на *сверхпроводники первого* и *второго рода*. Для первых поверхностная энергия положительна, для вторых отрицательна. К сверхпроводникам первого рода относится большинство чистых металлов, а второго рода — подавляющее число сплавов, а также многие чистые металлы с примесями. В сверхпроводниках первого рода наблюдается эффект Мейсснера — Оксенфельда, в сверхпроводниках второго рода — не всегда. Сверхпроводник второго рода может находиться в *сверхпроводящем* и *смешанном состояниях*. В сверхпроводящем состоянии имеет место эффект Мейсснера — Оксенфельда, в смешанном — нет.

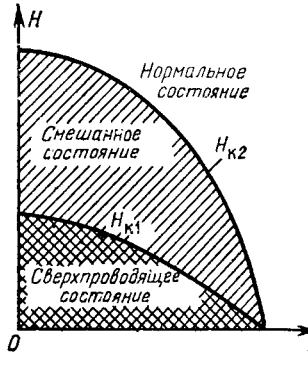


Рис. 119

На рис. 119 кривая $H = H_{к1}(T)$ определяет напряженность критического поля, при которой находятся в равновесии сверхпроводящая и смешанная фазы. Аналогично, кривая $H = H_{к2}(T)$ соответствует равновесию между сверхпроводящей и нормальной фазами. Область температур и магнитных полей, при которых металл находится в сверхпроводящем состоянии, обозначена двойной штриховкой, область смешанного состояния — простой штриховкой, а область

нормального состояния не заштрихована. Для сверхпроводников первого рода смешанного состояния не существует.

Понятно, что в сверхпроводнике должно реализоваться состояние *минимума* полной энергии, включающей поверхностную. По этой причине и возникает смешанное состояние. В сверхпроводник в смешанном состоянии внешнее магнитное поле проникает через *нити конечного поперечного сечения*. Конечное сечение получается потому, что из области, занятой магнитным полем, происходит его проникновение в окружающее пространство, находящееся в сверхпроводящем состоянии, причем этот процесс характеризуется конечной глубиной проникновения. Тело пронизано нитями, через которые проходят магнитные потоки, а сами нити отделены одна от другой промежутками, сохраняющими сверхпроводимость, если только расстояние между соседними нитями превышает примерно удвоенную глубину проникновения магнитного поля в сверхпроводник.

Существенно, что магнитный поток через поперечное сечение нити *квантуется*. Энергетически выгодно, чтобы через каждую нить проходил *один квант* магнитного потока. Действительно, рассмотрим две нити радиуса r, через каждую из которых проходит один квант магнитного потока. Суммарный магнитный поток через обе нити равен $2\pi r^2 H$. Пусть обе нити сливаются в одну радиуса R. Тогда тот же магнитный поток будет $\pi R^2 H$. Сравнивая оба выражения, находим $R = r\sqrt{2}$. Поэтому длина окружности поперечного сечения нити, образовавшейся в результате слияния, будет $2\pi R = 2\pi r\sqrt{2}$, тогда как сумма длин окружностей поперечных сечений первоначальных двух нитей больше, так как она равна $2\pi r \cdot 2$. Таким образом, слияние двух нитей *уменьшает боковую поверхность*, по которой нити граничат с окружающим пространством. Это ведет к энергетически невыгодному увеличению поверхностной энергии, поскольку она отрицательна. Итак, через тело проходит магнитное поле, но оно сохраняет сверхпроводимость благодаря наличию сверхпроводящих промежутков между нитями. При усилении магнитного поля число нитей в теле увеличивается, а сверхпроводящие промежутки между ними сокращаются. В конце концов магнитное поле начинает пронизывать все тело, и сверхпроводимость исчезает.

Сверхпроводящие сплавы благодаря высоким значениям критических магнитных полей $H_{к2}$ нашли широкое применение при изготовлении обмоток соленоидов, предназначенных для получения сверхсильных магнитных полей (100 000 Гс и больше).

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

* *

Аббе 126
Абрикосов 409
Авогадро 86
Аллен 389
Ампер 215
Андроникашвили 387

Бак 259
Бальмер 64—67, 76—78, 91, 250, 251, 260, 273, 274
Бардин 402
Баркла 298, 299
Барнет 222
Бергман 212
Бет 230
Бете 104, 105, 277
Биберман 113
Блох 269, 372, 377, 381, 403
Блэкетт 55
Боголюбов 394, 395, 402
Бозе 284, 338, 395, 399, 401
Больцман 268, 337, 343, 371
Бор 65—70, 72, 73, 75, 77, 80, 85, 91, 92, 97, 136, 137, 146, 158—161, 193, 197, 209, 215, 216, 219, 224, 225, 237—239, 254, 262, 268, 270, 288, 297, 300, 304, 406
Борн 94, 114, 342, 349
Боте 58
Бриллюэн 342, 351, 356, 359—361, 365
Бройль де 94—106, 110, 112—117, 119, 120, 122, 123, 125, 126, 131, 132, 168, 169, 174, 183, 187, 225, 342, 343, 357, 372, 377
Брэгг Генри 92
Брэгг Лоуренс 29, 102, 103, 105, 109
Брэккет 65

Вавилов 40, 42, 44, 49, 359, 361, 398, 399
Валравен 401
Ван-дер-Ваальс 333—336, 348, 399
Ван-Лёвен 216
Видеман 89
Вильсон 30, 51, 55
Вольта 175
Вуд 87, 90
Вульф 29, 103, 105, 109

Гайтлер 322, 327
Гамильтон 186, 285
Гаудсмит 222, 223
Гаусс 51
Гейгер 48, 50
Гейзенберг 94, 123, 126, 127, 129, 131, 143, 167, 184, 188, 198
Герлах 220—225, 253, 268, 400
Герц Генрих 12, 137, 229, 239, 234
Герц Густав 80, 83—86
Гинзбург 42, 43
Горьков 402
Гук 271

Даламбер 392
Дебай 28, 105, 108, 109, 340, 342—345, 349, 354, 357, 364
Де Гааз 222
Джермер 102, 103, 105, 106
Джонс 389
Дирак 8, 94, 223, 238, 274, 284, 285, 338, 398, 401
Добронравов 47
Допплер 34—37, 40, 43, 359, 361
Дьюар 391
Дэвиссон 101—103, 105, 106
Дюлонг 341, 345

Ельяшевич 255

Жолио-Кюри 289

Завойский 268
Зееман 252 и д.
Зоммерфельд 69, 91
Зундман 91

Иордан 94
Иоффе 47
Ирншоу 56

Камерлинг-Оннес 384, 390
Капица 386, 391
Карман 539
Кеезом А 390
Кеезом В. 384, 386, 390
Кеплер 52
Кирхгоф 89
Клеве 305
Клейн 58, 60
Киппинг 298
Комптон Артур 25, 26, 28, 29, 34, 94, 168
Комптон Карл 19
Кронинг 222
Кулон 51, 55, 56, 240, 276, 277
Купер 402, 403
Кэнсман 101

Лагранж 271
Лайман 63, 65, 67, 68, 76—78, 248, 273
Ландау 386, 392, 393, 397, 399
Ланде 253
Ланжевен 216
Лаплас 157, 271, 313
Лауэ 29, 105, 106, 111, 298, 299
Ленард 12, 15, 50
Леонтович 172
Лондон 322, 327, 405
Лоренц 10, 210, 225, 359, 267
Лукирский 19, 178
Лэмб 275, 276
Ляпунов 375, 376, 377

Мак Вуд 386
Максвелл 8, 12, 132, 279, 340
Мандельштам 120, 172, 342, 356, 361, 365
Марсден 50
Матьё 374
Мах 396
Мейсснер 408, 409
Менделеев 56, 288, 289, 305
Мёссбауэр 45
Милликен 19, 47, 178
Минковский 33, 96
Мозли 56, 304—306

Намбу 402
Нернст 341, 344
Нильсон 305
Нишина 58, 60, 132
Ньютон 37, 67

Оже 310, 311
Оксенфельд 408, 409
Онзагер 396

Пакард 269, 284
Парселл 269
Паули 179, 223, 284, 286, 288—290, 318, 349, 369, 379, 395, 401, 403, 406
Паунд 45, 269
Пашен 64, 65, 67, 76—78, 259
Перо 78, 261
Пешков 392
Пикеринг 73, 74
Планк 7, 8, 9, 20, 36, 45, 91—93, 95, 97, 132, 185, 197, 236, 340, 344, 358, 366
Пойнтинг 59, 228, 229
Престон 258
Прилежаев 19
Пти 341, 345
Пфунд 65

Раби 264
Рамзауэр 110, 289
Рассел 240, 259
Ребке 45
Резерфорд 50—52, 54—56
Рейнольдс 386
Риги 12
Ридберг 63, 69, 71, 73, 78, 79, 91, 92, 210, 252, 280
Ризерфорд 275, 276
Ритц 57, 62, 64, 67, 68, 211
Ричардсон 19
Рунге 258

Садовский 225, 226, 229, 230
Саундерс 240, 254
Сильвера 401
Скобельцын 31
Стефан 343
Стокс 90
Столетов 12, 14
Сушкин 113

Тамм 42, 58
Тартаковский 108, 109
Тисса 386, 392
Томсон Дж. Дж. 12, 59, 60
Томсон Д. П. 108
Торри 269

Уленбек 222, 223

Фабри 78, 261
Фабрикант 113
Фарадей 78, 106, 279
Фаулер 73, 74
Фейнман 398
Ферми 175, 178, 284, 286, 338, 398, 401, 403, 404
Физо 110
Франк Джеймс 80, 83, 85, 86
Франк Илья Михайлович 42, 43
Френель 39, 165
Фрёлих 402
Фридрих 298
Фуко 7
Фурье 112, 122, 181

Хальвакс 12
Хансен 269
Хелл 105, 108, 109
Хилл 374, 375
Хиллераас 316, 317
Холл 380

Чебышев 146
Черенков 40, 42, 44, 49, 89, 359, 361, 398
Чэдвик 55

Шварцшильд 270
Шерер 105 108, 109
Шредингер 74, 94, 98, 112—138, 143, 144, 148, 150, 153, 155, 157, 159, 161—165, 167, 169, 172, 186, 203, 219, 220, 271, 273, 285, 286, 298, 312, 323, 329, 338, 340, 347, 370, 372, 373, 376, 377, 381
Шриффер 402
Штарк 270—274
Штерн 110, 220—225, 253, 268, 400

Эйнштейн 8, 16, 17, 19, 37, 45, 92, 222, 284, 338, 340, 341, 395, 399, 401
Эпштейн 270
Эрмит 146

Юнг 352
Юри 77

Яноши 113

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

* *

Автоионизация 310
Адиабатическое приближение 323
Актиниды 297
Акустическая (дебаевская) ветвь частот 356
Акцепторы 372
Амперовы молекулярные токи 215
Амплитудные коэффициенты 164
Атом гелия 312

Безызлучательные переходы 67
Бозе-частицы (бозоны) 284
Боровский радиус 75, 162

Вакуум π-мезонов 278
— физический 277
— фотонный 277
— электронно-позитронный 278
Валентный электрон 206
Векторные диаграммы 197
Виртуальные частицы 277
Вихревая нить 398
Вихревые кольца 399
Внутренний потенциал 104
Водородоподобный атом
Волновая функция 117
Волновое число спектроскопическое 62
Волновой пакет 112, 122
Волны Блоха 377
— вероятности 114
— де Бройля (фазовые) 95
— — —, групповая скорость 96
— — —, показатель преломления 98, 104
Вырождение 205

Гамильтониан 186
Гармоники 70
Гармонический осциллятор 144
Гелий I 385
— II 385
— ^{3}He 384
Гиромагнитное отношение 218
— — для электрона 224
Глубина проникновения 166
Граница серии 65

Давление звука 358, 364
Движение инфинитное 143
— нормальное 387
— сверхтекучее 387
— финитное 142
Двухжидкостная модель He II 386
Дейтерий 74
Дейтрон 74
Дисперсионные соотношения 359
Диэлектрики 369
Доноры 372
Дырки в полупроводниках 371
— — электронных оболочках 303
Дырочная проводимость 372
Дублет 236, 238

Естественная ширина спектральной линии 130

Жолиотий 289

Закон кубов Дебая 344
— Мозли 306
Законы дисперсии 377, 393
Запрет интеркомбинаций 312
Запрещенные переходы 241, 248
Заряд ядра 78
Звук второй 392
— первый 392
Зона Бриллюэна 351, 356
— валентная 369
— проводимости 369
Зоны запрещенные 369
— разрешенные 369

Излучение дипольное 211
— квадрупольное 211
— октупольное 211
— рекомбинационное 73
— сплошное 369
— температурное (равновесное) 89
Излучение характеристическое 369
Изотопический эффект 401
Изотопическое смещение спектральных линий 74
Интерполяционная формула Дебая 345
Интерференционное отражение 161
Интерферометр Фабри — Перо 78

Кандолюминесценция 90
Катодолюминесценция 90
Квазиимпульс 357, 359
Квант 8
— магнитного потока 405
Квантование 69, 137
— водородоподобного атома 158, 202
— магнитного потока 405
— осциллятора 144
— пространственное 305
— ротатора 197
Квантовая жидкость 384
Квантовое число 69
— — внутреннее 236
— — главное 205, 206, 207
— — магнитное 197, 206, 207
— — орбитальное 197, 205, 207
— — проекции полного момента 235
— — радиальное 206, 207
— — спиновое 207
Квантовый ансамбль 115
— вихрь 398
Квартет 238
Квинтет 238
Классический радиус электрона 59
Комптоновская длина волны 28
Конденсат 395
Конденсация Бозе — Эйнштейна 395

Контактная разность потенциалов 175
Коротковолновая граница рентгеновского излучения 21
Корпускулярно-волновой дуализм 9
Корреляции 403
Коэффициент истинного поглощения 308
— ослабления 308
— отражения 160
— поглощения атомный 309
— — массовый 309
— — молекулярный 309
— пропускания 160, 172, 173
— рассеяния 61, 308
Коэффициенты Френеля 165
Край поглощения 309
Кратность (степень) вырождения 205
Кристаллы ионные 348
— ковалентные 348
— металлические 348
— молекулярные 348
Критическая скорость 396
Куперовская пара 403

Ларморовская частота 253
Лоренцевский триплет 253
Лэмбовский сдвиг 276
Люминесценция 87, 89
Люминофоры 90
Лямбда (λ)-линия 385
— точка 385

Магнетон Бора 219
Магнитное поле сильное 256, 260
— — слабое 255, 260
Магнитный момент 217
— — электрона 267
— — — аномальный 267
— — — спиновый 222
— резонанс 262
Мезоатомы 79
Металлы 370
Метод Лауэ 105
— Дебая — Шерера — Хелла 105
Механика волновая 94
— квантовая 94
— матричная 94
Многофотонные процессы 67
Молекула водорода 322
Молекулярное (релеевское) рассеяние 308
Момент импульса 189
Мультиплет 237, 238, 240
Мультиплетность уровня 253
Множитель Ланде 253
Мюонная молекула 329

Нильсборий 289
Нормальные колебания 335
— координаты 334
Нулевая энергия 142
Нулевые колебания 143
Нуль — нуль (0—0)-переходы 245

Обменная энергия 319
Обменное взаимодействие 319, 326
Образование пар 29
Обратная решетка 356, 357
Обращение линий 307
Обращенная схема уровней энергии 301
Обертоны 70
Оболочка 290
Оператор 179, 184, 185
— Гамильтона 186
Оператор импульса 184
— линейный 180
Оператор магнитного момента 219
— перестановки 283
— спина фотона 223
— углового момента 189
— энергии 186
Операторный метод 179
Операторы антикоммутирующие 179
— коммутирующие 179
Оптическая (борновская) ветвь частот 353, 356
Ортоводород 330
Ортогелий 312
Ортосостояние 318
Основная частота 70

Параводород 330
Парагелий 312
Парамагнетизм электронный 267
— ядерный 267
Парасостояние 318
Переходные элементы 257
Периодическая система элементов 288
Плотность вероятности 118
— — радиальная 161
Поверхность Ферми 403
Позитроний 79
Полиномы Чебышева — Эрмита 226
Полупроводники 371
Поляризация вакуума 280
Порядковый номер элемента 288
Постоянная Ляпунова 375
— Планка 8
— Ридберга 63, 71
— тонкой структуры 76
— экранирования 306
Потенциалы возбуждения 83
— ионизации 83
— критические 83
Потенциальные барьеры 163
— ямы 147, 154
Правила запрета (отбора) 212, 214
Правило Престона 258
— Рунге 258
— сложения угловых моментов 201
— Стокса 90
— частот Бора 66, 136
Приближение ближайших соседей 350
Принцип асимметрии 285
— комбинационный Ритца 62, 63
— неопределенностей 123
— Паули 175, 288
— — обобщенный 288
— соответствия 69
— суперпозиции состояний 118, 119, 134, 135
— тождественности одинаковых частиц 283
Прицельное расстояние 33
Прозрачность барьера 166
Пропускаемость барьера 166
Протий 71
Процессы нормальные 361
— переброса 361

Работа выхода 175
Радиационные поправки 280
Радиолюминесценция 90
Редкие земли (лантаниды) 297
Резерфордий 289
Резонанс антиферромагнитный 264, 270
— диамагнитный (циклотронный) 264, 270
— ферримагнитный 270
— ферромагнитный 264, 270
— электронный парамагнитный (ЭПР) 264
— ядерный магнитный (ЯМР) 264

Резонансная линия 65
Рентгеновские лучи 298
Рентгенолюминесценция 90
Ротатор 197
Ротон 394

Самосогласованное поле 373
Сверхпроводимость 401
— второго рода 409
— первого рода 409
Сверхпроводящее состояние 409
Сверхтекучесть атомарного водорода 400
— ^{4}He 386
— ^{3}He 389
Сверхтонкая структура спектральных линий 249
Связь гомеополярная (ковалентная) 348
— ионная (гетерополярная) 348
— нормальная (Рассела — Саундерса) 240, 241
— химическая 348
— (j, j) 243
Сериальный символ 258
Серия Бальмера 64
— Бергмана (фундаментальная) 212
— Брэккета 65
— главная 212
— диффузная (первая побочная) 212
— Лаймана 63
— Пашена 64
— Пикеринга 73
— Пфунда 65
— резкая (вторая побочная) 65
— спектральная 63
— Фаулера 73
Силы Ван дер-Ваальса (дисперсионные) 333
— молекулярные 332
— обменные 319, 326
— химические (валентные) 332
Синглет 237, 238
Скачок теплоемкости гелия 385
Скрытые параметры 115
Смешанное состояние 409
Собственные значения 138, 186
— функции 138, 186
Соотношение неопределенностей 123, 124, 129
Спектр водорода 68
— дискретный 138
— непрерывный (сплошной) 138
— энергетический 68
Спектральная серия 63
Спектральные закономерности 61
— серии щелочных металлов 206
Спектры атомные 61
— линейчатые 61
— молекулярные 61
— полосатые 61
Спин фотона 223
— электрона 122, 231
Спин-орбитальное взаимодействие 237—239
Спиновая степень свободы 235
Спиновые координаты 82
Статистика Бозе — Эйнштейна 284
— Ферми — Дирака 284
Стационарные состояния 135
Столкновения неупругие 82
— упругие 82

Температура вырождения 395
— дебаевская 345
Температурный коэффициент расширения гелия 385
Теория возмущений 313
— сверхпроводимости 401
— сверхтекучести 393
— теплоемкостей Дебая 340
Теплоемкость водорода 332
Теплопроводность твердых тел 361
— He II 390
Термоэлектронная эмиссия 176
Термы спектральные 53, 67
— — щелочных металлов 210
Ток насыщения 14
Томсоновское сечение рассеяния 59
Тонкая структура спектральных линий 240
— — — термов 235, 237
— — — — водорода 374
Тормозное излучение 239
Точка поворота 139
Трансураны 289
Триболюминесценция 90
Триплет 238
Тритий 74
Тритон 74
Туннельный эффект 172
Тушение свечения 89

Узлы 142
Уравнение Хилла 374
— Шредингера общее 133, 135, 186
— — для стационарных состояний 135, 186
Условие Брэгга — Вульфа 103
— нормировки 118

Ферми-частицы (фермионы) 284
Флюоресценция 89
Фононный газ 360
Фононы 357
Фонтанирование гелия 389
Формула Клейна — Нишины — Тамма 60
— Резерфорда 31
— Эйнштейна 16
Фосфоресценция 89
Фотолюминесценция 90
Фотон 9, 10
— в гравитационном поле 44
— — среде 37
Фотоэлектрический эффект 12
— — внешний 13
— — внутренний 13, 24
— — многофотонный 23
— —, низкочастотная граница 17
— — нормальный 21
— — обратный 20
— — селективный 21
Функция асимметричная 284
— симметричная 284

Характеристика фотоэлемента 14
Характеристическое рентгеновское излучение 21, 300
Хемилюминесценция 90
Холодная эмиссия 176

Чередование интенсивности спектральных линий 331

Электрическое поле сильное 274
— — слабое 274
Электролюминесценция 90
Электрон Оже 311

Электронные конфигурации 243, 291
Электронный слой 290
Элементарные возбуждения 393
Энергия ионизации 83
— обмена 319
— Ферми 175, 403
Энергетические зоны 360, 368
Энергетическая щель 407
Эффект Вавилова — Черенкова 42
— Допплера аномальный 43
— — нерелятивистский 35
— — релятивистский 36
— Зеемана простой 252, 253
— — сложный 252
— Комптона 25
Эффект Комптона обратный 28
— механотермический (механокалорический) 389
— Оже 310
Эффект Пашена — Бака 259
— Садовского 225
— термомеханический 389
— Штарка квадратичный 271
— — линейный 271
Эффективное сечение дифференциальное 53
— — полное 54

Ядерных сил насыщение 320

ОГЛАВЛЕНИЕ

* *

Предисловие 6

ГЛАВА I

КВАНТЫ СВЕТА

§ 1. Энергия и импульс светового кванта 7
§ 2. Фотоэлектрический эффект 12
§ 3. Эффект Комптона 25
§ 4. Эффект Допплера при движении источника света в вакууме с фотонной точки зрения 34
§ 5. Отражение и преломление света в фотонной теории. Фотоны в среде 37
§ 6. Излучение Вавилова — Черенкова Эффект Допплера при движении источника света в среде 40
§ 7. Фотоны в гравитационном поле 44
§ 8. Некоторые опыты по обнаружению корпускулярных свойств света 47

ГЛАВА II

СТРОЕНИЕ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И СПЕКТРЫ АТОМА

§ 9. Ядерная модель атома и опыты Резерфорда 50
§ 10. Определение заряда ядра из рассеяния рентгеновских лучей . . . 58
§ 11. Спектральные закономерности 61
§ 12. Постулаты Бора 65
§ 13. Спектр водорода 68
§ 14. Экспериментальное подтверждение постулатов Бора 80
§ 15. Резонансное свечение и люминесценция 87
§ 16. Принципиальные недостатки теории Бора 91

ГЛАВА III

ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА

§ 17. Гипотеза де Бройля 94
§ 18. Экспериментальные подтверждения гипотезы де Бройля 101
§ 19. Статистическая интерпретация волн де Бройля и волновой функции 112
§ 20. Соотношение неопределенностей 121

ГЛАВА IV

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. КВАНТОВАНИЕ

§ 21. Уравнение Шредингера 132
§ 22. Уравнение Шредингера и квантование 137
§ 23. Гармонический осциллятор 144
§ 24. Одномерные прямоугольные потенциальные ямы 147

§ 25. Квантование в случае сферически симметричного силового поля . . 153
§ 26. Система двух взаимодействующих частиц 155
§ 27. Квантование водородоподобного атома в сферически симметричном случае 158
§ 28. Потенциальные барьеры 163
§ 29. К объяснению контактной разности потенциалов. Холодная эмиссия электронов из металлов 174

ГЛАВА V

ДАЛЬНЕЙШЕЕ ПОСТРОЕНИЕ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И СПЕКТРЫ

§ 30. Операторный метод 179
§ 31. Момент импульса частицы 189
§ 32. Сложение угловых моментов 198
§ 33. Квантование водородного атома в общем случае 202
§ 34. Энергетические уровни и спектральные серии щелочных металлов 206
§ 35. Магнетизм атомов 215
§ 36. Опыты Штерна и Герлаха. Спин электрона 220
§ 37. Эффект Садовского и спин фотона 225
§ 38. Четыре квантовых числа электрона и тонкая структура спектральных термов 235
§ 39. Правила отбора при излучении и поглощении света 244
§ 40. Тонкая структура спектральных линий водорода и щелочных металлов 248
§ 41. Простой и сложный эффект Зеемана 252
§ 42. Магнитный резонанс 261
§ 43. Эффект Штарка 270
§ 44. Лэмбовский сдвиг уровней атомных электронов 274
§ 45. Физический вакуум и объяснение лэмбовского сдвига 277

ГЛАВА VI

АТОМНЫЕ СИСТЕМЫ СО МНОГИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

§ 46. Принцип тождественности одинаковых частиц. Принцип Паули . . 282
§ 47. Объяснение периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева 288
§ 48. Рентгеновские лучи 298
§ 49. Атом гелия 312
§ 50. Химическая связь. Молекула водорода 322
§ 51. Параводород и ортоводород 330
§ 52. Молекулярные силы 332

ГЛАВА VII

НЕКОТОРЫЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 53. Возможные состояния частицы в ограниченном объеме 338
§ 54. Теория Дебая теплоемкости твердых тел 340
§ 55. Типы связей атомов в твердых телах 347

§ 56. Колебания атомов в одномерной прямолинейной цепочке 349
§ 57. Фононы и квазичастицы 357
§ 58 Энергетические зоны в твердых телах 366
§ 59. Зонная структура и волны Блоха 372
§ 60. Сверхтекучесть. Опытные факты 383
§ 61. Понятие о теории сверхтекучести 393
§ 62. Понятие о теории сверхпроводимости 401
Именной указатель 411
Предметный указатель 413