

# ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКИ

---

*А. Бейзер*

---

Перевод с английского  
*А. Г. Беды и А. В. Давыдова*



МОСКВА АТОМИЗДАТ

1973

## PERSPECTIVES OF MODERN PHYSICS

Arthur Beiser

*Formerly Associate Professor of Physics  
New York University*

**McGraw — Hill Book Company**  
New York-St. Louis-San Francisco  
Toronto-London-Sydney

Бейзер А. **Основные представления современной физики.** Перев. с англ., М., Атомиздат, 1973, 548 с.

Современная физика является областью знаний, к которой привлечено пристальное внимание не только физиков, но и работников самых разнообразных смежных специальностей. Автор начинает изложение с основ специальной теории относительности и релятивистской механики. Затем переходит к описанию корпускулярных свойств волн и волновых свойств частиц. После изложения основ квантовой механики рассматриваются атом водорода, многоэлектронные атомы, а также химическая связь, строение и спектры молекул. Приводятся основы классической и квантовой статистики. Четыре главы знакомят с физикой твердого тела: рассмотрены вопросы о кристаллической решетке, теплоемкости по Дебаю, зонной структуре, дислокациях и проводимости. Заключительная часть книги посвящена атомному ядру, ядерным силам и моделям, ядерным реакциям и элементарным частицам. Отличительная черта книги — удачное сочетание популярности изложения с высоким научным уровнем.

## Некоторые физические константы и единицы

Ангстрем $\text{\AA}$	$10^{-10} \text{ м}$
Авогадро число $N$	$6,023 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$
Атомная единица массы $u$	$1,660 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 931,5 \text{ Мэв}$
Больцмана постоянная $k$	$1,380 \cdot 10^{-23} \text{ дж/град}$
Диэлектрическая проницаемость свободного пространства $\epsilon_0$	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ ф/м}$
Магнитная проницаемость свободного пространства $\mu_0$	$1,257 \cdot 10^{-6} \text{ вб/(а}\cdot\text{м)}$
Нейтрона масса покоя $m_n$	$1,675 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,00867 \text{ у}$
Планка постоянная $h$	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ дж}\cdot\text{сек}$
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1,054 \cdot 10^{-34} \text{ дж}\cdot\text{сек}$
Протона масса покоя $m_p$	$1,673 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,00728 \text{ у}$
Ридберг $Ry$	$2,180 \cdot 10^{-18} \text{ дж} = 13,61 \text{ эв}$
Скорость света в свободном пространстве $c$	$2,998 \cdot 10^8 \text{ м/сек}$
Ферми <i>ферми</i>	$10^{-15} \text{ м}$
Электронвольт <i>эв</i>	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ дж}$
Электрона заряд $e$	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ к}$
Электрона масса покоя $m_e$	$9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 0,00055 \text{ у}$

## СПЕКТР ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Тип излучения	$\gamma$ -излучение	Рентгеновское излучение	Ультра-фиолетовое излучение	Видимый свет	Инфракрасное излучение	Микроволновое излучение	Радиочастотное ТВ и ЧМ-вещание	излучение АМ-вещание
Длина волны, м	$10^{-12}$ - $10^{-11}$	$10^{-11}$ - $10^{-10}$	$10^{-9}$ - $10^{-8}$	$10^{-7}$ - $10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$ - $10^{-3}$	$10^{-1}$ - $10$	$10^2$ - $10^3$ - $10^4$ - $10^5$ - $10^6$ - $10^7$
Частота, гц	$10^{21}$ - $10^{20}$	$10^{19}$ - $10^{18}$	$10^{17}$ - $10^{16}$	$10^{16}$ - $10^{15}$	$10^{14}$	$10^{13}$ - $10^{12}$	$10^{10}$ - $10^8$	$10^7$ - $10^6$ - $10^5$ - $10^4$ - $10^3$ - $10^2$
Энергия кванта, эв	$10^7$ - $10^6$	$10^5$ - $10^4$	$10^3$ - $10^2$	$10^2$ - $10$	$1$	$10^{-1}$ - $10^{-2}$	$10^{-4}$ - $10^{-5}$	$10^{-6}$
Характеристическая температура, °К	$10^{10}$ - $10^9$	$10^8$ - $10^7$	$10^6$ - $10^5$	$10^5$ - $10^4$	$10^3$	$10^2$ - $10$	$10^{-1}$	$10^{-1}$
Источник излучения	Ядерные переходы	Переходы внутренних электронов	Переходы внешних электронов	Колесания молекул	Вращение молекул	Переворот спина электрона	Переворот спина ядра	
Способ получения излучения	Бетаатрон	Рентгеновская трубка	Газовый разряд, дуга, искровой разряд	Горячие нити	Магнетроны, кластроны, трубки с бегущей волной	Электрические контуры		
Метод регистрации	Гейгеровские и сцинтилляционные счетчики, ионизационные камеры	Фотоэлементы и фотоумножители	Болометры, термостолбнки	Кристаллы				

## ПРЕДИСЛОВИЕ

При написании «Основных представлений современной физики» я хотел дать обзор физических причин, обуславливающих некоторые главные свойства атомов, молекул, твердых тел и ядер; обзор, который был бы полезен и в качестве вступительного изложения для тех, кто в дальнейшем намерен посвятить себя физике или химии, и в качестве заключительного курса для тех, чьи главные интересы соответствуют другим направлениям (например, для студентов, специализирующихся в области биологии или техники). Я не пытался ни вызвать трепета у читателя, ни достичь энциклопедической полноты изложения. Полагаю, что первое лучше всего достигается при последовательном изучении предмета, когда становится отчетливой физика рассматриваемых вопросов; студенту же, ищущему второго, лучше всего служат прочные знания фундаментальных положений, обладая которыми он может изучать литературу самостоятельно.

Хотя многие идеи возникают благодаря экспериментаторам, которые стараются осмыслить полученные в лаборатории результаты, гораздо чаще принятая точка зрения на то или иное явление принадлежит теоретикам, которые пытаются понять строение и свойства вещества, используя теории и модели, подтверждаемые экспериментом. Несмотря на то что вся современная физика — и, конечно, вся наука — покоится на эмпирической основе, чаще более выгодно для экономии студенческого времени начинать с изучения концепций, обобщающих данные опытов, а не с ознакомления с самими данными или с экспериментальными методами, которыми они были получены.

Автор специально старался, где это было возможно, использовать основные идеи и методы подхода, чтобы подчеркнуть их общую применимость и дать студенту понимание того, насколько глубоко они слиты с теоретическим аппаратом физики. Например, помимо своего основного содержания теория молекулярных спектров затрагивает квантование углового момента, квантовомеханический гармонический осциллятор и статистическую механику и поэтому в этой теории, несмотря на ее специальное направление, должно найтись место для изложения упомянутого круга вопросов.

Хотя я касался больше физики каждого явления, чем его математической стороны, тем не менее я ощущал необходимость не только рассказать, но и показать, как получаются численные результаты. По-

сколько это учебное пособие, а не развлекательный роман, я не опускал промежуточные ступени в различных рассуждениях, а, наоборот, старался сделать их в достаточной степени полными. Я надеюсь, что читатели, математические навыки которых еще несовершенны, не испытают какого-либо неудобства, в действительности они, вероятно, выиграют оттого, что увидят и сам процесс выделки ткани и получающийся в результате гобелен. Однако не следует относиться к этой книге как к учебнику квантовой механики или статистической механики. Это скорее книга о современной физике. Это означает практически, что я развивал идеи упомянутых направлений лишь в той степени, в какой это необходимо для понимания главных концепций атомной, молекулярной, ядерной физики и физики твердого тела.

*Артур Бейзер*

# Глава 1

## СПЕЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

Изучение современной физики начнем с рассмотрения специальной теории относительности. Это логически правильно, поскольку вся физика в конечном счете связана с измерениями, а теория относительности дает анализ того, как результаты измерений зависят от условий, в которых находится наблюдатель по отношению к наблюдаемому явлению. Из теории относительности возникла новая механика, в которой существует тесная связь между пространством и временем, массой и энергией. Без этих соотношений было бы невозможно понять сущность микромира, выяснение которой является центральной проблемой современной физики.

### § 1.1. ОПЫТ МАЙКЕЛЬСОНА — МОРЛИ

Волновая теория света была предложена и до конца разработана за несколько десятилетий до того, как стала известна электромагнитная природа волн. Пионерам оптики было удобно рассматривать световые волны как колебания заполняющей все пространство упругой среды, называемой *эфиром*. Успешное описание ими явлений дифракции и интерференции с помощью волн эфира сделало понятие эфира настолько общепризнанным, что его существование признавалось несомненным. Развитие Максвеллом электромагнитной теории света в 1864 г. и экспериментальное подтверждение ее Герцем в 1887 г. лишили эфир большинства его свойств, однако никто, по-видимому, в то время не собирався отбросить основную идею, связанную с эфиром: свет распространяется относительно некоторой универсальной системы отсчета. Рассмотрим эту идею с помощью простой аналогии.

На рис. 1.1 изображена схема участка реки шириной  $D$  со скоростью течения  $v$ . Две лодки начинают двигаться от одного берега реки с одинаковыми скоростями  $V$ . Лодка  $A$  пересекает реку, направляясь к точке на другом берегу прямо напротив исходного пункта, а затем возвращается; лодка  $B$  проходит вниз по течению расстояние  $D$  и возвращается к месту старта. Вычислим время, требуемое для завершения каждой поездки.

Если лодка  $A$  движется перпендикулярно течению реки, то ее будет сносить вниз по течению от цели, находящейся на другом берегу (рис. 1.2). Чтобы скомпенсировать это, необходимо направить ее не-

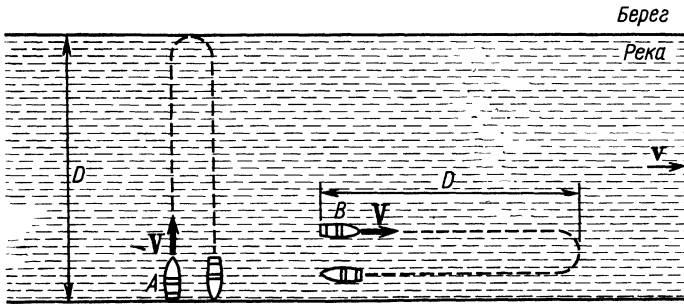
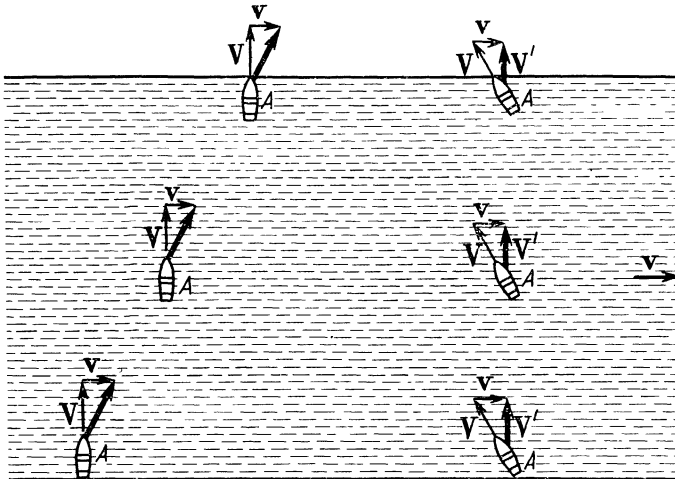


Рис. 1.1. Лодка *A* плывет поперек реки и возвращается в свою исходную точку, в то время как лодка *B* спускается вниз по течению на такое же расстояние, а затем возвращается.

сколько выше по течению, т. е. необходимо, чтобы составляющая скорости в направлении против течения была точно равна  $-v$  (что должно исключить действие скорости течения реки  $v$ ); при этом составляющая  $V'$  играет роль эффективной скорости в направлении поперек реки. Из рис. 1.2 видно, что эти скорости связаны формулой  $V^2 = V'^2 + v^2$ , и реальная скорость, с которой лодка *A* пересекает реку, равна  $V' = \sqrt{V^2 - v^2} = V \sqrt{1 - v^2/V^2}$ . Значит, время, требуемое для пересечения реки, равно расстоянию  $D$ , деленному на скорость  $V'$ . Поскольку возвращение займет столько же времени, общий расход времени  $t_A$  вдвое больше  $D/V'$ , т. е.

$$t_A = 2D/V \sqrt{1 - v^2/V^2}. \quad (1.1)$$

Рис. 1.2. Лодка *A* должна отклоняться вверх по течению от поперечного курса, чтобы идти прямо поперек реки.





В случае лодки  $B$  дело обстоит несколько иначе. Когда она направляется вниз по течению, ее скорость относительно берегов равна собственной скорости  $V$  плюс скорость течения реки  $v$  (рис. 1.3) и она проходит путь  $D$  за время  $D/(V+v)$ . На обратном пути, однако, скорость лодки  $B$  по отношению к берегам равна собственной скорости  $V$  минус скорость течения реки  $v$ . Поэтому на прохождение расстояния  $D$  вверх по течению до исходной точки требуется большее время, равное  $D/(V-v)$ . Общий расход времени  $t_B$  равен сумме этих величин:  $t_B = D/(V+v) + D/(V-v)$ . Приведя оба слагаемых к общему знаменателю  $(V+v)(V-v)$ , получим

$$t_B = \frac{D(V+v) + D(V-v)}{(V-v)(V+v)} = \frac{2DV}{V^2 - v^2} = \frac{2D/V}{1 - v^2/V^2}, \quad (1.2)$$

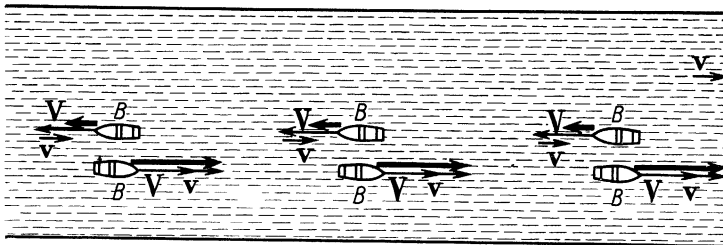
т. е. больше соответствующего общего времени  $t_A$  движения лодки  $A$ . Отношение времен  $t_A$  и  $t_B$  равно

$$t_A/t_B = \sqrt{1 - v^2/V^2}. \quad (1.3)$$

Если известны общая скорость  $V$  обеих лодок и отношение  $t_A/t_B$ , можно определить скорость  $v$  течения реки.

Подобные рассуждения можно применить к прохождению световых волн в эфире. Если существует эфир, заполняющий все пространство, то мы движемся сквозь него по крайней мере со скоростью орбитального движения Земли вокруг Солнца, равной  $3 \cdot 10^4$  м/сек; если Солнце тоже движется, наша скорость относительно эфира должна быть даже больше (рис. 1.4.). С точки зрения наблюдателя, находящегося на Земле, эфир движется мимо Земли. Чтобы заметить это движение, мы можем использовать вместо пары лодок два световых луча, создаваемых полупрозрачными посеребренными зеркалами (рис. 1.5). Один из них движется к зеркалу перпендикулярно направлению течения эфира, а другой — параллельно этому направлению. Оптическое устройство таково, что оба пучка возвращаются к одному и тому же экрану, рассматриваемому наблюдателем. Назначение прозрачной стеклянной пластинки состоит в том, чтобы оба пучка проходили одинаковые толщины воздуха и стекла.

Рис. 1.3. К скорости идущей вниз по течению лодки  $B$  относительно берега добавляется скорость течения реки, в то время как скорость движения против течения уменьшается на ту же величину.



Если длины путей двух пучков света *в точности* одинаковы, они достигают экрана в одной и той же фазе, интерферируют, усиливая друг друга, и возникает ярко освещенное поле зрения. Однако движение эфира в указанном направлении должно привести к тому, что пучкам света потребуются различные промежутки времени на прохождение от полупрозрачного зеркала до экрана и поэтому они не смогут уже достичь экрана в одинаковой фазе и будут интерферировать, гася друг друга. По существу в этом и состоит знаменитый опыт, выполненный в 1887 г. американскими физиками Майкельсоном и Морли.

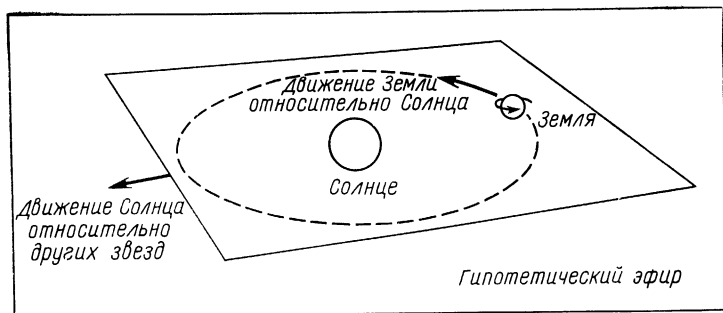
В реальном эксперименте зеркала не в точности перпендикулярны друг другу, поэтому наблюдаемая на экране картина состоит из ряда ярких и темных интерференционных полос, возникших вследствие разностей в длинах путей между идущими рядом световыми волнами (рис. 1.6). Если какой-либо из оптических путей в приборе меняет свою длину, интерференционные полосы кажутся движущимися по экрану, поскольку в каждой точке экрана происходят последовательные усиления и ослабления волн. Стационарный прибор в этих условиях не может дать нам никакой информации относительно какой-либо разницы двух путей. Но если его повернуть на  $90^\circ$ , два пути обменяются своими ориентациями относительно гипотетического потока эфира так, что пучок, которому первоначально требовалось время  $t_A$  на прохождение пути туда и обратно, теперь затрачивает  $t_B$ , и наоборот. Если эти промежутки времени различны, то интерференционные полосы будут двигаться поперек экрана во время вращения прибора.

Подсчитаем сдвиг интерференционных полос, который можно ожидать на основании теории эфира. Из уравнений (1.1) и (1.2) получаем следующее выражение для обусловленной дрейфом эфира разности времен прохождения двух путей:

$$\Delta t = t_B - t_A = 2D/V(1 - v^2/V^2) - 2D/V\sqrt{1 - v^2/V^2}.$$

Здесь  $v$  — скорость эфира, которую примем равной орбитальной скорости Земли  $3 \cdot 10^4$  м/сек, а  $V$  — скорость света  $c$ , причем  $c = 3 \cdot 10^8$  м/сек.

Рис. 1.4. Движение Земли в гипотетическом эфире.



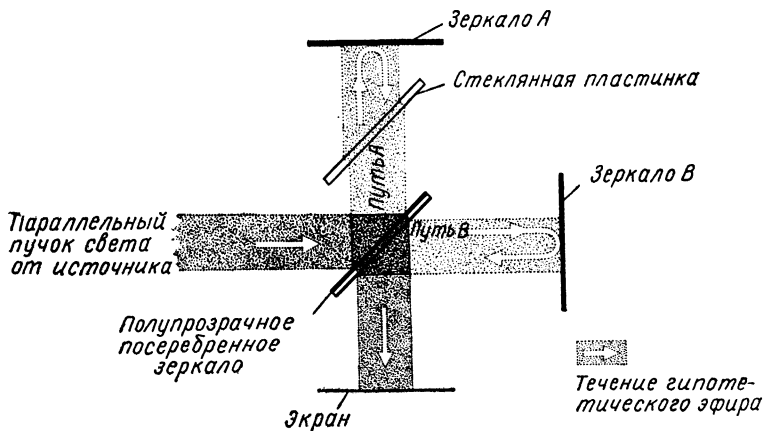


Рис. 1.5. Опыт Майкельсона — Морли.

Значит,  $v^2/V^2 = v^2/c^2 = 10^{-8}$ , что много меньше единицы.

В соответствии с теоремой о биноме,

$$(1 \pm x)^n = 1 \pm nx + \frac{n(n-1)x^2}{2!} \pm \frac{n(n-1)(n-2)x^3}{3!} + \dots,$$

что справедливо для  $x^2 < 1$ . Если величина  $x$  очень мала по сравнению с 1, то  $(1 \pm x)^n \approx 1 \pm nx$ . Таким образом, можно выразить  $\Delta t$  в хорошем приближении так:

$$\Delta t = 2D/c [(1 + v^2/c^2) - (1 + v^2/2c^2)] = (D/c) (v^2/c^2).$$

В этом выражении  $D$  — расстояние между полупрозрачным зеркалом и каждым из других зеркал. Разность путей  $d$ , соответствующая разности промежутков времени  $\Delta t$ , равна  $d = c\Delta t$ . Если  $d$  соответствует сдвигу интерференционной картины на  $n$  полос, то  $d = n\lambda$ , где  $\lambda$  —



Рис. 1.6. Картина интерференционных полос, наблюдаемая в опыте Майкельсона — Морли.

длина волны используемого света. Сравнивая две эти формулы для  $d$ , находим, что  $n = c\Delta t/\lambda = Dv^2/\lambda c^2$ .

В реальном опыте Майкельсон и Морли могли сделать  $D$  величиной около  $10$  м по эффективной длине, применяя многократные отражения, а длина волны использованного ими света составляла около  $5000 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ). Ожидаемый сдвиг полос для каждого пути при повороте прибора на  $90^\circ$ , таким образом, равен

$$n = \frac{Dv^2}{\lambda c^2} = \frac{10 \text{ м} \cdot (3 \cdot 10^4 \text{ м/сек})^2}{5 \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м/сек})^2} = 0,2 \text{ полосы.}$$

Поскольку такой сдвиг полос должен иметь место для каждого из двух вариантов прохождения световых пучков, общий сдвиг составил бы  $2n$ , или  $0,4$  полосы. Сдвиг такой величины легко наблюдаем, поэтому Майкельсон и Морли ожидали, что смогут непосредственно установить существование эфира.

Ко всеобщему удивлению не было обнаружено вообще никакого сдвига полос. Эксперименты проводили в различные времена года и в разных местах (с той же целью выполнялись и другие опыты) — выводы были всегда одинаковы: никакого движения сквозь эфир не наблюдается.

Отрицательный результат опыта Майкельсона — Морли имел два следствия. Во-первых, он сделал несостоятельной гипотезу эфира, показав, что эфир не обладает измеримыми свойствами — бесславный конец того, что некогда было общепризнанной идеей. Во-вторых, он привел к мысли о новом физическом принципе: скорость света в пустом пространстве одна и та же везде и не зависит от движения источника или наблюдателя.

## § 1.2. СПЕЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

Мы упомянули о роли эфира как универсальной системы отсчета, по отношению к которой, как предполагалось, распространяются световые волны. Когда мы говорим «движение», конечно, мы подразумеваем «движение относительно системы отсчета». Последней может служить дорога, поверхность Земли, Солнце, центр нашей Галактики. Но в каждом случае мы должны дать определение системе отсчета. Камни, падающие на Бермудах и в Перте в Австралии, в обоих случаях падают «вниз», и тем не менее они движутся точно в противоположных направлениях относительно центра Земли. Какая система отсчета в этих условиях правильна: поверхность Земли или ее центр? Ответ заключается в том, что *все* системы отсчета одинаково правильны, хотя в конкретном случае одна из них может оказаться более удобной. Если бы существовал эфир, заполняющий все пространство, то можно было бы определять все движения по отношению к нему, и обитатели Бермуд и Перта избежали бы своих затруднений. Отсутствие эфира означает тогда, что нет универсальной системы отсчета и, таким образом, все дви-

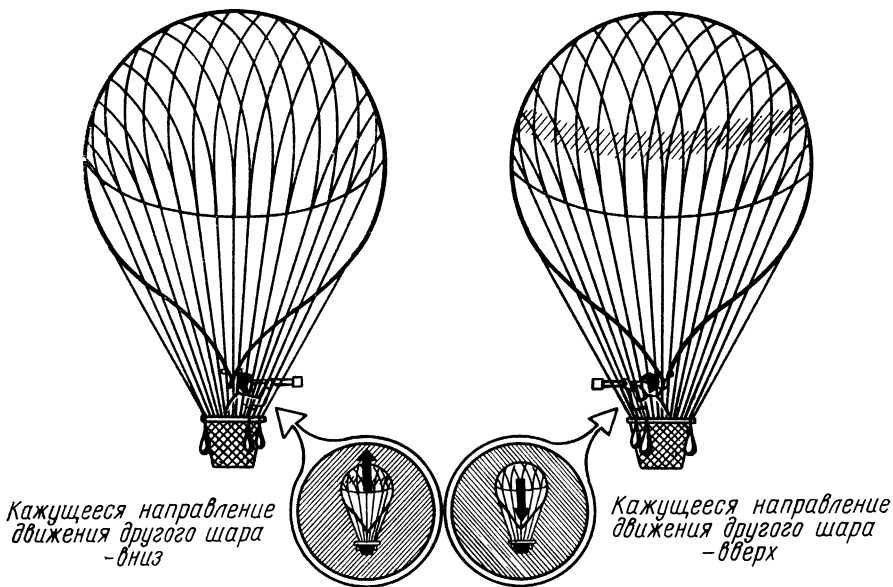


Рис. 1.7. Всякое движение происходит относительно наблюдателя.

жения существуют только относительно лица или прибора, наблюдающего их. Если мы находимся на непривязанном воздушном шаре над однородной грядой облаков и видим другой свободный шар, положение которого по отношению к нам изменяется, у нас нет возможности выяснить, какой шар «действительно» движется (рис. 1.7). Если бы мы были изолированы во Вселенной, то не было бы способа определить, находимся ли мы в движении или нет, поскольку без системы отсчета понятие движения не имеет смысла.

Теория относительности явилась результатом анализа физических следствий того факта, что универсальная система отсчета отсутствует. Специальная теория относительности, развитая Альбертом Эйнштейном в 1905 г., имеет дело с задачами, связанными с *инерциальными системами отсчета*, которыми являются системы отсчета, движущиеся с постоянной скоростью по отношению друг к другу. Общая теория относительности, предложенная Эйнштейном десять лет спустя, решает проблемы, связанные с системами отсчета, ускоренными одна относительно другой. Наблюдатель в изолированной лаборатории *может* замечать ускорения. Каждый, кто был в лифте или на карусели, может подтвердить это утверждение на основании собственного опыта.

Специальная теория относительности опирается на два постулата. Первый из них утверждает, что **законы физики можно выразить в уравнениях, имеющих одну и ту же форму во всех системах отсчета, движущихся с постоянными скоростями по отношению друг к другу**. Этот постулат выражает отсутствие универсальной системы отсчета. Если бы законы физики имели различные формы для разных наблюдателей,

находящихся в относительном движении, то по этим различиям можно было бы определить, какой из предметов «покоится» в пространстве, а какой «движется». Но поскольку нет абсолютной системы отсчета, в природе не существует подобного различия; отсюда следует приведенный выше постулат.

Второй постулат специальной теории относительности утверждает, что **скорость света в свободном пространстве имеет одинаковое значение для всех наблюдателей независимо от их состояния движения**. Этот постулат непосредственно следует из результата опыта Майкельсона — Морли (и других).

На первый взгляд трудно представить себе, что эти постулаты являются радикальными. В действительности они опровергают почти все интуитивные представления о времени и пространстве, складывающиеся у нас на основании нашего повседневного опыта. Простой пример проиллюстрирует это утверждение. На рис. 1.8 мы снова имеем две лодки, *A* и *B*, причем лодка *A* покоится на воде, а лодка *B* плывет с постоянной скоростью  $v$ . Стоит густой туман и поэтому ни на одной из лодок наблюдатели не имеют представления о том, какая из них движется. В тот момент, когда *B* находится рядом с *A*, вспыхивает световой сигнал. Свет вспышки равномерно распространяется во всех направлениях в соответствии со вторым постулатом специальной теории относительности. Наблюдатели в лодках должны видеть сферический фронт световой волны, распространяющийся от каждого из них, находящегося в центре сферы (в соответствии с первым постулатом специальной теории относительности), даже несмотря на то, что один из них меняет свое положение относительно места, в котором произошла вспышка. Наблюдатели не могут определить, кто из них меняет свое положение,

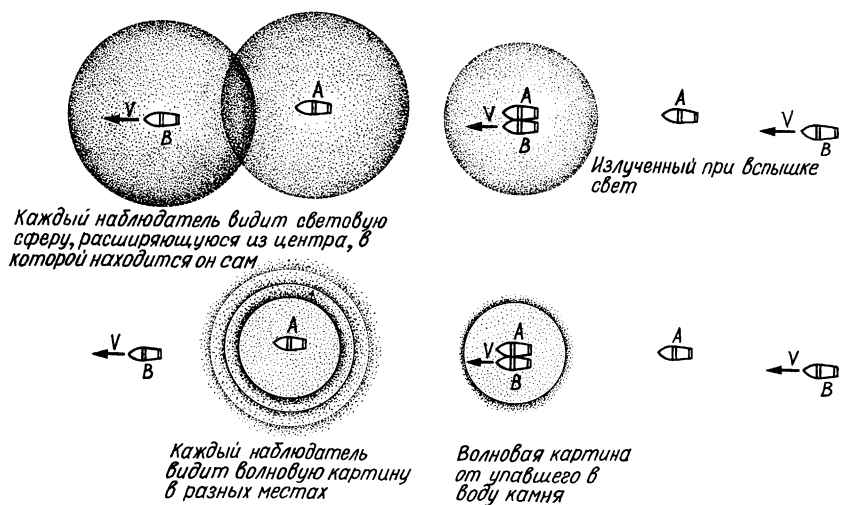


Рис. 1.8. Релятивистские явления отличаются от тех, с которыми приходится иметь дело в повседневном опыте.

поскольку туман скрывает от них любую систему отсчета, кроме каждой из лодок, и, значит, они оба должны видеть одинаковые явления, так как скорость света одинакова для каждого из них.

Почему ситуация, изображенная на рис. 1.8, необычна? Рассмотрим аналогичный случай, более знакомый нам. Лодки находятся в море в ясный день и в тот момент, когда они оказываются рядом, кто-то, находящийся в одной из лодок, бросает камень в воду. От этого места расходятся круговые волны, как показано внизу на рис. 1.8. Наблюдателям в каждой из лодок волновая картина *кажется различной*. Просто замечая, находится ли он или нет в центре волновой картины, каждый наблюдатель может сказать, движется ли он относительно воды или нет. Вода сама является системой отсчета, и наблюдатель в лодке, движущейся по воде, измеряет по отношению к себе скорости волн, оказывающиеся разными в различных направлениях, в отличие от одинаковых скоростей волн, измеренных наблюдателем в покоящейся лодке. Важно понять, что движение и волны *в воде* совершенно отличаются от движения и волн *в пространстве*. Вода сама по себе есть система отсчета, в то время как пространство таковой не является, и скорости волн в воде меняются в зависимости от движения наблюдателя, в то время как скорости волн света в пространстве остаются неизменными.

Единственный путь истолкования того факта, что наблюдатели в двух лодках в нашем первом примере воспринимают одинаковые расширяющиеся световые сферы, заключается в рассмотрении системы координат каждого наблюдателя с точки зрения другого с учетом их относительного движения. Развивая эту идею с использованием только общепринятых законов физики и постулатов Эйнштейна, мы придем к предсказанию многих характерных эффектов. Одним из триумфов современной физики явилось экспериментальное подтверждение существования этих эффектов.

### § 1.3. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГАЛИЛЕЯ

Предположим, что мы находимся в системе отсчета  $S$  и обнаруживаем, что координаты места, где в момент времени  $t$  произошло некоторое событие, равны  $x, y, z$ . Наблюдатель, расположенный в другой системе отсчета,  $S'$ , движущейся по отношению к  $S$  с постоянной скоростью  $v$ , считает, что то же самое событие происходит в момент времени  $t'$  в точке с координатами  $x', y', z'$ . (Для упрощения нашей задачи предположим, что  $v$  имеет направление  $+x$ , как показано на рис. 1.9.) Как измеренные значения  $x, y, z, t$  связаны с  $x', y', z', t'$ ?

На первый взгляд ответ кажется достаточно очевидным. Если время в обеих системах измеряется от момента, когда начала координат  $S$  и  $S'$  совпадают, измерения в направлении  $x$ , сделанные в системе  $S$ , будут превышать результаты измерений в системе  $S'$  на величину  $vt$ , представляющую собой расстояние, на которое система  $S'$  продвинулась в направлении  $x$ . Таким образом,

$$x' = x - vt. \quad (1.4)$$

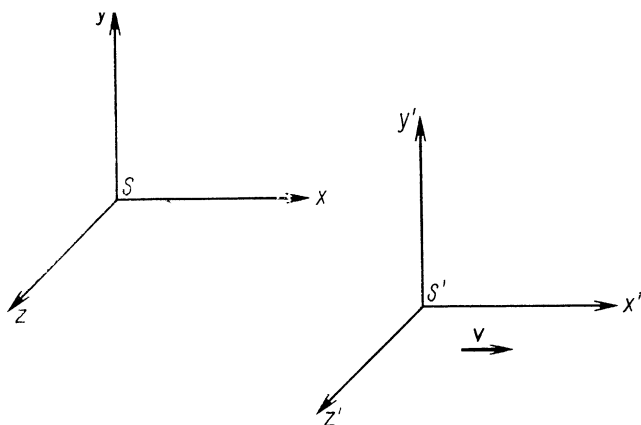


Рис. 1.9. Система отсчета  $S'$  движется в направлении  $+x$  со скоростью  $v$  относительно системы  $S$ .

В направлениях  $y$  и  $z$  нет относительного движения и поэтому

$$y' = y; \quad (1.5)$$

$$z' = z. \quad (1.6)$$

Согласно с нашим повседневным опытом, предполагаем далее, что

$$t' = t. \quad (1.7)$$

Набор уравнений (1.4) — (1.7) известен под названием *преобразования Галилея*.

Для того чтобы перейти от составляющих скорости, измеренных в системе  $S$ , к их эквивалентам в системе  $S'$  в соответствии с преобразованиями Галилея, мы просто продифференцируем уравнения (1.4) — (1.6) по времени:

$$v'_x = dx'/dt' = v_x - v; \quad (1.8)$$

$$v'_y = dy'/dt' = v_y; \quad (1.9)$$

$$v'_z = dz'/dt' = v_z. \quad (1.10)$$

Хотя и преобразования Галилея, и вытекающие из них преобразования скорости согласуются с нашими интуитивными представлениями, и те и другие нарушают оба постулата специальной теории относительности. Первый постулат требует идентичных уравнений физических законов в обеих системах отсчета  $S$  и  $S'$ , однако основные уравнения теории электричества и магнетизма сильно различаются по форме, когда для преобразования величин, измеренных в одной системе, в их эквиваленты в другой системе применяются уравнения (1.4) — (1.7). Второй постулат говорит об одинаковой величине скорости света вне зависимости от того, определена она в  $S$  или в  $S'$ . Однако если измеренная скорость света в направлении  $x$  в системе  $S$  равна  $c$ , то согласно



уравнению (1.8) в системе  $S'$  она равна  $c = c - v$ . Ясно, что если должны удовлетворяться постулаты специальной теории относительности, требуются иные преобразования.

#### § 1.4. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛОРЕНЦА

Выведем набор уравнений преобразований непосредственно из постулатов специальной теории относительности. Разумно предположить следующую зависимость между  $x$  и  $x'$ :

$$x' = k(x - vt), \quad (1.11)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности, который не зависит ни от  $x$ , ни от  $t$ , но может быть функцией  $v$ . Выбор уравнения (1.11) следует из нескольких соображений: 1) оно линейно относительно  $x$  и  $x'$  и поэтому единичное событие в системе  $S$  соответствует единичному событию в системе  $S'$ , как и должно быть; 2) оно несложно, а простое решение проблемы всегда должно исследоваться в первую очередь; 3) есть возможность свести его к уравнению (1.4), которое справедливо в обычной механике.

Поскольку уравнения физики должны иметь одинаковую форму в системах  $S$  и  $S'$ , нам достаточно лишь изменить знак  $v$  (для учета различия в направлениях относительно движения), чтобы написать соответствующее уравнение для  $x$  через  $x'$  и  $t'$ :

$$x = k(x' + vt'). \quad (1.12)$$

Коэффициент  $k$  должен быть одинаковым в обеих системах отсчета, так как никакого различия между  $S$  и  $S'$ , кроме знака  $v$ , нет.

Как и в случае преобразования Галилея, ничто не указывает на возможность различия между соответствующими парами координат  $y$ ,  $y'$  и  $z$ ,  $z'$ , направления отсчета которых перпендикулярны  $v$  (см. § 1.6). Следовательно,

$$y' = y; \quad (1.13)$$

$$z' = z. \quad (1.14)$$

Временные координаты  $t$  и  $t'$ , однако, не равны. Это видно, если подставить значение  $x'$  из уравнения (1.11) в уравнение (1.12):  $x = k^2(x - vt) + kv t'$ . Отсюда находим, что

$$t' = kt + (1 - k^2)x/kv. \quad (1.15)$$

Уравнения (1.11), (1.13) — (1.15) образуют систему преобразований координат, удовлетворяющую первому постулату специальной теории относительности. Второй постулат этой теории дает нам возможность определить  $k$ . В момент времени  $t = 0$  начала двух систем отсчета  $S$  и  $S'$  находятся в одном и том же месте согласно нашим начальным условиям и при этом также и  $t' = 0$ . Допустим, что в общем начале координат  $S$  и  $S'$  в момент времени  $t = t' = 0$  происходит вспышка света и наблюдатели в каждой системе измеряют скорость распро-

странения света. Оба наблюдателя должны получить одну и ту же скорость света, а это означает, что в системе S

$$x = ct, \quad (1.16)$$

в то время как в системе S'

$$x' = ct'. \quad (1.17)$$

Подставим в уравнение (1.17) выражения (1.11) и (1.15) для  $x'$  и  $t'$ :

$$k(x - vt) = ckt + (1 - k^2)cx/kv,$$

и решим это уравнение относительно  $x$ :

$$x = \frac{ckt + vkt}{k - (1 - k^2)c/kv} = ct \left[ \frac{k + (v/c)k}{k - (1 - k^2)c/kv} \right] = ct \left[ \frac{1 + (v/c)}{1 - (1/k^2 - 1)c/v} \right].$$

Это выражение для  $x$  совпадает с (1.16) при условии, что выражение в скобках равно 1. Значит,

$$[1 + (v/c)]/[1 - (1/k^2 - 1)c/v] = 1,$$

откуда

$$k = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (1.18)$$

Подставив это выражение в уравнения (1.11) и (1.15), получим полный набор преобразований результатов измерений события в системе S в соответствующие результаты измерений в системе S':

$$x' = (x - vt)/\sqrt{1 - v^2/c^2}; \quad (1.19)$$

$$y' = y; \quad (1.20)$$

$$z' = z; \quad (1.21)$$

$$t' = [t - (vx/c^2)]/\sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (1.22)$$

Уравнения (1.19) — (1.22) представляют собой *преобразования Лоренца*. Они впервые были получены голландским физиком Лоренцем, показавшим, что основные формулы электромагнетизма остаются одинаковыми во всех системах отсчета, находящихся в равномерном относительном движении, лишь при использовании этих преобразований координат. Никто, однако, не пользовался этими преобразованиями до тех пор, пока через несколько лет Эйнштейн не открыл всю их важность.

Чтобы преобразовать результаты измерений из системы S' в S, достаточно лишь заменить в уравнениях преобразования Лоренца величины со штрихом нештрихованными и наоборот и  $v$  заменить  $-v$ . Таким образом, *обратные преобразования Лоренца* имеют следующий вид:

$$x = (x' + vt')/\sqrt{1 - v^2/c^2}; \quad (1.23)$$

$$y = y'; \quad (1.24)$$

$$z = z'; \quad (1.25)$$

$$t = [t' + (vx'/c^2)]/\sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (1.26)$$

Два очевидных аспекта преобразований Лоренца стоят того, чтобы их отметить. Первый заключается в том, что измерения как времени, так и положения зависят от системы отсчета наблюдателя, и поэтому два события, происходящие в одной системе отсчета одновременно в разных местах, могут не быть одновременными в другой системе. Второй аспект состоит в том, что уравнения Лоренца сводятся к обычным уравнениям Галилея (1.4) — (1.7), когда относительная скорость  $v$  систем  $S$  и  $S'$  мала по сравнению со скоростью света  $c$ . Поэтому можно предвидеть, что специфические следствия специальной теории относительности (см. дальше) проявляются лишь в тех случаях, когда приходится иметь дело с огромными скоростями.

### § 1.5. СОКРАЩЕНИЕ ДЛИНЫ ПО ЛОРЕНЦУ — ФИЦДЖЕРАЛЬДУ

Вдоль оси  $x'$  в движущейся системе отсчета  $S'$  лежит стержень. Наблюдатель, находящийся в этой системе, определяет координаты его концов как  $x'_1$  и  $x'_2$  и заключает, что длина стержня  $L_0$  равна

$$L_0 = x'_2 - x'_1. \quad (1.27)$$

Предположим, что та же величина определяется в системе отсчета  $S$ , относительно которой стержень движется со скоростью  $v$ . Будет ли длина  $L$ , измеренная в системе  $S$ , равна длине  $L_0$ , измеренной в  $S'$ ? Выразимся более доступно: если метровая линейка находится в движущемся автомобиле (система  $S'$ ), то будет ли она казаться наблюдателю, стоящему около дороги (система  $S$ ), той же длины, что и человеку, сидящему в автомобиле?

Чтобы найти  $L$ , используем преобразования Лоренца для перехода от координат  $x'_1$  и  $x'_2$  в движущейся системе  $S'$  к соответствующим координатам  $x_1$  и  $x_2$  в покоящейся системе  $S$ . Поскольку измерения  $x_1$  и  $x_2$  делаются в один и тот же момент времени  $t$ , из уравнения (1.19) имеем:

$$\begin{aligned} x'_1 &= (x_1 - vt) / \sqrt{1 - v^2/c^2}; \\ x'_2 &= (x_2 - vt) / \sqrt{1 - v^2/c^2}, \end{aligned}$$

откуда

$$L_0 = x'_2 - x'_1 = (x_2 - x_1) / \sqrt{1 - v^2/c^2}.$$

По определению длина  $L$ , измеренная в покоящейся системе отсчета  $S$ , равна

$$L = x_2 - x_1. \quad (1.28)$$

Отсюда

$$L_0 = L / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

или

$$L = L_0 \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (1.29)$$

Предмет, движущийся относительно наблюдателя, кажется последнему более коротким, чем в случае, когда этот предмет покоится относительно него. Это явление известно как *сокращение длины по Лоренцу — Фицджеральду*.

Поскольку относительная скорость двух систем  $S$  и  $S'$  входит в уравнение (1.29) лишь как  $v^2$ , не имеет значения, какую из систем называть  $S$  и какую  $S'$ . Если длина космического корабля на стартовой площадке равна  $L_0$ , то когда он летит со скоростью  $v$ , его длина равна  $L = L_0 \sqrt{1 - v^2/c^2}$ . Человеку на этом корабле оставшиеся на Земле предметы будут казаться короче, чем казались, когда он сам был на Земле, тоже в  $\sqrt{1 - v^2/c^2}$  раз. Длина предмета максимальна, когда она измеряется в системе отсчета, где этот предмет покоится; длина оказывается меньшей, если ее измерять в системе отсчета, где предмет движется.

Отношение  $L$  к  $L_0$  из уравнения (1.29) то же самое, что получается из уравнения (1.3) для отношения времени прохождения двух световых пучков, поэтому соблазнительно интерпретировать результаты опыта Майкельсона — Морли как доказательство сокращения длины их прибора в направлении движения Земли. Эта интерпретация проверялась Кеннеди и Торндайком в аналогичном эксперименте с использованием интерферометра с плечами неравной длины. Они тоже не обнаружили сдвига интерференционных полос, а это означало, что результаты опытов следует рассматривать как доказательство отсутствия эфира вместе со всем, что под этим подразумевается, а не только как указание на происходящие сокращения размеров прибора.

Релятивистское сокращение длины пренебрежимо мало при обычных скоростях, но оно становится важным при скоростях, близких к скорости света. Скорость в 2000 км/сек кажется нам огромной, но она приводит к сокращению длины в направлении движения всего лишь до величины

$$L/L_0 = \sqrt{1 - v^2/c^2} = \sqrt{1 - \frac{(2000 \text{ км/сек})^2}{(300\,000 \text{ км/сек})^2}} = 0,999978 = 99,9978 \%$$

от длины в состоянии покоя. С другой стороны, тело, движущееся со скоростью 0,9 скорости света, укорачивается до

$$L/L_0 = \sqrt{1 - (0,9c)^2/c^2} = 0,436 = 43,6 \%$$

своей длины в состоянии покоя, что уже представляет собой значительное изменение.

Лоренц-фицджеральдовское сокращение длины происходит только в направлении относительного движения: если  $v$  параллельно  $x$ , то размеры движущегося предмета вдоль осей  $y$  и  $z$  одинаковы в обеих системах  $S$  и  $S'$ . На реальной фотографии быстро движущегося предмета могут обнаружиться искажения, несколько различающиеся в зависимости от направления, в котором наблюдался предмет, и от отношения  $v/c$ . Причина этого заключается в том, что свет, приходящий к фотоаппарату (или к глазу, если угодно) от более удаленных частей пред-

мета, был испущен раньше пришедшего от более близких частей; фотоаппарат «видит» на самом деле составную картину, поскольку предмет был в разных положениях, когда испускались лучи света, создавшие отдельные элементы изображения на пленке. Этот эффект приводит к тому, что вместо лоренц-фицджеральдовского сокращения возникает кажущееся увеличение длины движущегося предмета в направлении движения. Трехмерное тело, такое, как куб, может казаться вращающимся или меняющимся по форме опять-таки в зависимости от положения наблюдателя и величины  $v/c$ . Этот визуальный эффект надо отличать от собственно лоренц-фицджеральдовского сокращения длины, являющегося физическим явлением. Если бы этого сокращения не было, движущееся тело казалось бы иным, чем в случае, когда оно покоится, но различие было бы другого рода.

Интересно отметить, что приведенный подход к визуальному восприятию быстро движущихся объектов не рассматривался вплоть до 1959 г., т. е. в течение 54 лет после опубликования специальной теории относительности.

### § 1.6. ЗАМЕДЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ

Интервалы времени тоже меняются вследствие относительного движения. Часы, движущиеся относительно наблюдателя, кажутся тикающими менее часто, чем в случае, когда они находятся относительно него в покое. Если мы, находясь в системе отсчета  $S$ , измеряем длину интервала времени  $t$ , в течение которого происходит некоторое событие в системе отсчета  $S'$ , движущейся относительно нас, то наши часы укажут более длинный интервал времени, чем соответствующий интервал  $t_0$ , измеренный часами, находящимися в движущейся системе. Этот эффект называется *замедлением времени*.

Чтобы увидеть, как возникает замедление времени, представим себе часы, находящиеся в точке  $x'$  в движущейся системе отсчета  $S'$ . Когда наблюдатель в системе  $S'$  обнаруживает, что наступил момент времени  $t'_1$ , наблюдатель в  $S$  сделает отсчет времени  $t_1$ , причем согласно уравнению (1.26)

$$t_1 = [t'_1 + (vx'/c^2)]/\sqrt{1-v^2/c^2}.$$

Когда для наблюдателя в движущейся системе отсчета пройдет интервал времени  $t_0$ , он обнаружит, что по его часам теперь наступил момент времени  $t'_2$ . Значит,

$$t_0 = t'_2 - t'_1. \quad (1.30)$$

Наблюдатель в системе  $S$  определит, однако, что конец того же временного интервала соответствует моменту времени

$$t_2 = [t'_2 + (vx'/c^2)]/\sqrt{1-v^2/c^2},$$

и поэтому для него продолжительность интервала времени  $t$  будет равна

$$t = t_2 - t_1 = (t_2' - t_1') / \sqrt{1 - v^2/c^2} \quad (1.31)$$

или

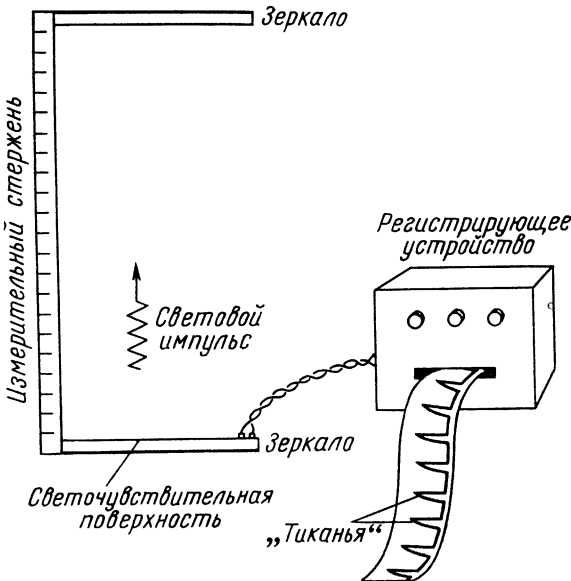
$$t = t_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (1.32)$$

Измерения с помощью покоящихся часов дают более длинный интервал времени между событиями, происходящими в движущейся системе отсчета, чем показывают часы, движущиеся вместе с этой системой.

Замедление хода часов при движении представляет собой настолько замечательное явление, что оно заслуживает дальнейшего рассмотрения. Вместо того чтобы исходить из преобразований Лоренца, исследуем непосредственно механизм действия часов и посмотрим, как относительное движение влияет на то, что мы измеряем.

Возможна весьма простая конструкция часов, состоящих из стержня длиной  $L$  с зеркалами на каждом конце (рис. 1.10). Импульс света отражается вверх и вниз двумя зеркалами, а на одном из зеркал установлено устройство, нужное для того, чтобы создавать своего рода «тиканье» каждый раз, когда импульс света воздействует на него. (Таким устройством может быть нанесенная на зеркало фоточувствительная поверхность, которая способна давать электрический сигнал, когда при-

Рис. 1.10. Простые часы. Каждое «тиканье» соответствует циклу прохождения светового импульса от нижнего зеркала к верхнему и обратно.



ходит световой импульс.) Интервал времени  $t_0$  между последовательными щелчками часов равен

$$t_0 = 2L/c. \quad (1.33)$$

Если стержень имеет длину  $l$  м, то  $t_0 = 2 \text{ м} / 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек} = 0,67 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$  и в секунду происходит  $1,5 \cdot 10^8$  тиканий.

Предположим, изготовлено двое идентичных часов этого типа и одни из них установлены на космическом корабле в положении, перпендикулярном к направлению движения, в то время как другие оставлены покоящимися на поверхности Земли.

Первый вопрос, на который надо ответить: изменится ли измеряемая с Земли длина стержня на космическом корабле, когда последний придет в движение? Мы предположили ранее в уравнении (1.20), что  $y' = y$  и, следовательно, различия в длине не будет. Подтвердим теперь это утверждение с помощью гипотетического эксперимента. На Земле к концам измерительного стержня, предназначенного для космического корабля, прикреплены карандаши. Поднеся этот стержень к стержню, остающемуся на Земле, делают на последнем отметки карандашами. Затем космический корабль приходит в движение и та же процедура повторяется, причем карандаши проводят линии по наземному стержню, когда движущийся стержень пронесется мимо. Если стержень космического корабля отличается по длине от покоящегося, то новые карандашные отметки будут ближе друг к другу, чем прежние. Те и другие отметки являются наверняка неизменными физическими предметами, и когда космический корабль приземлится, пилот сможет сравнить их и проверить, менялась ли длина измерительного стержня во время движения по сравнению с ее величиной на Земле.

Для доказательства предположим, что движущийся измерительный стержень показался покоящемуся наблюдателю укоротившимся в направлении  $y$ , когда он двигался мимо него в направлении  $x$ . Наземный наблюдатель ожидал бы, таким образом, появления новых отметок на покоящемся стержне, более близких между собой, чем прежние. Но для пилота космического корабля наземный стержень движется относительно него и, следовательно, является более коротким. А это означает, что отметки, сделанные его карандашами на наземном стержне, должны быть раздвинуты между собой на *большее расстояние*, чем отметки, сделанные, когда оба стержня покоились. Оставаясь верным идее о том, что всякое движение относительно, это противоречие можно разрешить лишь считая, что новые карандашные отметки должны совпадать с первоначальными, а в этом случае  $y' = y$ , как и требует уравнение (1.20). [Предыдущие рассуждения равным образом годятся и для стержня, расположенного вдоль направления  $z$ , так что  $z' = z$ , как и в уравнении (1.21).] Однако их нельзя применить к стержню, поставленному вдоль направления  $x$ , являющегося направлением движения, поскольку при этом все отметки карандашей попадут на одну и ту же линию и будут неразличимы. Здесь требуется другой вид эксперимента и он приведет к лоренц-фицджеральдовскому сокращению, выражаемому уравнением (1.29).

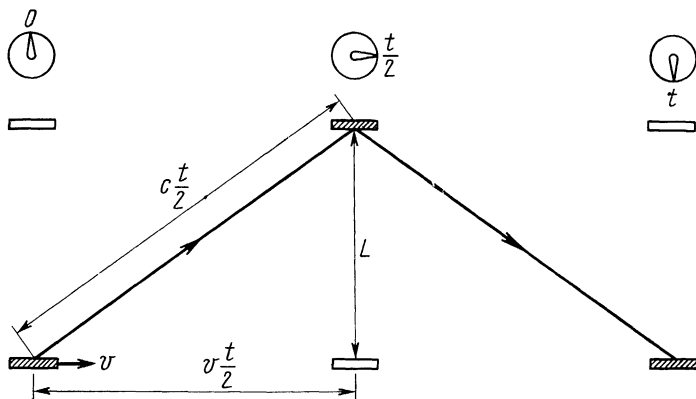


Рис. 1.11. Световые часы в движущейся системе  $S'$  с точки зрения наблюдателя, находящегося в покоящейся системе  $S$ .

Установив, что расстояние  $L$  между зеркалами в часах на космическом корабле не зависит от его движения, ответим на следующий вопрос: какое время  $t$  проходит между двумя щелчками в движущихся часах согласно измерениям наземного наблюдателя по идентичным часам, покоящимся относительно него? Каждый щелчок происходит после прохождения импульса света со скоростью  $c$  от нижнего зеркала до верхнего и обратно. Во время этого двойного прохождения весь часовой механизм на космическом корабле находится в движении, а это означает, что импульс света согласно земным наблюдениям проходит в действительности зигзагообразный путь (рис. 1.11). На своем пути от нижнего зеркала к верхнему за время  $t/2$  импульс света проходит горизонтальное расстояние  $vt/2$  и общий путь  $ct/2$ . Поскольку вертикальное расстояние между зеркалами равно  $L$ , то

$$(ct/2)^2 = L^2 + (vt/2)^2; \quad (t^2/4)(c^2 - v^2) = L^2;$$

$$t^2 = 4L^2/(c^2 - v^2) = (2L)^2/c^2(1 - v^2/c^2);$$

$$t = (2L/c)/\sqrt{1 - v^2/c^2}.$$

Но  $2L/c$  согласно уравнению (1.33) есть интервал времени  $t_0$  между щелчками в наземных часах и, значит,  $t = t_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ , как и раньше. Движущиеся часы кажутся наземному наблюдателю тикающими с меньшей частотой, чем часы, покоящиеся на Земле.

Точно такие же рассуждения справедливы и для измерений показаний наземных часов пилотом космического корабля. Для него световой импульс наземных часов идет по ломаному пути, для которого на замкнутый цикл прохождения требуется время  $t$ , в то время как его собственные часы, покоящиеся относительно космического корабля, тикают с интервалом  $t_0$ . Он также находит, что  $t = t_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ , следовательно, эффект обратим: каждый наблюдатель обнаруживает,



что часы, находящиеся в движении по отношению к нему, тикают медленнее, чем когда они покоятся.

Наше рассуждение основывалось на несколько необычных часах, в которых используются световые импульсы, пролетающие туда и обратно между двумя зеркалами. Справедливы ли те же выводы для обычных часов, в которых применены управляемое пружиной храповое колесо, камертоны или какой-либо другой механизм для получения щелчков через постоянные промежутки времени? Ответ должен быть положительным, поскольку, если зеркальные и обычные часы космического корабля согласуются между собой на Земле, но расходятся в полете, расхождение между ними можно было бы использовать для определения скорости корабля безотносительно к какому-либо другому предмету, что противоречит принципу относительности движения. Подробные расчеты того, что происходит с обычными часами при их движении, с наземной точки зрения, подтверждают этот ответ. Например, из гл. 2 мы узнаем, что масса предмета больше, когда он движется, значит период колебаний предмета должен быть больше в движущемся космическом корабле. Следовательно, все часы, покоящиеся относительно друг друга, ведут себя одинаково для всех наблюдателей, независимо от любого движения с постоянной скоростью как группы часов, так и наблюдателей.

### § 1.7. РАСПАД МЕЗОНОВ

Поразительной иллюстрацией замедления времени в соответствии с уравнением (1.32) и сокращения длины по уравнению (1.29) служит распад нестабильных частиц, называемых  $\mu$ -мезонами, свойства которых мы подробнее обсудим позже. В данный момент наш интерес к этим частицам связан с тем фактом, что  $\mu$ -мезон распадается, образуя электрон, в среднем через  $2 \cdot 10^{-6}$  сек после начала своего существования.  $\mu$ -Мезоны создаются высоко в атмосфере быстрыми космическими частицами, приходящими к Земле из мирового пространства, и в изобилии достигают уровня моря. Для таких мезонов типична скорость около  $2,994 \cdot 10^8$  м/сек, что составляет 0,998 скорости света. За среднее время жизни мезона  $t_0 = 2 \cdot 10^{-6}$  сек частицы могли бы пройти лишь расстояние  $y = vt_0 = 2,994 \cdot 10^8$  м/сек  $\cdot$   $2 \cdot 10^{-6}$  сек = 600 м, в то время как в действительности они создаются на высотах, в 10 раз больших этой величины.

Мы можем разрешить мезонный парадокс, применив результаты специальной теории относительности. Исследуем проблему собственной системы отсчета мезона, в которой его время жизни равно  $2 \cdot 10^{-6}$  сек. В то время как время жизни мезона не подвержено в этой системе отсчета воздействию движения, расстояние от него до Земли представляется сократившимся в соответствии с фактором  $y/y_0 = \sqrt{1 - v^2/c^2}$ , т. е. если мы, находясь на Земле, получаем в результате измерений, что высота, на которой возник мезон, равна  $y_0$ , сам мезон «видит» эту высоту равной  $y$ . Если допустить, что высота  $y$  равна 600 м, т. е. максимальному расстоянию, которое мезон может пройти до распада

в своей собственной системе отсчета со скоростью 0,998 с, то найденное нами соответствующее расстояние  $y_0$  в нашей системе отсчета составит

$$y_0 = y/\sqrt{1-v^2/c^2} = 600/\sqrt{1-\frac{(0,998c)^2}{c^2}} \text{ м} = \\ = 600/\sqrt{1-0,996} \text{ м} = 600/0,063 \text{ м} = 9500 \text{ м}.$$

Значит, несмотря на короткое время жизни, мезоны могут достигать Земли со значительных расстояний, на которых они в действительности возникают.

Теперь исследуем эту проблему для системы отсчета наземного наблюдателя. По отношению к Земле высота, на которой возник мезон, равна  $y_0$ , но его время жизни в нашей системе отсчета должно увеличиться вследствие относительного движения до величины

$$t = t_0/\sqrt{1-v^2/c^2} = 2 \cdot 10^{-6}/\sqrt{1-(0,998c)^2/c^2} \text{ сек} = \\ = 2 \cdot 10^{-6}/0,063 \text{ сек} = 31,7 \cdot 10^{-6} \text{ сек},$$

что почти в 16 раз больше, чем в случае, когда мезон покоится относительно нас. За  $31,7 \cdot 10^{-6}$  сек мезон, имеющий скорость 0,998 с, может пройти расстояние

$$y_0 = vt = 2,994 \cdot 10^8 \text{ м/сек} \cdot 31,7 \cdot 10^{-6} \text{ сек} = 9500 \text{ м},$$

т. е. то же самое расстояние, что было получено в предыдущем расчете. Две точки зрения привели к идентичным результатам.

### § 1.8. ОДНОВРЕМЕННОСТЬ

Относительный характер времени и пространства приводит ко многим следствиям. Например, события, кажущиеся одному наблюдателю одновременными, могут не быть одновременными с точки зрения другого наблюдателя, находящегося в движении относительно первого, и наоборот. Рассмотрим два события (скажем, взрыв двух бомб), происходящие, с точки зрения наземного наблюдателя, в один и тот же момент времени  $t_0$ , но в различных точках  $x_1$  и  $x_2$ . Что увидит пилот космического корабля? Для него взрыв в точке  $x_1$  и момент времени  $t_0$ , отсчитанный по земным часам, происходит в момент

$$t'_1 = [t_0 - (vx_1/c^2)]/\sqrt{1-v^2/c^2}$$

в соответствии с уравнением (1.22), в то время как взрыв в точке  $x_2$ , происшедший согласно наземным измерениям в то же самое время  $t_0$ , раздается, по его мнению, в момент

$$t'_2 = [t_0 - (vx_2/c^2)]/\sqrt{1-v^2/c^2}.$$

Значит, два события, одновременных для первого наблюдателя, разделены, с точки зрения второго, интервалом времени

$$t'_2 - t'_1 = [v(x_1 - x_2)/c^2]/\sqrt{1-v^2/c^2}.$$

Кто же прав? Вопрос, конечно, бессмыслен: *оба* наблюдателя правы, так как каждый измеряет просто то, что он наблюдает.

Поскольку одновременность есть понятие относительное, а не абсолютное, физические теории, требующие одновременности событий, происходящих в различных точках, должны быть отброшены. Принцип сохранения энергии в его элементарной форме утверждает, что полное количество энергии во Вселенной остается постоянным, но он не запрещает процесса, в котором некоторое количество энергии  $\Delta E$  исчезает в одной точке, в то время как равное количество энергии  $\Delta E$  спонтанно возникает где-то в другом месте без реального переноса энергии из одного места в другое. Поскольку одновременность относительна, некоторые наблюдатели процесса сочтут, что энергия не сохраняется. Чтобы спасти закон сохранения энергии в специальной теории относительности, необходимо сказать, что когда энергия где-то исчезает и где-то появляется, она должна в действительности *перетекать* из первого места во второе. (Конечно, имеется много путей, которыми может происходить это перетекание энергии.) Таким образом, утверждение о том, что энергия сохраняется *локально* в любой произвольной области пространства в любое время, а не только когда рассматривается Вселенная целиком, намного более убедительное толкование этого принципа.

Хотя время — относительная величина, не все временные понятия, сформировавшиеся в результате повседневного опыта, неправильны. Время не идет в обратном направлении *ни для одного* наблюдателя. Например, последовательность событий, совершающихся где-то в моменты времени  $t_1, t_2, t_3, \dots$ , будет наблюдаться в том же порядке любыми другими наблюдателями, хотя не обязательно через те же самые промежутки времени  $t_2 - t_1, t_3 - t_2, \dots$  между каждыми двумя событиями. Точно так же ни один находящийся на расстоянии наблюдатель, независимо от состояния его движения, не может увидеть событие до того, как оно произошло (более точно — до того, как его увидит наблюдатель, расположенный вблизи), поскольку скорость света конечна и сигналам требуется минимальное время  $L/c$ , чтобы пройти расстояние  $L$ . Следовательно, нет способа заглянуть в будущее, хотя временное (и пространственное) расположение прошлых событий разным наблюдателям может казаться различным.

## § 1.9. ПРОСТРАНСТВО — ВРЕМЯ

Как мы видели, концепции пространства и времени неразделимо связаны между собой в природе. Величина, которую один наблюдатель может измерить, пользуясь только мерным стержнем, другой наблюдатель определит, пользуясь и линейкой и часами. Удобный и изящный способ выражения результатов специальной теории относительности заключается в том, что события рассматриваются происходящими в четырехмерном континууме, называемом *пространством — временем*, в котором три координаты  $x, y, z$  относятся к пространству, а четвертая координата  $ict$  — ко времени ( $i = \sqrt{-1}$ ). Такую систему координат,

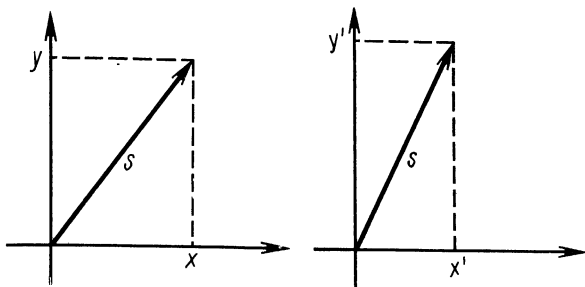


Рис. 1.12. Вращение двумерной системы координат оставляет неизменной величину  $s^2 = x^2 + y^2 = x'^2 + y'^2$ . Этот результат можно обобщить на случай четырехмерной системы координат  $x, y, z, ict$ .

конечно, нельзя увидеть воочию, но справиться математически с ней не труднее, чем с трехмерной системой. Причина для выбора в качестве временной координаты  $ict$  вместо простого  $t$  заключается в том, что величина

$$s^2 = x^2 + y^2 + z^2 - (ct)^2 \quad (1.34)$$

инвариантна по отношению к преобразованиям Лоренца. Это значит, что если событие происходит в системе отсчета  $S$  в точке с координатами  $x, y, z, t$ , а в системе  $S'$  в пункте  $x', y', z', t'$ , то

$$s^2 = x^2 + y^2 + z^2 - (ct)^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 - (ct')^2.$$

Поскольку  $s^2$  является инвариантом, можно рассматривать преобразования Лоренца просто как вращение осей координат  $x, y, z, ict$  в пространстве — времени (рис. 1.12). Четыре декартовы координаты  $x, y, z, ict$  определяют в пространстве — времени вектор и этот *четырёхвектор* остается фиксированным в пространстве — времени независимо от любого вращения системы координат, т. е. независимо от любого переноса точки наблюдения из одной инерциальной системы отсчета в другую.

Другим четырехвектором, величина которого остается постоянной при преобразованиях Лоренца, является четырехвектор импульса. Он имеет компоненты  $p_x, p_y, p_z, iE/c$ , где  $p_x, p_y$  и  $p_z$  — обычные компоненты линейного импульса тела, а  $E$  — его полная энергия. Значит, величина  $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - (E/c)^2$  одинакова во всех системах отсчета даже при условии, что  $p_x, p_y, p_z$  и  $E$  в отдельности могут быть разными в различных системах отсчета. Электродинамику тоже можно выразить с помощью четырехвекторов, хотя для этого требуются более сложные математические обозначения, называемые *тензорами*. Например, наблюдение с позиций элементарной физики того, что представляется чисто электрическим полем наблюдателю, покоящемуся относительно заряда  $q$ , а другому наблюдателю, находящемуся в движении относительно  $q$ , кажется комбинацией электрического и магнитного полей, находит со-

вершено естественное истолкование в релятивистской электродинамике, где **E** и **B** связаны в едином тензоре поля.

Хотя мы не будем углубляться дальше в анализ подобного рода, уже очевидно, что выражение законов физики в удобной четырехмерной форме ведет к значительным упрощениям, позволяющим отчетливо продемонстрировать соотношения, которые в другом случае могут остаться замаскированными или даже незамеченными. Исторически внедрение специальной теории относительности в физику с помощью четырехвекторов и четырехтензоров привело и к более глубокому пониманию уже известных законов природы и к открытию новых явлений и соотношений.

Используем некоторые понятия пространства — времени для доказательства утверждений, сделанных в последнем абзаце § 1.8. На рис. 1.13 показаны два события в системе прямоугольных координат  $x$  и  $ct$ . Событие 1 происходит при  $x = 0$  и  $t = 0$ , а событие 2 — при  $x = \Delta x$ ,  $t = \Delta t$ . Интервал между событиями  $\Delta s$  определяется соотношением

$$(\Delta s)^2 = (c\Delta t)^2 - (\Delta x)^2. \quad (1.35)$$

Достоинство такого определения в том, что  $(\Delta s)^2$  подобно  $s^2$  из уравнения (1.34) инвариантно по отношению к преобразованиям Лоренца. Если  $\Delta x$  и  $\Delta t$  представляют собой расстояния в пространстве и во времени между двумя событиями, измеренные в системе отсчета  $S$ , а  $\Delta x'$  и  $\Delta t'$  — те же величины, измеренные в системе  $S'$ , то

$$(\Delta s)^2 = (c\Delta t)^2 - (\Delta x)^2 = (c\Delta t')^2 - (\Delta x')^2.$$

Значит, к какому бы выводу мы ни пришли в системе  $S$ , в которой событие 1 происходит в начале координат, этот вывод остается равным образом справедливым в любой другой системе, находящейся в относительном движении с постоянной скоростью.

Теперь рассмотрим возможные соотношения между событиями 1 и 2. Событие 2 может быть причинно связано каким-либо образом с событием 1 при условии, что сигнал, распространяющийся с меньшей, чем у света, скоростью, может связать эти два события, т. е. при условии, что  $c\Delta t > |\Delta x|$  или  $(\Delta s)^2 > 0$ .

Интервал, для которого  $(\Delta s)^2 > 0$ , называется *временеподобным*. Каждый времениподобный интервал, связывающий событие 1 с другим событием, лежит внутри *световых конусов*, ограниченных на рис. 1.13 линиями  $x = \pm ct$ . Все события, которые могли бы влиять на событие 1, лежат в световом конусе прошлого. Все события, на которые может воздействовать событие 1, лежат в световом конусе будущего. (Собы-

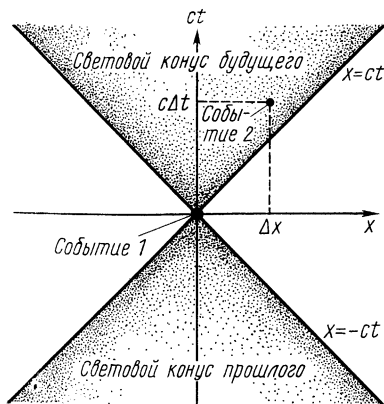


Рис. 1.13. Световые конусы прошлого и будущего для события 1.

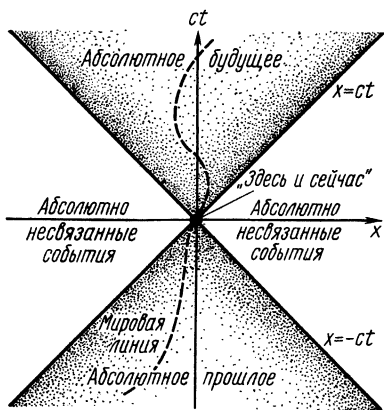


Рис. 1.14. Мировая линия частицы.

тия, соединяемые времениподобными интервалами, конечно, *не обязательно* должны быть связаны между собой, но существует *возможность* для них быть связанными.)

Наоборот, критерием невозможности причиной связи между событиями 1 и 2 является соотношение  $c\Delta t < |\Delta x|$  или  $(\Delta s)^2 < 0$ .

Интервал, для которого  $(\Delta s)^2 < 0$ , называют *пространственноподобным*. Каждое событие, соединяемое с событием 1 пространственноподобным интервалом, лежит за пределами световых конусов и ни в прошлом не могло взаимодействовать с событием 1, ни в будущем не сможет оказаться с ним связанным. Эти

два события не должны находиться ни в каком соотношении между собой.

Когда события 1 и 2 можно связать только световым сигналом, то  $c\Delta t = |\Delta x|$  или  $\Delta s = 0$ .

Интервал, для которого  $\Delta s = 0$ , называется *светоподобным*. События, которые можно соединить светоподобными интервалами с событием 1, лежат на границах световых конусов.

Эти выводы остаются справедливыми и при рассмотрении световых конусов события 2, поскольку  $(\Delta s)^2$  есть инвариант. Например, если событие 2 лежит внутри светового конуса прошлого, принадлежащего событию 1, то последнее лежит внутри светового конуса будущего для события 2. Вообще, события, лежащие в будущем по отношению к некоторому событию согласно наблюдениям в системе отсчета  $S$ , лежат в его будущем и в любой другой системе  $S'$ , а события, лежащие в системе  $S$  в прошлом относительно рассматриваемого события, будут лежать в его прошлом во всякой другой системе  $S'$ . Таким образом, «будущее» и «прошлое» имеют инвариантный смысл. Однако одновременность есть понятие неопределенное, ибо все события, лежащие за пределами световых конусов прошлого и будущего события 1 (т. е. все события, соединяемые с событием 1 пространственноподобными интервалами), могут происходить одновременно с событием 1 в некоторых особых системах отсчета.

Путь частицы в пространстве — времени называется *мировой линией* (рис. 1.14). Мировая линия частицы должна лежать внутри ее световых конусов.

## Задачи

1. Является ли расположенная на поверхности Земли лаборатория действительно инерциальной системой отсчета?

2. Длина стержня измерена в нескольких системах отсчета, в одной из которых стержень покоился. Как можно идентифицировать эту систему отсчета?

3. Исходя из уравнений преобразований Лоренца (1.19)–(1.22), убедитесь, что обратные преобразования, выражаемые уравнениями (1.23)–(1.26), правильны.

4. Метровый стержень брошен в пространстве с такой скоростью, что его длина сократилась до 50 см. Как быстро он летит (в м/сек)?

5. Длина космического корабля на Земле 100 м. В полете его длина по наблюдениям с Земли 99 м. Чему равна его скорость?

6. Космический корабль покидает Землю со скоростью 0,98 с. Как долго по измерениям наземного наблюдателя минутная стрелка часов на корабле будет совершать полный оборот?

7. Космический корабль улетает от Земли со скоростью 300 м/сек. Сколько лет должно пройти, прежде чем часы на корабле и на Земле разойдутся на 1 сек?

8. а) Плотность вещества равна  $\rho$  в системе отсчета  $S$ , где оно покоится. Найдите плотность  $\rho'$ , которую определит наблюдатель в системе  $S'$ , движущейся относительно  $S$  со скоростью  $v$ ?

б) Золото имеет плотность 19,3 г/см<sup>3</sup>, когда образец находится в покое относительно наблюдателя. Какова его плотность, когда относительная скорость равна 0,9 с?

9. Время жизни покоящейся частицы  $10^{-7}$  сек. Как далеко может она пролететь, если при ее возникновении она получила скорость 0,99 с?

10. Источник испускает свет с частотой  $\nu$ . Наблюдатель, движущийся от источника со скоростью  $v$ , измеряет частоту  $\nu'$ . Рассматривая источник как часы, тикающие  $\nu$  раз в секунду и дающие световой импульс при каждом тиканьи, покажите, что  $\nu' = \nu \sqrt{(1 - v/c)/(1 + v/c)}$ . Эта формула выражает продольный эффект Доплера для света. Почему она отличается от соответствующего выражения для звуковых волн в воздухе?

11. Поперечный эффект Доплера, для которого нет нерелятивистского аналога, проявляется при измерении световых волн наблюдателем, совершающим относительно движение перпендикулярно направлению распространения волн (в предыдущей задаче наблюдатель движется параллельно направлению распространения света). Покажите, что для поперечного доплер-эффекта  $\nu' = \nu \sqrt{1 - v^2/c^2}$ .

12. В 1903 г. Трутон и Нобль осуществили интересный опыт для установления существования абсолютной системы отсчета. Они поместили заряд  $+q$  на один конец стержня длиной  $L$ , а заряд  $-q$  — на противоположный его конец. Стержень был подвешен за середину на очень тонкой нити так, что мог поворачиваться в горизонтальной плоскости. Если предположить, что все электромагнитные явления происходят в стационарной системе отсчета (в «эфире»), то заряды движутся сквозь эфир со скоростью  $v$  и каждый заряд создает магнитное поле. Если угол между стержнем и направлением  $v$  равен  $\theta$ , покажите, что закручивающий момент, действующий на стержень вследствие взаимодействия этих магнитных полей с движущимися зарядами, равен  $(q^2 v^2 \sin 2\theta) / 8\pi\epsilon_0 L c^2$ .

## Глава 2

### РЕЛЯТИВИСТСКАЯ МЕХАНИКА

Такие фундаментальные физические величины, как длина и время, имеют смысл лишь при условии, что полностью определена конкретная система отсчета, в которой они измеряются. Если система отсчета дана, можно рассчитать значения этих величин, которые должны получиться при измерениях, выполненных в других системах отсчета, движущихся относительно первой системы, используя для этого уравнения преобразования Лоренца. Событие, происходящее в пространстве и времени (соударение двух тел, например), по-разному проявляется в различных системах отсчета. Однако, согласно постулатам специальной теории относительности, законы движения, найденные благодаря наблюдениям событий такого рода, имеют одинаковую форму во всех системах отсчета. Выясним, каким образом в свете этого требования следует видоизменить законы сохранения энергии и импульса и теорему сложения скоростей.

#### § 2.1. СЛОЖЕНИЕ СКОРОСТЕЙ

Один из постулатов специальной теории относительности утверждает, что скорость света  $c$  в вакууме имеет одно и то же значение с точки зрения всех наблюдателей, независимо от их относительного движения. Однако «здравый смысл» говорит нам, что если бросить мяч вперед со скоростью  $15$  м/сек из автомобиля, движущегося со скоростью  $24$  м/сек, то скорость мяча относительно Земли будет равна  $39$  м/сек, т. е. сумме двух скоростей. Поэтому, казалось бы, что луч света, испущенный в системе отсчета  $S'$ , движущейся в направлении испускания света со скоростью  $v$  относительно другой системы отсчета  $S$ , будет иметь скорость  $c + v$  при измерении в системе  $S$ , что противоречит вышеуказанному постулату. «Здравый смысл» не лучшим образом указывает путь в науке в отличие от других областей, и для нахождения правильной процедуры сложения скоростей следует обратиться к уравнениям преобразований Лоренца.

Рассмотрим предмет, движущийся относительно  $S$  и  $S'$ . По измерениям наблюдателя, находящегося в системе  $S$ , три компоненты скорости предмета равны  $V_x = dx/dt$ ;  $V_y = dy/dt$ ;  $V_z = dz/dt$ , в то время как для наблюдателя в  $S'$  они равны

$$V'_x = dx'/dt'; \quad V'_y = dy'/dt'; \quad V'_z = dz'/dt'.$$



Дифференцируя уравнения преобразований Лоренца для  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  и  $t'$ , получаем

$$dx' = (dx - vdt)/\sqrt{1 - v^2/c^2}; \quad dy' = dy; \quad dz' = dz;$$

$$dt' = (dt - vdx/c^2)/\sqrt{1 - v^2/c^2}$$

и, таким образом,

$$V'_x = dx'/dt' = (dx - vdt)/(dt - vdx/c^2) = (dx/dt - v)/[1 - (v/c^2)(dx/dt)] =$$

$$= (V_x - v)/(1 - vV_x/c^2); \quad (2.1)$$

$$V'_y = dy'/dt' = dy \sqrt{1 - v^2/c^2}/(dt - vdx/c^2) =$$

$$= (dy/dt) \sqrt{1 - v^2/c^2}/[1 - (v/c^2)(dx/dt)] = V_y \sqrt{1 - v^2/c^2}/(1 - vV_x/c^2); \quad (2.2)$$

$$V'_z = V_z \sqrt{1 - v^2/c^2}/(1 - vV_x/c^2). \quad (2.3)$$

Уравнения (2.1) — (2.3) представляют собой *релятивистские преобразования скорости*. Когда скорость  $v$  мала по сравнению с  $c$ , эти уравнения сводятся к классическим выражениям:

$$V'_x = V_x - v; \quad V'_y = V_y; \quad V'_z = V_z.$$

Чтобы выразить  $V_x$ ,  $V_y$  и  $V_z$  через  $V'_x$ ,  $V'_y$  и  $V'_z$ , нужно лишь заменить  $v$  на  $-v$  и поменять местами величины со штрихами и без штрихов в уравнениях (2.1) — (2.3). Значит, обратное преобразование скорости выражается уравнениями:

$$V_x = (V'_x + v)/(1 + vV'_x/c^2); \quad (2.4)$$

$$V_y = V'_y \sqrt{1 - v^2/c^2}/(1 + vV'_x/c^2); \quad (2.5)$$

$$V_z = V'_z \sqrt{1 - v^2/c^2}/(1 + vV'_x/c^2). \quad (2.6)$$

Если  $V'_x = c$ , т. е. если луч света испускается в движущейся системе отсчета  $S'$  в направлении ее движения относительно системы  $S$ , то наблюдатель в системе  $S$  измерит скорость

$$V_x = (V'_x + v)/(1 + vV'_x/c^2) = (c + v)/(1 + vc/c^2) = c(c + v)/(c + v) = c.$$

Оба наблюдателя находят одно и то же значение для скорости света, как и должно быть в соответствии с первым постулатом теории относительности.

Релятивистское преобразование скорости приводит и к другим характерным следствиям. Например, представим себе, что мы намерены обогнать космический корабль, скорость которого относительно Земли равна  $0,9c$ , двигаясь относительно него со скоростью  $0,5c$ . Согласно обычной механике, требующаяся нам скорость относительно Земли должна составлять  $1,4c$ , т. е. быть больше скорости света. В соответствии с уравнением (2.4), однако, при  $V'_x = 0,5c$  и  $v = 0,9c$  необходимая скорость составляет лишь

$$V_x = (V'_x + v)/(1 + vV'_x/c^2) = (0,5c + 0,9c)/[1 + (0,9c)(0,5c)/c^2] = 0,9655c,$$

что меньше  $c$ . Нам нужно двигаться быстрее космического корабля со скоростью, лишь на 10% превышающей его скорость, чтобы обогнать его с относительной скоростью 0,5  $c$ .

## § 2.2. ОТНОСИТЕЛЬНОСТЬ МАССЫ

До сих пор мы рассматривали лишь чисто кинематические аспекты специальной теории относительности. Не менее замечательны ее динамические следствия, включая изменение массы со скоростью и эквивалентность массы и энергии.

Начнем с рассмотрения упругого соударения (т. е. соударения, при котором сохраняется кинетическая энергия) двух частиц  $A$  и  $B$ , каким оно представляется наблюдателям в системах  $S$  и  $S'$ , находящихся в равномерном относительном движении. Свойства  $A$  и  $B$  одинаковы по наблюдениям, выполненным в системе отсчета, где они находятся в покое. Системы  $S$  и  $S'$  ориентированы, как показано на рис. 2.1, причем  $S'$  движется в  $+x$ -направлении относительно  $S$  со скоростью  $v$ .

Перед соударением частица  $A$  находилась в покое в системе  $S$ , а частица  $B$  — в системе  $S'$ . Затем в один и тот же момент  $A$  сообщают движение в направлении  $+y$  со скоростью  $V_A$ , а  $B$  — вдоль направления  $-y'$  со скоростью  $V_B'$ , причем

$$V_A = V_B'. \quad (2.7)$$

Значит, поведение  $A$  по наблюдениям из  $S$  в точности совпадает с поведением  $B$  по наблюдениям из  $S'$ . Когда частицы сталкиваются,  $A$  отскакивает в направлении  $-y$  со скоростью  $V_A$ , а  $B$  — в направлении  $+y'$  со скоростью  $V_B'$ . Если частицы бросили из положений, разделенных расстоянием  $Y$ , то наблюдатель в  $S$  обнаруживает, что соударение произошло в точке  $y = Y/2$ , а наблюдатель в  $S'$  считает, что оно случилось в точке  $y' = Y/2$ . Следовательно, время  $T_0$ , затраченное на перемещение  $A$  к месту соударения и в обратном направлении, согласно измерениям в системе  $S$ , равно

$$T_0 = Y/V_A, \quad (2.8)$$

а та же величина для  $B$  в системе  $S'$

$$T_0 = Y/V_B'.$$

Если в системе  $S$  импульс сохраняется, то справедливо равенство

$$m_A V_A = m_B V_B, \quad (2.9)$$

где  $m_A$  и  $m_B$  — массы частиц  $A$  и  $B$ , а  $V_A$  и  $V_B$  — их скорости по измерениям в системе  $S$ . В этой системе скорость  $V_B$  находится из соотношения

$$V_B = Y/T, \quad (2.10)$$

где  $T$  — время, требующееся по измерениям в системе  $S$  на перемещение частицы  $B$ . В  $S'$ , однако, перемещение  $B$  требует времени  $T_0$ , причем

$$T = T_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2} \quad (2.11)$$

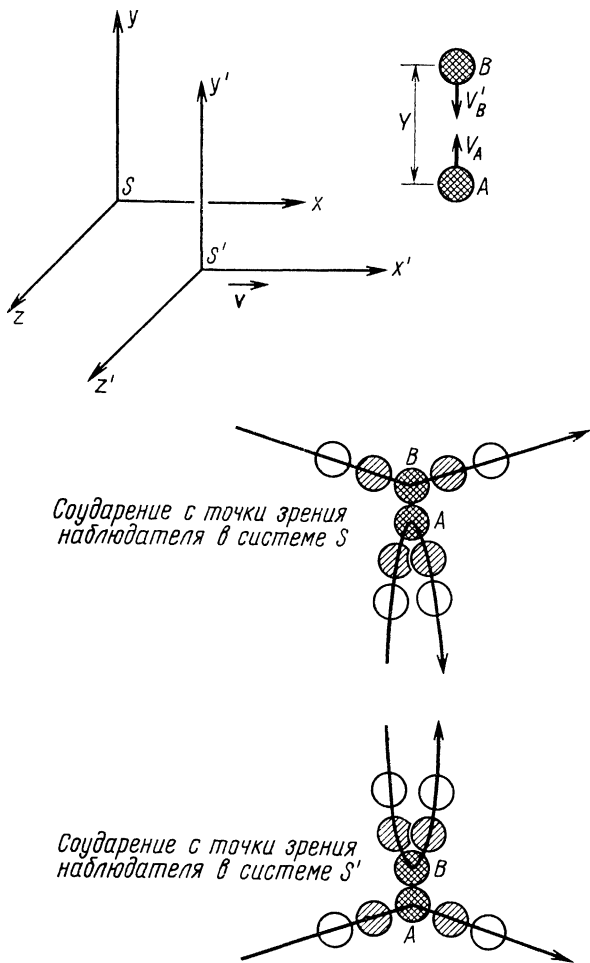


Рис. 2.1. Упругое соударение при наблюдении из двух различных систем отсчета.

в соответствии с нашими прежними результатами. Хотя наблюдатели в обеих системах видят одно и то же событие, результаты измерений каждым наблюдателем интервала времени, требующегося определенной частице на совершение соударения и возвращение, расходятся. Заменяв  $T$  в уравнении (2.10) эквивалентным выражением через  $T_0$ , имеем  $V_B = Y \sqrt{1 - v^2/c^2} / T_0$ . Из уравнения (2.8)  $V_A = Y/T$ . Подставив эти выражения для  $V_A$  и  $V_B$  в уравнение (2.9), находим, что импульс сохраняется, если

$$m_A = m_B \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (2.12)$$

Наша первоначальная гипотеза состояла в том, что  $A$  и  $B$  идентичны, когда они находятся в покое относительно наблюдателя. Раз-

личие между  $m_A$  и  $m_B$  означает, следовательно, что измерения массы подобно измерениям пространства и времени зависят от относительной скорости наблюдателя и наблюдаемого им предмета.

В приведенном примере частицы  $A$  и  $B$  движутся в системе  $S$ . Чтобы получить формулу, выражающую массу тела  $m$ , измеренную в движении, через его массу  $m_0$ , измеренную в покое, нам нужно лишь рассмотреть аналогичный пример, когда  $V_A$  и  $V'_B$  очень малы. В этом случае наблюдатель, находящийся в  $S$ , будет видеть, что частица  $B$  приближается к  $A$  со скоростью  $v$ , испытывает скользящее соударение (так как  $V'_B \ll v$ ) и затем продолжает свое движение. В системе  $S$   $m_A = m_0$ , а  $m_B = m$  и, значит,

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

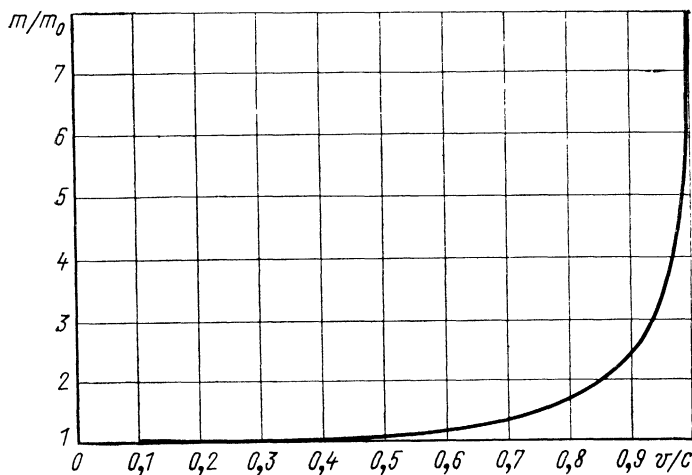
Масса тела, движущегося со скоростью  $v$  относительно наблюдателя, больше массы того же тела, покоящегося относительно наблюдателя, в  $1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$  раз. Это увеличение массы обратимо: для наблюдателя в  $S'$   $m_A = m$ , а  $m_B = m_0$ .

По измерениям с Земли летящий космический корабль короче своего двойника, находящегося пока на Земле, а его масса больше. Находящимся на корабле также кажется, что наземный корабль короче и его масса больше. (Эффект, конечно, ненаблюдаемо мал при современных скоростях ракет.) Уравнение (2.13) изображено графически на рис. 2.2.

Если допустить, что импульс определяется формулой

$$mv = m_0 v / \sqrt{1 - v^2/c^2}, \quad (2.14)$$

Рис. 2.2. Относительность массы.



то закон сохранения импульса будет справедлив в специальной теории относительности в той же мере, что и в классической физике. Однако второй закон движения Ньютона справедлив только в форме

$$F = \frac{d}{dt}(mv) = \frac{d}{dt}(m_0v/\sqrt{1-v^2/c^2}). \quad (2.15)$$

Это выражение *не* эквивалентно выражению  $F = ma = mdv/dt$ , даже если  $m$  определяется уравнением (2.13), потому что  $d(mv)/dt = mdv/dt + vdm/dt$ , а  $dm/dt$  не исключается, если скорость тела меняется со временем. Результирующая сила, действующая на тело, всегда равна скорости изменения его импульса во времени.

Увеличения релятивистских масс существуют только при скоростях, приближающихся к скорости света. При скорости, равной одной десятой скорости света, увеличение массы составляет только 0,5%, но это увеличение больше 100% при скорости, составляющей девять десятых скорости света. Только атомные частицы, такие, как электроны, протоны, мезоны и т. д., имеют достаточно высокие скорости, чтобы релятивистские эффекты могли быть наблюдаемы. Поэтому, когда приходится иметь дело с такими частицами, нельзя использовать «обычные» законы физики. Исторически первым подтверждением уравнения (2.13) было открытие Бюхерером в 1908 г. того факта, что отношение заряда электрона к его массе  $e/m$  для быстрых электронов меньше, чем для медленных. Это уравнение, подобно другим формулам специальной теории относительности, подтверждено столь многими экспериментами, что рассматривается теперь как одна из основных формул физики.

### § 2.3. ЭФФЕКТ ВАВИЛОВА — ЧЕРЕНКОВА

Относительность массы ставит предел скорости, которую может иметь тело относительно наблюдателя. Когда скорость тела  $v$  приближается к скорости света  $c$ , отношение  $v^2/c^2$  стремится к 1, а величина  $\sqrt{1-v^2/c^2}$  приближается к нулю. Следовательно, масса тела  $m$ , определяемая формулой  $m = m_0/\sqrt{1-v^2/c^2}$ , стремится к бесконечности, когда  $v$  стремится к  $c$ . Относительная скорость  $v$  должна быть, следовательно, меньше  $c$ . Для ускорения тела до скорости, при которой его масса бесконечна, потребовалась бы бесконечно большая сила, но во Вселенной нет ни бесконечных сил, ни бесконечных масс.

Скорость света  $c$  в специальной теории относительности есть *скорость света в вакууме*, равная  $3 \cdot 10^8$  м/сек. Во всех веществах, таких, как вода, стекло или воздух, свет движется медленнее, чем в пустоте, и атомные частицы способны в таких средах двигаться со скоростями, превышающими скорости света в них, хотя и никогда не быстрее, чем свет в пустоте. Когда электрически заряженная частица движется сквозь вещество со скоростью, превосходящей скорость света в этой среде, испускается конус световых волн, что отдаленно напоминает образование волны носом корабля, плывущего по воде быстрее, чем движутся водяные волны. Эти световые волны известны под названием *черенковского излучения*.

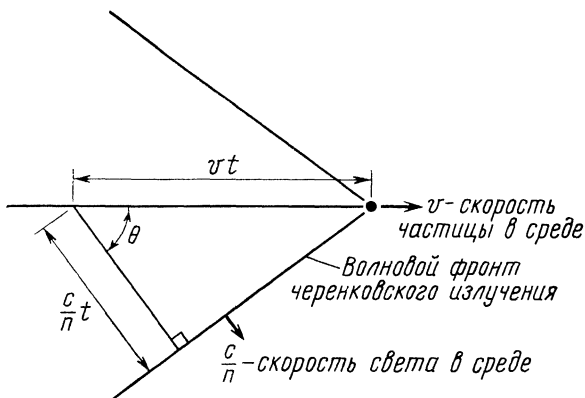


Рис. 2.3. Эффект Вавилова — Черенкова.

Образование черенковского излучения показано на рис. 2.3. Показатель преломления  $n$  среды, сквозь которую движется частица, определяется следующим образом:  $n = (\text{скорость света в вакууме}) / (\text{скорость света в среде})$ . Скорость света в среде, таким образом, равна  $c/n$ , что меньше скорости частицы  $v$ . При движении частицы в веществе она порождает вдоль своего пути возмущения, из которых со скоростью  $c/n$  расходятся световые волны. Огибающая этих волн представляет собой конус, в вершине которого находится частица. Показанный на рисунке угол  $\theta$  между направлением распространения излучения и направлением движения частицы определяется выражением

$$\cos \theta = (c/n)t/vt = c/nv. \quad (2.16)$$

Когда энергичные атомные частицы движутся сквозь такое вещество, как стекло или прозрачные пластики, можно зарегистрировать конус черенковского излучения и измерить угол  $\theta$ , что делает возможным определение скорости частиц. Черенковское излучение можно наблюдать в виде синеватого свечения, когда приходится иметь дело с интенсивным пучком таких частиц.

## § 2.4. МАССА И ЭНЕРГИЯ

Самая знаменитая формула Эйнштейна, полученная из постулатов специальной теории относительности, касается массы и энергии. Это соотношение можно вывести непосредственно из определения кинетической энергии  $T$  движущегося тела как работы, затраченной на приведение тела из состояния покоя в состояние движения. Итак,  $T = \int_0^s F ds$ ,

где  $F$  — составляющая приложенной силы вдоль направления перемещения  $ds$ , а  $s$  — путь, на котором действует сила. Используя реляти-

вистскую форму второго закона движения  $F = d(mv)/dt$ , имеем

$$T = \int_0^s [d(mv)/dt] ds = \int_0^{mv} v d(mv) = \int_0^v v d(m_0 v / \sqrt{1 - v^2/c^2}).$$

Интегрируя по частям ( $\int x dy = xy - \int y dx$ ), получаем

$$T = m_0 v^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2} - m_0 \int_0^v v dv / \sqrt{1 - v^2/c^2} = m_0 v^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2} + m_0 c^2 \sqrt{1 - v^2/c^2} \Big|_0^v = m_0 c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2} - m_0 c^2 = mc^2 - m_0 c^2. \quad (2.17)$$

Уравнение (2.17) утверждает, что кинетическая энергия тела равна увеличению его массы, обусловленному его относительным движением, умноженному на квадрат скорости света. Его можно переписать в виде

$$mc^2 = T + m_0 c^2. \quad (2.18)$$

Если истолковывать  $mc^2$  как *полную энергию* тела  $E$ , то отсюда следует, что если тело покоится и его  $T = 0$ , оно тем не менее обладает энергией  $m_0 c^2$ . В соответствии с этим  $m_0 c^2$  называют *энергией покоя*  $E_0$  тела с массой покоя  $m_0$ . Уравнение (2.18), таким образом, приобретает вид

$$E = E_0 + T, \quad (2.19)$$

где

$$E = mc^2 \quad (2.20)$$

и

$$E_0 = m_0 c^2. \quad (2.21)$$

Следовательно, кроме кинетической, потенциальной, электромагнитной, тепловой и других известных видов энергии она может проявляться и в связи с наличием у тела массы. Коэффициент перехода от единицы массы ( $кг$ ) к единице энергии ( $дж$ ) равен  $c^2$ , поэтому 1  $кг$  вещества обладает связанной с массой покоя энергией  $9 \cdot 10^{16}$   $дж$ . Даже мизерный кусочек вещества обладает огромным количеством энергии, и, действительно, именно изменения массы обуславливают освобождение энергии во всех экзотермических, физических и химических реакциях.

Так как масса и энергия не независимые понятия, то самостоятельные законы сохранения энергии и массы должны объединяться в единый закон сохранения массы и энергии. Масса может возникать или уничтожаться, но лишь при условии, что одновременно исчезает или появляется эквивалентное количество энергии, и наоборот.

Когда относительная скорость  $v$  мала по сравнению с  $c$ , формула для кинетической энергии должна сводиться к хорошо знакомому выражению  $1/2 m_0 v^2$ , подтверждаемому экспериментами при малых скоростях. Так ли это? Как мы видели в § 1.1, алгебраическая теорема

о бинOME говорит, что если некоторая величина  $x$  много меньше единицы, то  $(1 \pm x)^n \approx 1 \pm nx$ . Релятивистская формула для кинетической энергии имеет вид

$$T = mc^2 - m_0c^2 = (m_0c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}) - m_0c^2.$$

Разложим первый член этого выражения с помощью теоремы о бинOME, учитывая, что  $v^2/c^2 \ll 1$ , так как  $v$  много меньше  $c$ :

$$T = \left[ 1 + \frac{1}{2}(v^2/c^2) \right] m_0c^2 - m_0c^2 = m_0v^2/2.$$

Следовательно, при низких скоростях релятивистское выражение для кинетической энергии движущейся частицы сводится к классической формуле. Полная энергия такой частицы равна  $E = m_0c^2 + (m_0v^2/2)$ .

В предшествующем вычислении теория относительности еще раз прошла важную проверку. Она дала при низких скоростях в точности те же результаты, что и обычная механика, которая в этих условиях, как мы знаем из опыта, вполне пригодна. Тем не менее важно запомнить, что в рамках современных знаний правильная формулировка механики основывается на теории относительности, и классическая механика есть не более чем приближение, верное лишь при некоторых условиях.

## § 2.5. НЕКОТОРЫЕ РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ФОРМУЛЫ

Часто удобно выражать некоторые релятивистские формулы, полученные выше, в виде, несколько отличающемся от первоначального. Новые уравнения настолько легко вывести, что мы просто напишем их без доказательства:

$$E = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2}; \quad (2.22)$$

$$p = m_0c \sqrt{[1/(1 - v^2/c^2)] - 1}; \quad (2.23)$$

$$T = m_0c^2 [(1/\sqrt{1 - v^2/c^2}) - 1]; \quad (2.24)$$

$$v/c = \sqrt{1 - \{1/[1 + (T/m_0c^2)]\}^2}; \quad (2.25)$$

$$1/\sqrt{1 - v^2/c^2} = \sqrt{1 + p^2/m_0^2c^2}; \quad (2.26)$$

$$1/\sqrt{1 - v^2/c^2} = 1 + T/m_0c^2. \quad (2.27)$$

Эти формулы особенно полезны в физике ядра и элементарных частиц, где обычно задаются кинетические энергии частиц, а не их скорости. Уравнение (2.25), например, позволяет нам найти  $v/c$  прямо из  $T/m_0c^2$ , отношения кинетической энергии частицы и ее энергии покоя. В табл. 2.1 перечислены энергии покоя наиболее стабильных элементарных частиц, выраженные в миллионах электронвольт, где  $1 \text{ Мэв} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}$ .



Таблица 2.1

Массы покоя наиболее стабильных элементарных частиц

Частица	Обозначение*	Масса покоя, $Mэв$	Частица	Обозначение*	Масса покоя, $Mэв$
Фотон	$\gamma (\tilde{\gamma} \equiv \gamma)$	0	Протон	$p (\tilde{p})$	938,2
Нейтрино	$\nu_e, \nu_\mu (\tilde{\nu}_e, \tilde{\nu}_\mu)$	0	Нейтрон	$n (\tilde{n})$	939,5
Электрон	$e (e^+)$	0,51	$\Lambda$ -гиперон	$\Lambda (\tilde{\Lambda})$	1115
$\mu$ -мезон	$\mu^- (\mu^+)$	106	$\Sigma$ -гиперон	$\Sigma^+ (\tilde{\Sigma}^-)$	1192
$\pi$ -мезон	$\pi^+ (\pi^-)$	140		$\Sigma^0 (\tilde{\Sigma}^0)$	1194
	$\pi_0 (\tilde{\pi}_0 \equiv \pi_0)$	135		$\Sigma^- (\tilde{\Sigma}^+)$	1197
$K$ -мезон	$K^+ (K^-)$	494	$\Xi$ -гиперон	$\Xi^0 (\tilde{\Xi}^0)$	1310
	$K_0 (\tilde{K}_0)$	498		$\Xi^- (\tilde{\Xi}^+)$	1320
$\eta$ -мезон	$\eta^0 (\tilde{\eta}^0 \equiv \eta^0)$	548	$\Omega$ -гиперон	$\Omega^- (\tilde{\Omega}^+)$	1676

\* Обозначения античастиц указаны в скобках.

Из уравнения (2.22) мы видим, что, когда  $E \gg m_0c^2$ ,

$$E \approx pc. \quad (2.28)$$

Значит, если положить  $Mэв/c$  в качестве единицы импульса

$$1 \text{ Мэв}/c = \frac{10^6 \text{ эв} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эв}}{3 \cdot 10^8 \text{ м/сек}} = 5,3 \cdot 10^{-22} \text{ кг} \cdot \text{м}/\text{сек},$$

то энергия и импульс частицы численно будут одинаковы, когда  $E \gg m_0c^2$ ,

### § 2.6. МАССА И ЭНЕРГИЯ: ДРУГОЙ ВОЗМОЖНЫЙ ВЫВОД

Эквивалентность массы и энергии можно продемонстрировать множеством различных способов. Интересное доказательство, несколько отличающееся от приведенного выше и также указанное Эйнштейном, использует фундаментальный вывод о том, что положение центра масс изолированной системы (системы, не взаимодействующей с окружающими телами) не может быть изменено вследствие какого-либо процесса, происходящего внутри системы. Для этого доказательства представим себе закрытую коробку, у одного конца которой происходит вспышка электромагнитного излучения, как показано на рис. 2.4. Это излучение несет энергию и импульс, и при вспышке коробка испытывает отдачу, потому что общий импульс системы остается постоянным. После того как излучение поглощается противоположным концом коробки, последняя приходит в состояние покоя. В течение времени, пока

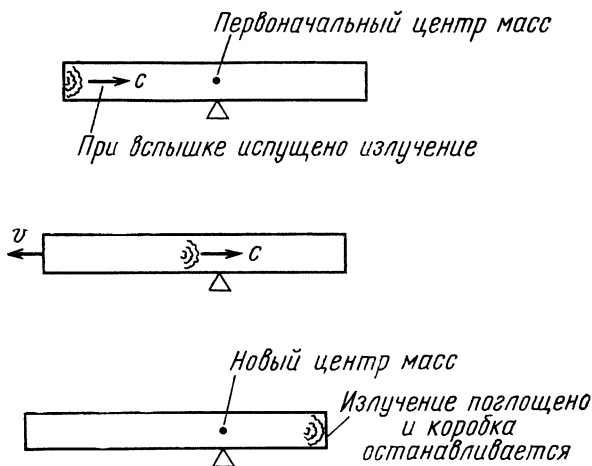
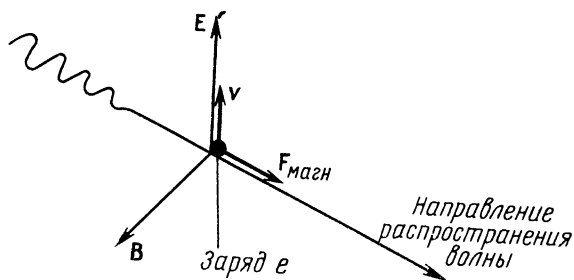


Рис. 2.4. Излученная энергия обладает инертной массой.

излучение перемещается, коробочка сдвигается на расстояние  $s$ . Если центр масс системы при этом остается на том же самом месте в пространстве, излучение должно переносить массу от того конца коробочки, где оно было испущено, к тому концу, где оно поглотилось. Вычислим количество массы, которое необходимо перенести, чтобы положение центра масс системы осталось неизменным.

Сначала найдем величину импульса, связанного со вспышкой электромагнитного излучения, энергия которой равна  $W$ . (Временно используем  $W$  для обозначения энергии, чтобы избежать путаницы, связанной с употреблением напряженности электрического поля  $E$ .) Что же происходит, когда электромагнитная волна, движущаяся в направлении  $+z$ , взаимодействует с зарядом  $e$ . Поскольку все подобные волны взаимодействуют с веществом именно тем способом, который должен быть описан, рассуждения являются совершенно общими. Система координат выбрана, как и на рис. 2.5, таким образом, что электрическое

Рис. 2.5. Магнитное поле электромагнитной волны действует с направленной вперед силой на заряд, расположенный на пути волны и приведенный в поперечное движение ее электрическим полем.



поле  $\mathbf{E}$  направлено вдоль оси  $x$ , а магнитное поле  $\mathbf{B}$  — вдоль оси  $y$ . В примере, показанном на рисунке, электрическое поле волны действует на заряд с направленной вверх электрической силой  $F_{\text{эл}} = eE$ , сообщаящей ему в направлении вверх скорость  $v$ .

Быстрота поглощения зарядом энергии волны  $dW/dt$  выразится, следовательно, в этом случае так:

$$dW/dt = F_{\text{эл}} \cdot v_{\text{заряда}} = eEv. \quad (2.29)$$

Теперь обратимся к влиянию на заряд магнитного поля волны. Движущийся в магнитном поле заряд находится под действием силы  $F_{\text{магн}} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , и поэтому в нашем случае, когда  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{B}$  имеют соответственно направления  $+x$  и  $+y$ ,  $F_{\text{магн}}$  направлена вдоль  $+z$  (в направлении распространения волны) и имеет величину

$$F_{\text{магн}} = evB.$$

Даже несмотря на то, что  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{B}$  непрерывно меняют свое направление на обратное по мере распространения волны, направлением  $F_{\text{магн}}$  остается  $+z$ . Во всех электромагнитных волнах напряженность электрического поля и плотность магнитного потока связаны в каждый момент времени соотношением  $E = cB$  и поэтому  $F_{\text{магн}} = eEv/c$ . Из уравнения (2.29) имеем  $eEv = dW/dt$ , где справа стоит скорость, с которой поглощается энергия волны. Это означает, что для силы, действующей в направлении  $z$ , можно написать выражение

$$F_{\text{магн}} = (1/c) \cdot (dW/dt),$$

а для импульса, переданного заряду за время  $dt$ ,

$$F_{\text{магн}} dt = (1/c) dW.$$

Полный импульс  $p$ , переданный заряду за время движения волны, есть интеграл от предыдущего выражения, т. е.

$$p = \int F_{\text{магн}} dt = (1/c) \int dW = W/c, \quad (2.30)$$

где  $W$  — энергия, переданная заряду.

Описанный механизм ответствен за *световое давление*, проявлением которого служит отклонение хвостов комет солнечным светом, из-за чего хвосты всегда направлены от Солнца.

Возвращаясь к гипотетическому опыту, показанному на рис. 2.4, для простоты будем считать боковые стороны коробки не имеющими массы, а торцы обладающими массами  $M/2$ . Центр масс, таким образом, находится в центре коробки на расстоянии  $L/2$  от каждого конца. Вспышка электромагнитного излучения, обладающая энергией  $E$ , уносит импульс  $E/c$  и, как мы предполагаем, с ней связано количество массы  $m$ . Когда излучение испущено, коробка, масса которой теперь стала равной  $M - m$ , испытывает отдачу, двигаясь со скоростью  $v$ . Из закона сохранения импульса следует  $p_{\text{кор}} = p_{\text{изл}}$ ;  $(M - m)v = E/c$  и поэтому обусловленная отдачей скорость коробки равна  $v = E/(M - m)c \approx E/Mc$ , так как  $m$  много меньше  $M$ . Время  $t$ , в течение которого коробка движется, равно времени, требуемому, чтобы излучение достигло

противоположного конца коробки, находящегося на расстоянии  $L$ . Это означает, что  $t = L/c$ . За время  $t$  коробка смещается влево на отрезок  $s = vt = EL/Mc$ .

После того как коробка остановится, масса ее левого конца есть  $(M - m)/2$ , а масса правого конца равна  $(M + m)/2$  благодаря переносу массы  $m$ , связанной с энергией излучения  $E$ . Если центр инерции должен оказаться на том же месте, где он был первоначально, то

$$\left(\frac{1}{2} M - m\right) \left(\frac{1}{2} L + s\right) = \left(\frac{1}{2} M + m\right) \left(\frac{1}{2} L - s\right)$$

или  $m = Ms/L$ . Подставляя величину смещения  $s$ , получим

$$m = E/c^2. \quad (2.31)$$

Масса, связанная с количеством энергии  $E$ , равна  $E/c^2$ .

В приведенном доказательстве коробка предполагалась совершенно жесткой, т. е. допускалось, что она начинает двигаться целиком, когда испускается излучение, и сразу целиком останавливается при поглощении излучения. На самом деле, конечно, такой жесткой коробки не существует. В частности, излучение, движущееся со скоростью света, достигает правого конца коробки *до того*, как она начнет двигаться! Однако, если принять во внимание конечную скорость упругих волн в веществе коробки, что потребует более громоздких вычислений, то получится тот же самый результат, т. е.  $m = E/c^2$ .

## § 2.7. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

Специальная теория относительности возникла в связи с попыткой выразить законы физики в такой форме, чтобы они выполнялись во всех системах отсчета, движущихся с постоянной скоростью относительно друг друга. На самом деле, утверждение, что законы физики *можно* выразить таким образом, составляет сущность первого постулата специальной теории относительности. Соответствующий постулат общей теории относительности гласит, что **законы физики могут быть выражены в уравнениях, имеющих одинаковую форму во всех системах отсчета независимо от их состояния движения**. Таким образом, общая теория охватывает как ускоренное, так и равномерное движение и вследствие этого может описывать гравитационные явления. Хотя электромагнетизм естественным образом входит в рамки специальной теории относительности, его до сих пор не удалось включить совместно с гравитацией в общую теорию с тем, чтобы получить единую теорию поля. Подробное же описание гравитации, выполненное Эйнштейном в 1915 г. в рамках общей теории относительности, требует привлечения математической техники, слишком сложной для того, чтобы мы могли привести ее здесь.

Второй постулат общей теории относительности утверждает, что **для наблюдателя, находящегося в изолированной лаборатории, не существует способ отличить эффекты, вызываемые гравитационным полем, от явлений, обусловленных ускорением, которое испытывает лабо-**

**ратория.** Этот постулат известен как *принцип эквивалентности* и следует из экспериментального наблюдения, что инертная масса тела всегда равна его гравитационной массе. (Собственно говоря, инертная масса пропорциональна гравитационной массе. Коэффициент пропорциональности устанавливается равным единице путем подходящего выбора гравитационной постоянной  $G$ .) Инертная масса  $m_i$  тела определяет ускорение  $a$ , которое оно приобретает в результате действия приложенной силы согласно второму закону движения Ньютона:

$$F = m_i a. \quad (2.32)$$

Гравитационная масса тела  $m_g$  определяет силу, которую оно испытывает со стороны другого тела с массой  $M$ , находящегося на расстоянии  $r$  от него, равную согласно закону всемирного тяготения

$$F_g = GMm_g/r^2. \quad (2.33)$$

Рассмотрим тело, находящееся вблизи поверхности Земли. Если уронить это тело, то действующая на него сила определится уравнением (2.33) с  $M = M_3$  и  $r = r_3$ , а направленное вниз ускорение тела  $g$  будет при этом выражаться уравнением (2.32) следующим образом:

$$g = F_g/m_i = GM_3 m_g/r_3^2 m_i.$$

Поскольку ускорение силы тяжести  $g$  согласно наблюдениям одинаково для всех тел, свободно падающих в одном и том же месте на Земле, отношение  $m_g/m_i$  есть константа. Современные опыты показывают, что  $m_g/m_i$  постоянно с относительной точностью по крайней мере до  $10^{-10}$ .

В предыдущем параграфе мы выяснили, что со световым импульсом, несущим энергию  $E$ , связана инертная масса  $E/c^2$ . Из принципа эквивалентности следует, что со световым импульсом связана также и гравитационная масса той же величины, поэтому свет подвержен действию гравитационных сил. В частности, лучи света, проходящие вблизи Солнца, должны отклоняться в его сторону в точности так же, как искривляются гравитационным полем Солнца траектории планет. Прямой расчет, основанный на принципе эквивалентности, предсказывает для световых лучей, проходящих совсем рядом с Солнцем, угловое отклонение в  $1,75''$ . Измерения, сделанные со светом от звезд, наблюдаемых на небе рядом с Солнцем, во время солнечных затмений, указывают, что отклонения действительно почти в точности равны этой величине.

Поскольку, как правило, мы полагаем, что световые лучи в вакууме распространяются по «прямым линиям» (в самом деле, прямая линия обычно определяется как путь, избираемый световым лучом), открытие того, что лучи света изгибаются в гравитационном поле, может привести нас к переосмыслению представлений о структуре пространства — времени. В предыдущей главе геометрия пространства — времени считалась, несомненно, евклидовой, так что одномерное движение частицы можно было изображать на плоскости графиком зависимости  $x$  от  $ct$ . Важный

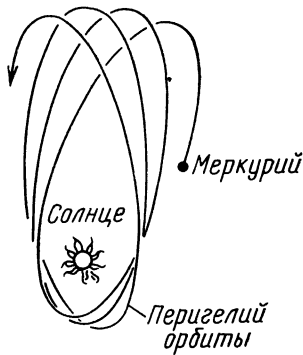


Рис. 2.6. Движение перигелия орбиты Меркурия.

результат общей теории относительности состоит в том, что пространство — время неевклидово, а в гравитационном поле график зависимости  $x$  от  $ct$  для частицы должен лежать на искривленной поверхности. Согласно общей теории относительности, тяготение изменяет конфигурацию пространства — времени вблизи скопления вещества, поэтому свободно движущимся частицам и световым лучам естественнее следовать в этих местах искривленным, а не прямолинейным путем. То, что мы считаем силой тяготения, может, таким образом, рассматриваться как искривление системы координат пространства — времени.

Экспериментом были подтверждены также два других предсказания общей теории относительности. Одно из них говорит о передвижении перигелия Меркурия. *Перигелий* планеты есть ближайшая к Солнцу точка ее орбиты. В случае Меркурия перигелий совершает прецессионное перемещение, немногим меньшее  $2^\circ$  за столетие (рис. 2.6). Все смещение перигелия за столетие, кроме  $40''$ , можно объяснить орбитальными возмущениями, вызванными другими планетами. Эйнштейн же показал, что на основании общей теории относительности следует ожидать смещения перигелия, равного  $43''$ .

Третье предсказание общей теории относительности заключается в том, что покоящиеся часы идут в сильном гравитационном поле медленнее, чем в слабом. Часы, тикающие с интервалом  $t_0$ , при бесконечном удалении от всякого вещества будут иметь интервал между тиканьями, равный

$$t = t_0 / \sqrt{1 - 2GM/R}, \quad (2.34)$$

когда они находятся на расстоянии  $R$  от массы  $M$ . Это предсказание подтверждено наблюдениями гравитационного красного смещения спектральных линий — явления, которое будет рассмотрено в гл. 3.

## § 2.8. ПАРАДОКС БЛИЗНЕЦОВ

Теперь мы в состоянии понять знаменитое релятивистское явление, известное как парадокс близнецов. В этом парадоксе участвуют двое идентичных часов, одни из которых остаются на Земле, в то время как другие отправляются в космическое путешествие со скоростью  $v$  и возвращаются через время  $t$ . Обычно при этом рассуждении заменяют настоящие часы двумя идентичными близнецами мужского пола, называемыми  $A$  и  $B$ . Эта замена совершенно оправдана, так как жизненные процессы (сердцебиение, дыхание и т. д.) представляют собой биологические часы, столь же верные в среднем, как и любые другие.

Близнец  $A$  покидает Землю в возрасте 20 лет и путешествует со скоростью  $0,99 c$ . Его брату  $B$  на Земле кажется, что близнец  $A$  живет

медленнее. Скорость хода времени для него, действительно, составляет только  $\sqrt{1 - v^2/c^2} = \sqrt{1 - (0,99c)^2} = 0,14 = 14\%$  соответствующей величины для близнеца  $B$ . На каждый вздох, совершаемый  $A$ ,  $B$  делает 7 вздохов, на каждый прием пищи близнецом  $A$ ,  $B$  совершает 7 таких приемов, пока  $A$  обдумает одну мысль,  $B$  обдумает 7. Наконец, по истечении 70 лет, по подсчетам  $B$ ,  $A$  возвращается домой мужчиной лишь 30 лет, в то время как  $B$  находится теперь в возрасте 90 лет.

В чем же парадокс? Если мы рассмотрим ситуацию с точки зрения близнеца  $A$ , находящегося в космосе, то  $B$  на Земле движется относительно него со скоростью  $0,99c$ . Значит, можно ожидать, что  $B$  окажется при возвращении космического корабля тридцатилетним, в то время как  $A$  будет в этот момент 90 лет,— полная противоположность выводам, сделанным в предыдущем абзаце!

Разрешение парадокса связано с тем фактом, что космический корабль ускоряется в различные отрезки времени своего путешествия: когда он покидает Землю, при повороте и при окончательной остановке. Значит, формулы специальной теории относительности, справедливые только для систем отсчета, совершающих относительное движение с постоянной скоростью, нельзя вообще применять в данной ситуации, и нам следует обратиться к общей теории относительности. По принципу эквивалентности большое ускорение приводит к эффектам, не отличимым от тех, которые вызывает сильное гравитационное поле, а часы идут медленнее в сильных гравитационных полях. (Гравитационное поле Земли мало по сравнению с полем тяготения, необходимым для достижения ускорений той же величины, что должен был испытать космический корабль, движущийся со скоростью  $0,99c$ .) Следовательно, космический путешественник  $A$  действительно будет по возвращении моложе своего брата-близнеца. Конечно, продолжительность жизни  $A$  не удлинится *для него*, поскольку какими бы долгими ни казались его брату  $B$  проведенные им ( $A$ ) 10 лет на космическом корабле, они составят с его точки зрения лишь 10 лет.

## Задачи

1. Человек на Луне наблюдает два космических корабля, приближающихся к нему с противоположных сторон со скоростями  $0,8$  и  $0,9c$  соответственно. Какова относительная скорость двух космических кораблей согласно измерениям наблюдателя, находящегося на любом из них?
2. Наблюдатель, движущийся в направлении  $+x$  со скоростью (в лабораторной системе отсчета)  $2,9 \cdot 10^8$  м/сек, находит, что скорость предмета, перемещающегося в направлении  $-x$ , равна  $2,998 \cdot 10^8$  м/сек. Какова скорость предмета в лабораторной системе?
3. Человек обладает на Земле массой  $100$  кг. Когда он находится в летящем космическом корабле, его масса по измерениям земного наблюдателя равна  $101$  кг. Какова скорость корабля?
4. Как быстро должен двигаться электрон, чтобы его масса стала равной массе покоя протона?
5. Найдите скорость электрона с энергией  $0,1$  Мэв согласно классической и релятивистской механике.

6. Электронный пучок в телевизионной трубке может двигаться поперек экрана со скоростью, большей скорости света. Почему это не противоречит специальной теории относительности?

7. Пучок электронов с энергией  $0,8 \text{ Мэв}$  входит в прозрачное вещество, имеющее показатель преломления  $1,4$ . Найдите угол между пучком и направлением испускания черенковского излучения.

8. Какова должна быть минимальная скорость заряженной частицы, чтобы ее прохождение сквозь среду с показателем преломления  $1,33$  сопровождалось черенковским излучением?

9. Пучок протонов неизвестной энергии движется сквозь прозрачное вещество с показателем преломления  $1,8$ . Черенковское излучение испускается под углом  $11^\circ$  к пучку. Найдите кинетическую энергию протонов в  $\text{Мэв}$ .

10. Насколько возрастает масса протона, когда он ускорится до кинетической энергии  $500 \text{ Мэв}$ ?

11. Насколько возрастает масса электрона, когда он ускорится до кинетической энергии  $500 \text{ Мэв}$ ?

12. Полная энергия частицы ровно вдвое превосходит ее массу покоя. Найдите скорость частицы.

13. Сколько энергии на килограмм массы покоя требуется, чтобы разогнать космический корабль до скорости  $0,98 c$ ?

14. Электрон имеет начальную скорость  $1,4 \cdot 10^8 \text{ м/сек}$ . Сколько надо затратить дополнительной энергии, чтобы его скорость удвоилась?

15. Некоторое количество льда при  $0^\circ\text{C}$  расплавилось, образовав воду при  $0^\circ\text{C}$ , причем масса вещества увеличилась на  $1 \text{ кг}$ . Какова была первоначальная масса?

16. Найдите массу и скорость электрона с энергией  $2 \text{ Мэв}$ .

17. Какова масса электрона с энергией  $1 \text{ Гэв}$ , выраженная в единицах массы покоя?

18. Выразите в киловатт-часах энергию, эквивалентную  $1 \text{ г}$  массы.

19. Какую работу надо совершить, чтобы увеличить скорость электрона от  $1,2 \cdot 10^8$  до  $2,4 \cdot 10^8 \text{ м/сек}$ ?

20. Частица имеет кинетическую энергию  $62 \text{ Мэв}$  и импульс  $335 \text{ Мэв/с}$ . Найдите ее массу и скорость.

21. Протон имеет кинетическую энергию  $m_0 c^2$ . Найдите его импульс в  $\text{Мэв/с}$ .

22. Убедитесь, что  $mv^2/2$ , где  $m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$ , не равняется кинетической энергии частицы, движущейся с релятивистской скоростью.

23. Выразите в релятивистской форме второй закон движения  $F = d(mv)/dt$  через  $m_0$ ,  $v$ ,  $c$  и  $dv/dt$ .



## Глава 3

### КОРПУСКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛН

В повседневной практике понятия волна и частица не являются ни таинственными, ни двусмысленными. Камень, брошенный в озеро, и волны, распространяющиеся от места его падения в воду, характеризуются только одним общим свойством — способностью переноса энергии и импульса с одного места на другое. Классическая физика, которая отражает «физическую реальность», воспринимаемую нашими органами чувств, рассматривает частицы и волны как различные компоненты этой реальности. Механика частиц и волновая оптика традиционно считаются независимыми дисциплинами, каждая из которых имеет свою область экспериментов и свои законы. Но физическая реальность, которую мы воспринимаем, обусловлена явлениями, которые происходят в микроскопическом мире атомов и молекул, электронов и ядер, и в этом мире нет ни волн, ни частиц в том смысле, который мы вкладываем в эти понятия. Мы считаем электроны частицами, так как они обладают зарядом и массой и их поведение в таких известных нам приборах, как телевизионные кинескопы, подчиняется законам механики частиц. Однако наряду со многими явлениями, в которых электрон ведет себя как частица, имеется довольно много данных, позволяющих трактовать движущийся электрон как волну. Мы рассматриваем движущиеся электромагнитные поля как волны, потому что при соответствующих условиях они испытывают дифракцию, интерференцию и характеризуются поляризацией. Но в некоторых условиях электромагнитные волны ведут себя так, как если бы они представляли из себя поток частиц. Наряду со специальной теорией относительности корпускулярно-волновой дуализм является ключом к пониманию современной физики, и в этой книге только некоторые аргументы не опираются на эти основные принципы.

#### § 3.1. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

В конце XIX в. в ряде опытов было установлено, что с поверхности металлов испускаются электроны, когда на металлы падает свет достаточно высокой частоты (для всех металлов, кроме щелочных, необходим ультрафиолетовый свет). Это явление известно под названием *фотоэлектрического эффекта*.

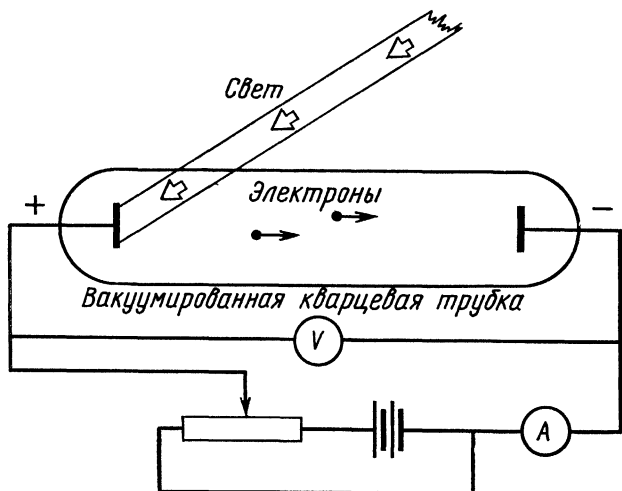
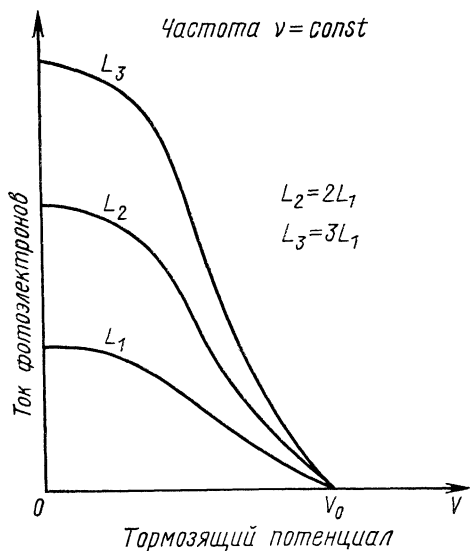


Рис. 3.1. Экспериментальное наблюдение фотоэффекта.

На рис. 3.1 показана схема одного из приборов, который был использован в наиболее точных опытах. В трубке, из которой откачан воздух, находятся два электрода, связанные с внешней цепью; анодом служит металлическая пластинка, поверхность которой должна облучаться. Часть фотоэлектронов, испускаемых облучаемой поверхностью, обладает достаточной энергией для того, чтобы достичь катода, несмотря на его отрицательную полярность. Эти электроны создают в цепи ток, который измеряется амперметром. При повышении тормозящего потенциала  $V$  все меньше и меньше электронов может достичь катода, и ток уменьшается. В конце концов, когда  $V$  становится равным или больше некоторого значения  $V_0$  (порядка нескольких вольт), электроны больше не могут попасть на катод, и ток прекращается.

Существование фотоэлектрического эффекта само по себе не должно вызывать удивления. Ведь световые волны несут энергию, и часть этой энергии, поглощенная металлом, может каким-нибудь образом сконцентрироваться на отдельных электронах и проявиться вновь в виде кинетической энергии. Однако при более внимательном изучении мы обнаружим, что фотоэлектрический эффект вряд ли можно объяснить так просто.

Одно из свойств фотоэлектрического эффекта, которое особенно озадачило исследователей, заключалось в том, что энергетическое распределение испущенных электронов (называемых *фотоэлектронами*) не зависело от интенсивности света. Сильный пучок света давал больше электронов, чем слабый пучок той же частоты, но средняя энергия электронов оставалась такой же (рис. 3.2). Кроме того, в пределах точности эксперимента (около  $3 \cdot 10^{-9}$  сек) отсутствовала временная задержка между падением света на поверхность металла и излучением фото-



**Рис. 3.2.** Ток фотоэлектронов пропорционален интенсивности света  $L$  при всех значениях тормозящего потенциала. Потенциал гашения  $V_0$  одинаков при всех интенсивностях света данной частоты  $\nu$ .

электронов. Эти факты нельзя было объяснить с помощью электромагнитной теории света.

Рассмотрим фиолетовый свет, падающий на поверхность натрия в приборе, аналогичном изображенному на рис. 3.1. При поглощении поверхностью металла электромагнитной энергии около  $10^{-6}$  вт/см<sup>2</sup> появляется поддающийся измерению фотоэлектрический ток. (Конечно, нужен более интенсивный пучок, чем указано выше, так как натрий является хорошим отражателем света.) В одноатомном слое натрия площадью 1 м<sup>2</sup> содержится около  $10^{19}$  атомов. Если предположить, что падающий свет поглощается в десяти верхних слоях атомов натрия, то  $10^{-6}$  вт распределяется между  $10^{20}$  атомами. Таким образом, каждый атом получает энергию со средней скоростью  $10^{-26}$  вт, что составляет менее  $10^{-7}$  эв/сек. Следовательно, нужно более  $10^7$  сек, или почти  $1/3$  года, чтобы любой отдельный электрон мог накопить около 1 эв энергии, которую, как было установлено, имеют фотоэлектроны. За максимально возможное время  $3 \cdot 10^{-9}$  сек обычный электрон согласно электромагнитной теории получит только  $3 \cdot 10^{-16}$  эв. Даже если мы попытаемся привлечь некоторые виды резонансных процессов для объяснения того факта, что некоторые электроны получают больше энергии, чем другие, то и в этом случае «счастливые» электроны будут все еще иметь энергию не более  $10^{-10}$  наблюдаемой величины.

Настолько же странным с точки зрения волновой теории является тот факт, что энергия фотоэлектронов зависит только от частоты используемого света (рис. 3.3). При частотах ниже определенных критических частот, характерных для каждого отдельного металла, электроны не испускаются. Выше этой пороговой частоты фотоэлектроны имеют энергию от 0 до некоторой максимальной величины. Эта энергия

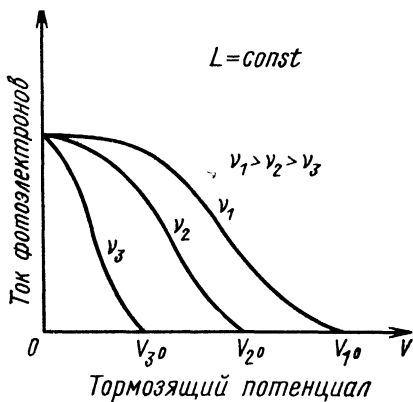


Рис. 3.3. Потенциал гашения  $V_0$  зависит от частоты света. Когда тормозящий потенциал  $V = 0$ , фототок остается постоянным при данной интенсивности света, независимо от его частоты.

линейно увеличивается с ростом частоты. Высокие частоты обуславливают высокие максимальные энергии фотоэлектронов, а низкие частоты — низкие максимальные энергии. Так, при облучении слабым голубым светом получаются электроны с большими энергиями, чем при облучении ярким красным светом, хотя в последнем случае их выход значительно больше.

На рис. 3.4 приведена зависимость максимальной энергии фотоэлектронов  $T_{\text{макс}}$  от частоты падающего света для одного из экспериментов. Так как  $T = eV$ , в нашем случае  $T_{\text{макс}} = eV_0$ . Пропорциональную зависимость между  $T_{\text{макс}}$  и  $\nu$  можно выразить в форме

$$T_{\text{макс}} = h(\nu - \nu_0) = h\nu - h\nu_0, \quad (3.1)$$

где  $\nu_0$  — пороговая частота, ниже которой не происходит фотоэмиссия, а  $h$  — константа. Примечательно, что значение  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  дж · сек всегда одно и то же, хотя  $\nu_0$  меняется в зависимости от облучаемого металла.

### § 3.2. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СВЕТА

Электромагнитная теория света так хорошо объясняет большой круг явлений, что она должна быть до некоторой степени истинна. Однако эта хорошо аргументированная теория совершенно не согласуется с фотоэлектрическим эффектом. В 1905 г. Альберт Эйнштейн установил, что проблему фотоэлектрического эффекта можно решить только в том случае, если серьезно отнестись к идее, высказанной пятью годами раньше немецким физиком-теоретиком Максом Планком. Планк пытался объяснить свойства излучения, испускаемого достаточно горячими светящимися телами (в то время это была довольно известная задача, не поддававшаяся решению). Планку удалось вывести формулу, описывающую спектр этого излучения (относительную яркость различных цветов, представленных в излучении) в зависимости от температуры тела и хорошо согласующуюся с опытом, только после

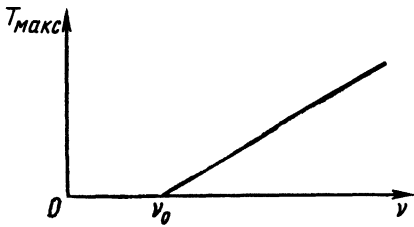


Рис. 3.4. Зависимость максимальной энергии фотоэлектронов от частоты падающего света.

того, как он предположил, что излучение испускается *дискретно*, небольшими сгустками энергии (подробнее см. в § 16.2 — 16.4). Эти сгустки энергии называются *квантами*. Планк установил, что все кванты, связанные с определенным светом частотой  $\nu$ , имеют одинаковую энергию, и эта энергия  $E$  прямо пропорциональна  $\nu$ . Таким образом,

$$E = h\nu, \quad (3.2)$$

где  $h$  — величина, известная в настоящее время под названием *постоянной Планка* и имеющая значение  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж · сек.

Допустив, что электромагнитная энергия, излучаемая горячим объектом, испускается импульсно, Планк все же не сомневался, что в пространстве она распространяется непрерывно в виде электромагнитных волн. Эйнштейн предположил, что свет не только испускается квантами, но и распространяется также в виде отдельных квантов. Исходя из этой гипотезы, фотоэффект можно легко объяснить. Перепишем эмпирическую формулу (3.1) в следующем виде:

$$h\nu = T_{\max} + h\nu_0. \quad (3.3)$$

В свете предположения Эйнштейна три члена уравнения (3.3) нужно понимать следующим образом:  $h\nu$  — это энергия, содержащаяся в каждом кванте падающего света,  $T_{\max}$  — максимальная энергия фотоэлектрона,  $h\nu_0$  — минимальная энергия, необходимая для выбивания электрона с поверхности освещаемого металла.

Должна существовать минимальная энергия, которую необходимо иметь электрону, чтобы он мог вылететь с поверхности металла, в противном случае электроны вылетали бы и в отсутствие света. Энергия  $h\nu_0$ , характеризующая поверхность каждого металла, называется его *работой выхода*. Следовательно, уравнение (3.3) означает, что

$$\text{Энергия кванта} = \text{Максимальная энергия} + \text{Работа выхода}$$

$$\text{электрона} \qquad \qquad \qquad \text{для данного металла}$$

Легко понять, почему не все фотоэлектроны имеют одинаковую энергию, а испускаются с различными энергиями вплоть до  $T_{\max}$ :  $h\nu_0$  — это работа, которую нужно проделать, чтобы удалить электрон непосредственно с поверхности металла, а когда электрон выбивается из более глубокого слоя металла, эта работа значительно больше. Правильность такого объяснения фотоэлектрического эффекта подтверждается при исследовании *термоэлектронной эмиссии*. Давно было

известно, что присутствие горячего предмета увеличивает электропроводность окружающего воздуха. Позднее, в девятнадцатом веке, была установлена причина этого явления, она заключалась в том, что такой предмет испускает электроны. Благодаря термоэлектронной эмиссии возможна работа вакуумных ламп, которые широко используются в электронике. В этих лампах источниками больших потоков электронов служат металлические нити или катоды со специальным покрытием, нагреваемые до высоких температур. Очевидно, испускаемые электроны черпают свою энергию из теплового возбуждения частиц, образующих металл, и следует предположить, что электроны должны приобрести некоторую минимальную энергию, чтобы они могли вылететь. При фотоэлектрической эмиссии энергию, необходимую электрону для вылета, обеспечивают фотоны света, при термоэлектронной эмиссии энергия берется за счет тепла: в обоих случаях физические процессы, заключающиеся в вылете электрона с поверхности металла, одинаковы.

Используем уравнение (3.3) для конкретного случая. Работа выхода натрия 2,0 эв. Какова же максимальная энергия фотоэлектронов (в электронвольтах), вылетающих с поверхности натрия при его облучении ультрафиолетовым светом длиной волны 3500 Å (1 Å = 10<sup>-10</sup> м)?

Согласно уравнению (3.3)  $T_{\text{макс}} = h\nu - h\nu_0$ . Так как энергия  $h\nu_0$  выражена в электронвольтах, нам нужно только вычислить энергию  $h\nu$  кванта света длиной волны 3500 Å. Эта энергия равна

$$h\nu = hc/\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек} \times 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек} \cdot 10^{10} \text{ Å/м}}{3500 \text{ Å}} = 5,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Чтобы выразить эту энергию в электронвольтах, вспомним, что 1 эв = 1,6 · 10<sup>-19</sup> Дж, откуда  $h\nu = 5,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} / 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эв} = 3,6 \text{ эв}$ . Таким образом, максимальная энергия фотоэлектрона равна

$$T_{\text{макс}} = h\nu - h\nu_0 = 3,6 \text{ эв} - 2,0 \text{ эв} = 1,6 \text{ эв}.$$

Представление о том, что свет распространяется в виде последовательности небольших сгустков энергии (иногда называемых фотонами), полностью противоречит волновой теории света. Предположение же Планка о том, что нагретый предмет испускает свет в виде отдельных квантов, не противоречило утверждению, что свет распространяется в виде волн. Однако в 1905 г. Эйнштейн усомнился в справедливости такого представления и высказал мысль о том, что и распространение света в пространстве происходит в виде отдельных фотонов. Согласно волновой теории световые волны от источника света распространяются точно так же, как распространяются волны по поверхности озера от места падения камня. С другой стороны, согласно квантовой теории свет распространяется от источника в виде последовательности локализованных сгустков энергии, каждый из которых настолько мал, что может быть поглощен отдельным электроном. Любопытно, что квантовая теория, которая рассматривает свет как корпускулярное явление, оперирует в явном виде частотой света  $\nu$  — чисто волновым понятием.

Квантовая теория света весьма успешно объясняла фотоэлектрический эффект. Согласно ее правильному предсказанию, максимальная энергия фотоэлектронов должна зависеть только от частоты падающего света, а не от его интенсивности, волновая же теория утврждала обратное. Кроме того, квантовая теория объясняла, почему даже самый слабый свет может вызвать немедленное излучение фотоэлектронов, что опять же было невозможно с точки зрения волновой теории. Волновая теория не объясняет, почему должна существовать пороговая частота такая, что при использовании света с частотой ниже пороговой нельзя наблюдать фотоэлектроны независимо от интенсивности используемого пучка света, хотя с помощью квантовой теории этот факт легко объясним.

Какой же теории мы должны верить? Множество физических гипотез заменялось или отбрасывалось, когда оказывалось, что они не согласуются с опытом, но до сих пор нам ни разу не приходилось рассматривать две совершенно различные теории для объяснения одного и того же физического явления. Это положение существенно отличается от выбора между релятивистской и ньютоновской механиками, когда последняя оказывается приближенным изложением первой. Квантовую теорию света никоим образом нельзя вывести из волновой теории света и наоборот.

В каждом отдельном случае свет проявляет *или* корпускулярные *или* волновые свойства, но никогда не обладают ими одновременно. Тот же пучок света, который испытывает дифракцию на дифракционной решетке, может вызвать испускание фотоэлектронов с соответствующей поверхности, но эти процессы протекают независимо.

**Волновая теория света и квантовая теория света дополняют друг друга.** Только с помощью электромагнитных волн можно объяснить ряд экспериментов с участием света и наблюдением оптических явлений, в то время как остальные явления из этой области объяснимы только с привлечением фотонов. Нельзя считать, что в какой-то момент времени свет является потоком дискретных фотонов, а в остальное время он оказывается группой волн. Понятие «истинная природа» света в его обыденном смысле уже лишено значения, и для полного описания света мы должны в случае необходимости пользоваться *или* волновой *или* квантовой теориями света, несмотря на их видимое противоречие.

### § 3.3. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Фотоэлектрический эффект убедительно доказывает способность фотонов света передавать свою энергию электронам. Возможен ли обратный процесс? Иными словами, можно ли часть или всю кинетическую энергию движущегося электрона превратить в фотон? Оказывается, обратный фотоэлектрический эффект не только существует, но был открыт (хотя и совсем не понят) еще до теоретических работ Планка и Эйнштейна.

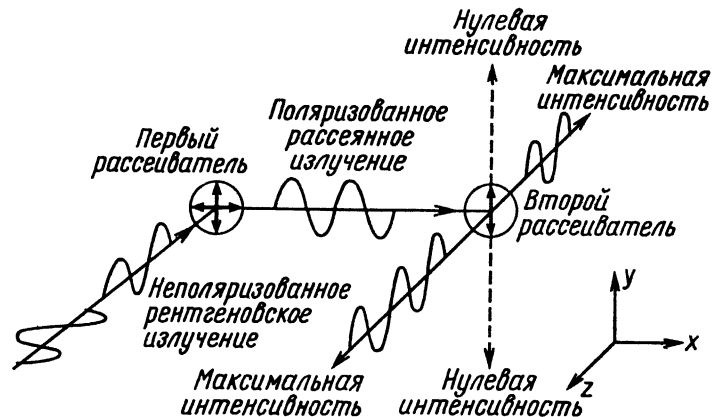
В 1895 г. Вильгельм Рентген в своем классическом эксперименте обнаружил, что при соударении быстрых электронов с веществом воз-

никает сильно проникающее излучение неизвестной природы. Вскоре было установлено, что это *рентгеновское излучение* распространяется прямолинейно даже в электрических и магнитных полях, легко проходит сквозь непрозрачные материалы, вызывает свечение фосфоресцирующих веществ и обуславливает почернение фотографических пластинок. Чем быстрее первичные электроны, тем более проникающим является возникающее рентгеновское излучение и чем больше число электронов, тем оно более интенсивно.

Вскоре после открытия рентгеновских лучей стали подозревать, что они являются электромагнитными волнами. Кроме того, согласно электромагнитной теории ускоренный электрический заряд будет излучать электромагнитные волны, а быстро движущийся электрон при внезапной остановке конечно будет испытывать (отрицательное) ускорение. Излучение, возникающее при этих условиях, было названо по-немецки *Bremsstrahlung* (тормозное излучение). Отсутствие заметного преломления рентгеновских лучей в ранних работах можно было объяснить очень короткими длинами волн этих лучей (они короче длин волн ультрафиолетового излучения), так как коэффициент преломления уменьшается до единицы (что соответствует прямолинейному распространению) при уменьшении длины волны.

Волновая природа рентгеновских лучей была установлена Барклом в 1906 г. после того, как он сумел продемонстрировать их поляризацию. Схема эксперимента Баркла показана на рис. 3.5. Рассмотрим этот эксперимент, считая, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами. В левой части пучок неполяризованного рентгеновского излучения, распространяющийся в направлении —  $z$ , падает на небольшой блок углерода. Эти лучи рассеиваются углеродом. Это означает, что электроны в атомах углерода приводятся в колебание электрическими векторами рентгеновских лучей и затем вновь излучают. Поскольку электрический вектор электромагнитной волны перпендику-

Рис. 3.5. Эксперимент Баркла, демонстрирующий поляризацию рентгеновских лучей.





лярен к направлению ее распространения, то в первичном пучке рентгеновских лучей электрические векторы расположены только в плоскости  $xy$ . Поэтому электроны мишени приводятся в колебание только в плоскости  $xy$ . Электрический вектор рассеянного рентгеновского излучения, распространяющегося в направлении  $+x$ , будет расположен только по оси  $y$ , поэтому это излучение является плоскополяризованным. Чтобы обнаружить эту поляризацию, на пути лучей (справа) ставится другой блок углерода. В этом блоке электроны могут колебаться только в направлении  $y$ , поэтому вновь испущенные рентгеновские лучи могут распространяться только в плоскости  $xz$ , а не в направлении  $y$ . Обнаруженное на опыте отсутствие рассеянных рентгеновских лучей вне плоскости  $xz$  подтверждает волновой характер рентгеновского излучения.

В 1912 г. был изобретен метод непосредственного измерения длины волны рентгеновских лучей. За образец был взят дифракционный эксперимент, но как мы знаем из физической оптики, для получения удовлетворительных результатов нужно, чтобы расстояние между соседними линиями в дифракционной решетке было порядка длины волны света, изготовление же дифракционных решеток с мельчайшим шагом, необходимым для работы с рентгеновскими лучами, практически невозможно. Однако в 1912 г. Макс фон Лауэ обратил внимание на то, что длины волн, приписываемых рентгеновским лучам, того же порядка, что и расстояния между соседними атомами в кристаллах, составляющие около  $1 \text{ \AA}$ . Поэтому он предложил использовать кристаллы для дифракции рентгеновских лучей, рассматривая их регулярные решетки как своего рода трехмерные дифракционные решетки. В следующем году были выполнены соответствующие эксперименты и была успешно доказана волновая природа рентгеновского излучения. В этих экспериментах были измерены длины волн от  $1,3 \cdot 10^{-11}$  до  $4,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}$  (от  $0,13$  до  $0,48 \text{ \AA}$ ), что составляет  $10^{-4}$  длин волн видимого света. (Следовательно, соответствующие кванты в  $10^4$  раз энергичней.) Дифракцию рентгеновских лучей мы рассмотрим в § 3.4. В настоящее время электромагнитное излучение с длинами волн от  $10^{-11}$  до  $10^{-8} \text{ м}$  (от  $0,1$  до  $100 \text{ \AA}$ ) считается рентгеновским излучением.

На рис. 3.6 схематически изображена рентгеновская трубка. Катод, нагреваемый расположенной поблизости нитью, через которую пропускается электрический ток, в результате термоэлектронной эмиссии испускает в большом количестве электроны. Между катодом и металлической мишенью поддерживается высокая разность потенциалов  $V$ , которая ускоряет электроны в сторону мишени. Плоскость мишени расположена под углом по отношению к пучку электронов, и рентгеновское излучение, испускаемое мишенью, выходит через боковую поверхность трубки. Воздух из трубки откачан, чтобы электроны могли беспрепятственно достигать мишени.

Как мы уже отметили раньше, согласно классической электромагнитной теории при ускорении электронов возникает тормозное

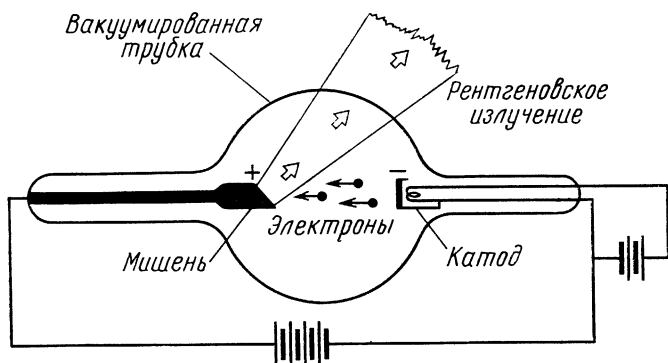


Рис. 3.6. Рентгеновская трубка.

излучение. Очевидно, подобным образом можно объяснить образование рентгеновского излучения при торможении быстрых электронов в мишени рентгеновской трубки. Однако в ряде существенных моментов наблюдается расхождение между предсказаниями классической теории и экспериментальными результатами. На рис. 3.7 и 3.8 показаны спектры рентгеновских лучей, возникающих при бомбардировке электронами мишеней из вольфрама и молибдена при различных значениях ускоряющих потенциалов. Две характерные особенности этих кривых не удается объяснить с помощью электромагнитной теории.

1. В случае молибдена при некоторых длинах волн имеют место ярко выраженные интенсивные пики, указывающие на повышенный выход рентгеновского излучения. Эти пики наблюдаются для каждого материала мишени при различных характерных длинах волн и обусловлены перестройкой электронной структуры атомов мишени после окончания возмущающего действия бомбардирующих электронов. Важно отметить, что повышенное образование рентгеновского излучения с определенными значениями длин волн наряду с образованием рентгеновского излучения с непрерывным спектром является явно неклассическим эффектом.

2. Рентгеновское излучение, образующееся при определенном значении ускоряющего потенциала  $V$ , имеет различные длины волн, но среди них нет длины волны короче некоторого определенного значения  $\lambda_{\text{мин}}$ . При увеличении  $V$   $\lambda_{\text{мин}}$  уменьшается. При фиксированном значении  $V$  значения  $\lambda_{\text{мин}}$  одинаковы для мишеней из вольфрама и молибдена. Дуан и Хант установили, что величина  $\lambda_{\text{мин}}$  обратно пропорциональна  $V$ , определив точное соотношение

$$\lambda_{\text{мин}} = 1,24 \cdot 10^{-6} / V \text{ в. м.} \quad (3.4)$$

Вторую особенность легко объяснить с точки зрения квантовой теории излучения. Большая часть электронов, падающих на мишень, теряет свою энергию постепенно в результате многочисленных соударений, при этом их энергия переходит в тепло (по этой причине мишени в рентгеновских трубках обычно изготавливаются из тугоплавких

металлов и, кроме того, часто применяются эффективные способы охлаждения мишеней). Однако небольшая часть электронов теряет большую часть или всю свою энергию в результате одиночных столкновений с атомами мишени. Именно эта энергия выделяется в виде рентгеновского излучения. Таким образом, возникновение рентгеновского излучения, за исключением пиков, о которых упоминалось в п. 1, является обратным фотоэффектом. В этом случае вместо преобразования энергии фотона в кинетическую энергию электрона происходит преобразование кинетической энергии электрона в энергию фотона. Короткая длина волны соответствует большой частоте, а большая частота отвечает большой энергии фотона, поэтому логично считать, что коротковолновый предел  $\lambda_{\text{мин}}$  отвечает максимальной энергии фотона  $h\nu_{\text{макс}}$ , где

$$h\nu_{\text{макс}} = hc/\lambda_{\text{мин}}. \quad (3.5)$$

Поскольку работы выхода составляют всего несколько электронвольт, а значения ускоряющих потенциалов в рентгеновских трубках достигают значений десятков и сотен тысяч вольт, мы можем считать, что кинетическая энергия бомбардирующих электронов равна

$$T = eV. \quad (3.6)$$

Когда вся кинетическая энергия электрона идет на образование одного фотона,

$$h\nu_{\text{макс}} = T. \quad (3.7)$$

Заменяя в уравнении (3.7) соответствующие величины на их значения из уравнений (3.5) и (3.6), получим

$$h\nu_{\text{макс}} = T;$$

$$hc/\lambda_{\text{мин}} = eV;$$

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{мин}} &= hc/eV = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ дж} \cdot \text{сек} \times 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек}) / 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ к} \cdot \text{в} = \\ &= 1,24 \cdot 10^{-6} / V \text{ в} \cdot \text{м}, \end{aligned}$$

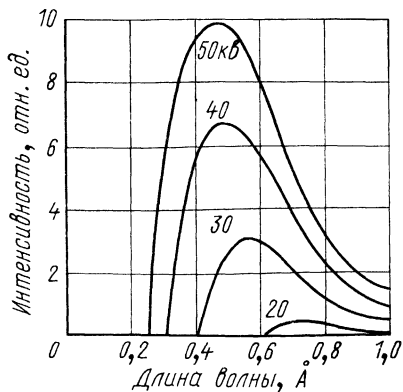


Рис. 3.7. Спектры рентгеновского излучения вольфрама при различных значениях ускоряющего потенциала.

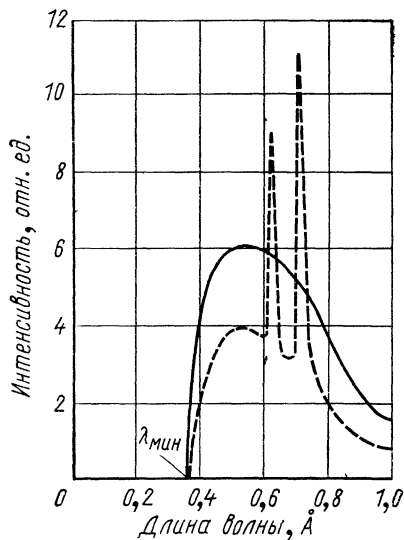


Рис. 3.8. Спектры рентгеновского излучения вольфрама (—) и молибдена (---) при ускоряющем потенциале 35 кВ.

что совпадает с соотношением (3.4), полученным экспериментально. Таким образом, вполне справедливо рассматривать возникновение рентгеновского излучения как обратный фотоэлектрический эффект.

Обычные рентгеновские установки имеют ускоряющий потенциал 50 000 в. Определим самую короткую длину волны, которая будет присутствовать в излучении такой установки. Воспользовавшись уравнением (3.4), получим

$$\lambda_{\text{мин}} = (1,24 \cdot 10^{-6} \text{ в} \cdot \text{м}) / (5 \cdot 10^4 \text{ в}) = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,25 \text{ \AA}.$$

Эта длина волны соответствует частоте

$$\nu_{\text{макс}} = c / \lambda_{\text{мин}} = (3 \cdot 10^8 \text{ м/сек}) / (2,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}) = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ сек}^{-1}.$$

### § 3.4. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Вернемся теперь снова к вопросу о том, как можно показать, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами. Кристалл представляет собой регулярную систему атомов, на каждом из которых могут рассеиваться электромагнитные волны. Механизм рассеяния довольно прост. В постоянном электрическом поле атомы поляризуются, так как на их отрицательно заряженные электроны и положительно заряженные ядра действуют силы в противоположных направлениях. Эти силы малы по сравнению с силами, удерживающими атомы вместе, поэтому результатом их действия является появление неравномерного распределения зарядов, аналогичного распределению зарядов в электрическом диполе. В присутствии переменного электрического поля (приносимого электромагнитной волной с частотой  $\nu$ ) происходит изменение направления поляризации в соответствии с изменением направления поля с той же частотой  $\nu$ .

Таким образом, часть энергии налетающей волны расходуется на образование осциллирующего электрического диполя, при этом амплитуда волны соответственно уменьшается. В свою очередь осциллирующий диполь излучает электромагнитные волны с частотой  $\nu$ , и эти вторичные волны распространяются во всех направлениях, за исключением направления, совпадающего с осью диполя. При облучении системы атомов неполяризованным излучением и вторичное излучение является изотропным, так как вклады отдельных атомов в рассеянное излучение являются неупорядоченными. Согласно волновой терминологии фронты вторичных волн сферические, а не плоские, как фронты первичных волн (рис. 3.9). Таким образом, процесс рассеяния состоит в поглощении атомом налетающих плоских волн и вторичном испускании сферических волн той же частоты.

Монохроматический пучок рентгеновского излучения, падающий на кристалл, рассеивается в нем во всех направлениях, но благодаря регулярному расположению атомов рассеянные волны конструктивно интерферируют друг с другом в одних направлениях и деструктивно

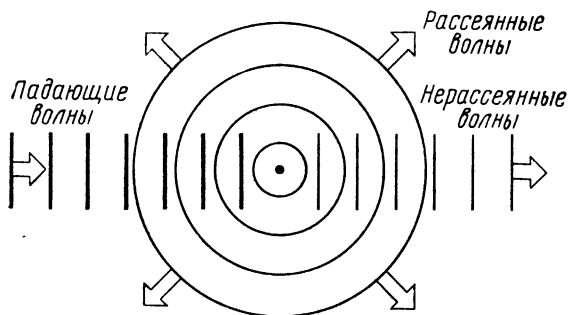


Рис. 3.9. Рассеяние электромагнитного излучения группой атомов. Падающие плоские волны испускаются вновь как сферические волны.

в других. Можно считать, что атомы в кристаллах образуют семейства параллельных плоскостей (как показано на рис. 3.10), при этом каждое семейство характеризуется определенным расстоянием между образующими его плоскостями. Такое описание кристалла было предложено Брэггом в 1913 г. В его честь описанные выше плоскости были названы *плоскостями Брэгга*. Условия, которые должны выполняться, чтобы излучение, рассеянное атомами кристалла, испытывало конструктивную интерференцию, могут быть получены из схемы, изображенной на рис. 3.11.

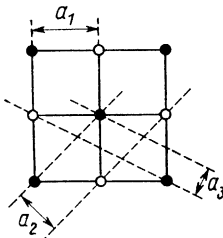
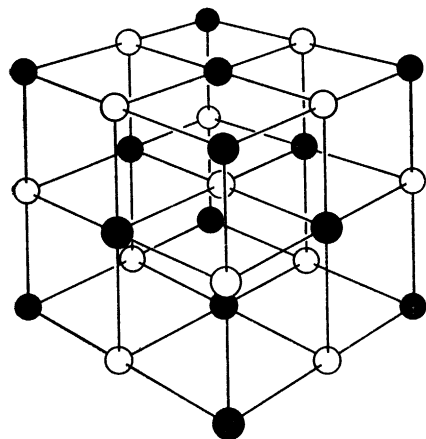


Рис. 3.10. Строение кристалла.

Пучок рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda$  падает на кристалл под углом  $\theta$  к семейству брэгговских плоскостей с периодом  $a$ . Пучок проходит мимо атома  $A$  в первой плоскости и мимо атома  $B$  в следующей. Каждый из атомов рассеивает часть пучка в произвольных направлениях. Конструктивная интерференция происходит только между теми рассеянными лучами, которые параллельны и пути которых различаются на  $\lambda$ ,  $2\lambda$ ,  $3\lambda$  и т. д. Иными словами, разница путей, пройденных лучами, должна быть равна  $n\lambda$ , где  $n$  — целое число. Эти условия выполняются только для лучей, обозначенных цифрами  $I$  и  $II$ . Выполнение первого условия для лучей  $I$  и  $II$  соответствует тому, что для них угол рассеяния равен углу падения  $\theta$  первичного пучка. (Это

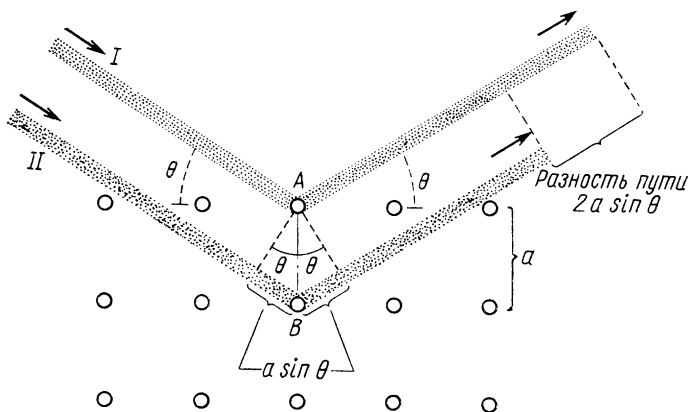


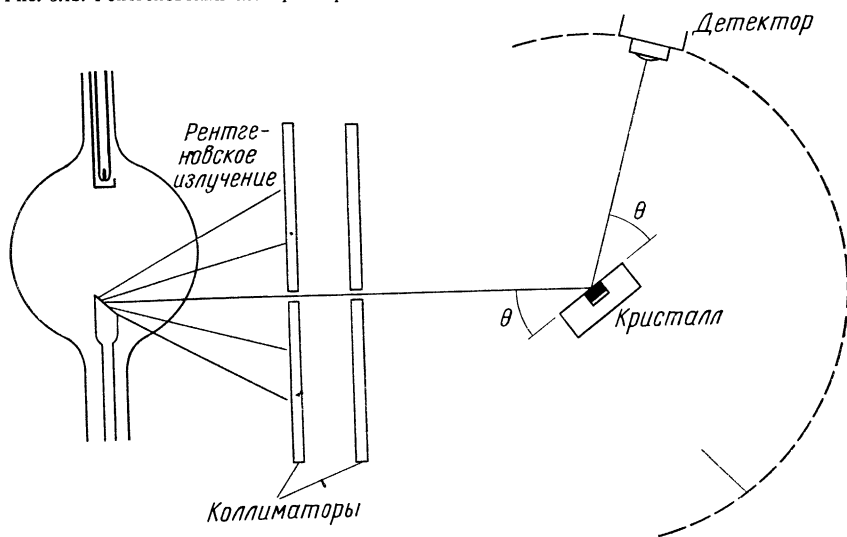
Рис. 3.11. Рассеяние рентгеновского излучения от кубического кристалла.

условие, не зависящее от длины волны, аналогично условию обычного зеркального отражения в оптике: угол падения равен углу отражения.) Поэтому рассеяние рентгеновских лучей от атомных плоскостей в кристалле называется обычно (хотя и не совсем правильно) *брегговским отражением*. Второе условие означает, что

$$2a \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.8)$$

так как луч II должен пройти расстояние на  $2a \sin \theta$  больше, чем луч I. Целое  $n$  называется *порядком* рассеяния. На рис. 3.12 изображена схема спектрометра рентгеновских лучей, работающего по методу

Рис. 3.12. Рентгеновский спектрометр.



Брэгга. Коллимированный пучок рентгеновского излучения падает на кристалл под углом  $\theta$ , а детектор расположен так, что он регистрирует лучи, рассеянные только под углом  $\theta$ . Таким образом, для любого луча, попавшего в детектор, выполняется первое условие Брэгга. При изменении  $\theta$  детектор будет регистрировать интенсивность пиков, соответствующих разным порядкам рассеяния согласно уравнению (3.8). Если известно расстояние между соседними плоскостями Брэгга в кристалле, можно вычислить длину волны рентгеновского излучения.

А каким образом определить величину  $a$ ? Это легко сделать в случае кристаллов, атомы которых образуют кубическую решетку, подобную решетке каменной соли  $\text{NaCl}$ , показанной на рис. 3.10. Молекулярный вес  $\text{NaCl}$  равен 58,5. Это означает, что один киломоль (*кмоль*)  $\text{NaCl}$  весит 58,5 кг. Так как в 1 *кмоль* любого вещества содержится  $N_0 = 6,02 \cdot 10^{26}$  молекул ( $N_0$  — число Авогадро), то масса каждой молекулы  $\text{NaCl}$ , т. е. пары атомов  $\text{Na} + \text{Cl}$ , равна

$$m_{\text{NaCl}} = (58,5 \text{ кг/кмоль}) \cdot \frac{1}{6,02 \cdot 10^{26} \text{ молекула/кмоль}} = 9,72 \cdot 10^{-26} \text{ кг/молекула}.$$

Плотность кристаллической соли  $\text{NaCl}$  равна  $2,16 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Учитывая, что в каждой молекуле  $\text{NaCl}$  находится по два атома, определяем, что общее число атомов в  $1 \text{ м}^3 \text{ NaCl}$  составляет

$$n = 2 \text{ атом/молекула} \times 2,16 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 \times \frac{1}{9,72 \cdot 10^{-26} \text{ кг/молекула}} = 4,45 \cdot 10^{28} \text{ атом/м}^3.$$

Если  $a$  — расстояние между соседними атомами в кристалле, то вдоль любой из осей кристалла расположено  $1/a \text{ атом/м}$  и  $1/a^3 \text{ атом/м}^3$  во всем кристалле, откуда  $1/a^3 = n$  и  $a = 1/n^{1/3} = 1/(4,45 \cdot 10^{28})^{1/3} \text{ м} = 2,82 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,82 \text{ \AA}$ .

### § 3.5. КОМПТОН-ЭФФЕКТ

Квантовая теория света рассматривает фотоны как частицы, не имеющие массы покоя. Если это правильно, то мы могли бы рассматривать столкновение между фотонами и, например, электронами так же, как рассматривается столкновение между биллиардными шарами в обычной механике. На рис. 3.13 показано такое столкновение, когда рентгеновский фотон попадает в электрон (первоначально покоившийся в лабораторной системе координат) и рассеивается, а электрон получает импульс и начинает двигаться. Можно считать, что при столкновении фотон теряет часть своей энергии, равную кинетической энергии  $T$ , полученной электроном хотя в действительности следует говорить о разных фотонах. Если начальному фотону соответствует частота  $\nu$ , то рассеянный фотон имеет частоту  $\nu'$ , и энергия, потерянная фотоном, равна энергии, приобретенной электроном:

$$h\nu - h\nu' = T. \quad (3.9)$$

Вспомним из предыдущей главы, что  $E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$ .

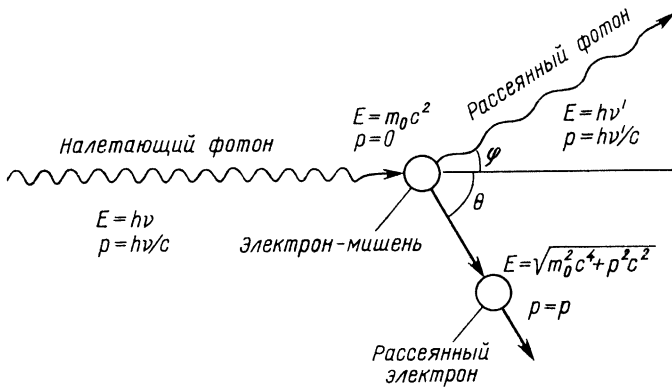


Рис. 3.13. Комптон-эффект.

Поскольку фотон не имеет массы покоя, то его полная энергия  $E = pc$ , но  $E = h\nu$ , откуда импульс фотона равен

$$p = E/c = h\nu/c. \quad (3.10)$$

В отличие от энергии импульс — векторная величина, которая характеризуется направлением и абсолютным значением. При столкновении импульс должен сохраняться в каждом из двух взаимно перпендикулярных направлений. (Когда в столкновении участвует более двух тел, то импульс должен сохраняться в каждом из трех перпендикулярных направлений.) Направления, которые мы выбираем в нашем случае, это направление движения первичного фотона и направление, перпендикулярное к нему и находящееся в плоскости электрона отдачи и рассеянного фотона. Начальный импульс фотона равен  $h\nu/c$ , импульс рассеянного фотона  $h\nu'/c$ , а начальный и конечный импульсы электрона равны соответственно 0 и  $p$ . В направлении первичного фотона начальный импульс равен конечному импульсу

$$h\nu/c + 0 = (h\nu'/c) \cos \varphi + p \cos \theta \quad (3.11)$$

и в перпендикулярном направлении начальный импульс равен конечному импульсу

$$0 = (h\nu'/c) \sin \varphi - p \sin \theta. \quad (3.12)$$

Здесь  $\varphi$  — угол между направлением первичного и рассеянного фотонов, а  $\theta$  — угол между направлением первичного фотона и электрона отдачи. Из уравнений (3.9), (3.11) и (3.12) можно получить формулу, связывающую разность длин волн первичного и рассеянного фотонов с углом  $\varphi$  между направлениями их движения, причем каждую из этих величин легко измерить.

Сначала умножим уравнения (3.11) и (3.12) на  $c$  и перепишем их в следующем виде:

$$pc \cos \theta = h\nu - h\nu' \cos \varphi;$$

$$pc \sin \theta = h\nu' \sin \varphi.$$



Возведем в квадрат каждое из этих уравнений и затем сложим их:

$$p^2c^2 = (hv)^2 - 2(hv)(hv') \cos \varphi + (hv')^2. \quad (3.13)$$

Если мы используем два выражения для полной энергии частицы из предыдущей главы

$$E = T + m_0c^2;$$

$$E = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2},$$

то получим

$$(T + m_0c^2)^2 = m_0^2c^4 + p^2c^2;$$

$$p^2c^2 = T^2 + 2m_0c^2T.$$

Так как  $T = hv - hv'$ , то

$$p^2c^2 = (hv)^2 - 2(hv)(hv') + (hv')^2 + 2m_0c^2(hv - hv'). \quad (3.14)$$

Подставляя это выражение для  $p^2c^2$  в уравнение (3.13), окончательно имеем

$$2m_0c^2(hv - hv') = 2(hv)(hv')(1 - \cos \varphi). \quad (3.15)$$

Это соотношение удобней выражать через длины волн, чем через частоты. Разделим обе части уравнения (3.15) на  $2h^2c^2$ :

$$(m_0c/h)(v/c - v'/c) = (v/c) \cdot (v'/c) (1 - \cos \varphi),$$

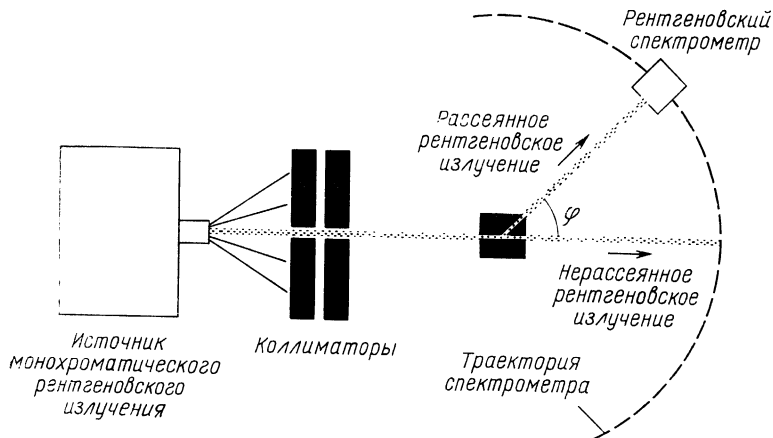
но поскольку  $v/c = 1/\lambda$ , а  $v'/c = 1/\lambda'$ ,

$$(m_0c/h)(1/\lambda - 1/\lambda') = (1/\lambda) \cdot (1/\lambda') (1 - \cos \varphi);$$

$$\lambda' - \lambda = (h/m_0c)(1 - \cos \varphi). \quad (3.16)$$

Это уравнение было выведено Артуром Комптоном в начале двадцатых годов. Явление, которое описывается этим уравнением, впервые наблюдалось им и известно сейчас под названием *комптон-эффекта*.

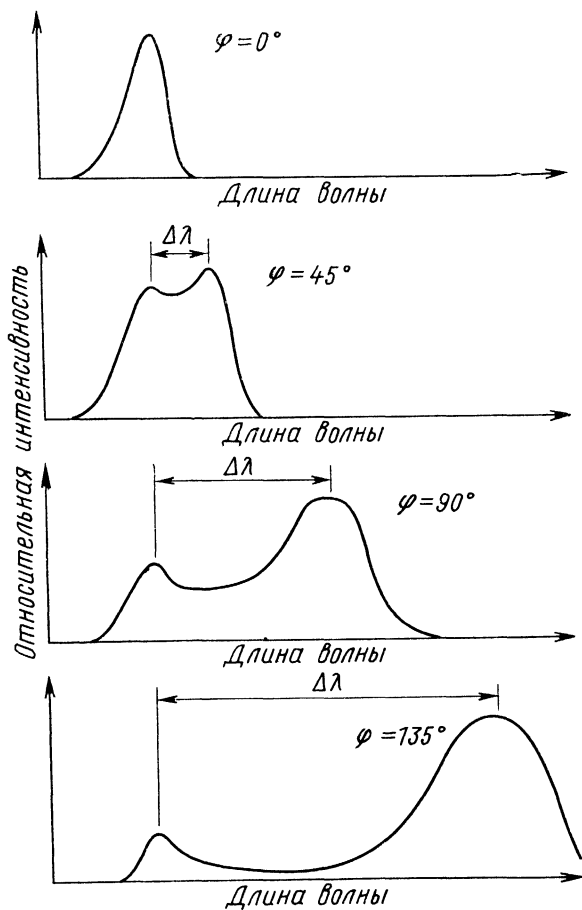
Рис. 3.14. Экспериментальная демонстрация комптон-эффекта.



*эффекта.* Оно служит серьезным доказательством квантовой теории излучения.

Уравнение (3.16) определяет изменение длины волны фотона при рассеянии на угол  $\varphi$  частицей с массой покоя  $m_0$ . Это изменение не зависит от длины волны налетающего фотона. Величина  $h/m_0c$  называется *комптоновской длиной волны* рассеивающей частицы, для электрона эта величина равна  $0,024 \text{ \AA}$  ( $2,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}$ ). Из уравнения (3.16) видно, что максимальное изменение длины волны будет иметь место при рассеянии на  $\varphi = 180^\circ$ , при этом изменение длины волны равно удвоенной комптоновской длине волны, т. е. максимальное изменение длины волны при комптон-эффекте составляет  $0,048 \text{ \AA}$ . В случае других частиц это изменение значительно меньше из-за боль-

Рис. 3.15. Комптоновское рассеяние.



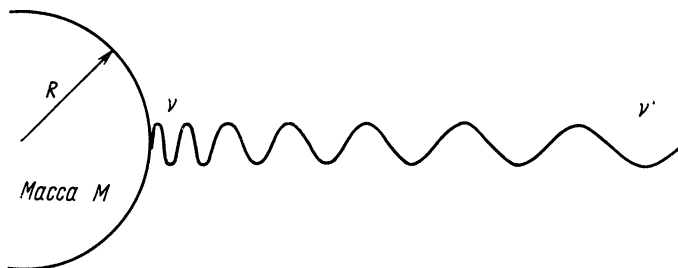


Рис. 3.16. Частота фотона, испущенного с поверхности звезды, уменьшается по мере его удаления от звезды.

шей массы покоя этих частиц. Изменения длины волны указанного выше порядка и даже меньше легко наблюдать только в случае рентгеновских лучей, так как в случае видимого света изменение длины волны составляет  $< 0,01\%$  первоначальной длины волны, в то время как для рентгеновского излучения с  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  эта величина составляет несколько процентов.

Экспериментальная демонстрация комптон-эффекта довольно проста. Пучок рентгеновского излучения с известной длиной волны направляется на мишень, как показано на рис. 3.14, и определяются длины волн рентгеновского излучения, рассеянных на разные углы  $\phi$ . В эксперименте, результаты которого показаны на рис. 3.15, наблюдается сдвиг длины волны в соответствии с уравнением (3.16), но при каждом угле кроме рассеянного рентгеновского излучения имеется заметная доля излучения с начальной длиной волны. Это нетрудно понять. При выводе уравнения (3.16) мы считали, что рассеивающая частица может свободно двигаться в любом направлении. Это довольно разумное допущение, поскольку большая часть электронов в веществе слабо связана со своими атомами. Однако часть электронов сильно связана со своими атомами и при столкновении фотонов с такими электронами отдачу испытывают уже не отдельные электроны, а целые атомы. В этих случаях в уравнении (3.16) в качестве  $m_0$  нужно брать массу всего атома, которая обычно в десятки тысяч раз больше массы электрона, при этом комптоновский сдвиг становится настолько мал, что уже не поддается регистрации.

### § 3.6. ГРАВИТАЦИОННОЕ КРАСНОЕ СМЕЩЕНИЕ

Несмотря на то что фотон не имеет массы покоя, он ведет себя так, как если бы он обладал инерционной массой, равной

$$m = hv/c^2. \quad (3.17)$$

Обладает ли фотон также гравитационной массой? Поскольку свет, как мы узнали из предыдущей главы, отклоняется гравитационным полем, было бы естественно считать, что фотоны ведут себя в гравитационном поле так же, как и другие частицы.

Рассмотрим фотон частотой  $\nu$ , испущенный с поверхности звезды массой  $M$  и радиусом  $R$  (рис. 3.16). Потенциальная энергия массы  $m$  на поверхности звезды равна

$$V = -GMm/R. \quad (3.18)$$

Потенциальная энергия фотона соответственно равна

$$V = -GMh\nu/c^2R,$$

а его полная энергия  $E$ , являющаяся суммой  $V$  и энергии кванта, составит

$$E = h\nu - GMh\nu/c^2R = h\nu(1 - GM/c^2R). \quad (3.19)$$

На больших расстояниях от звезды, например на Земле, фотон находится вне гравитационного поля звезды, но его полная энергия остается той же самой. Энергия фотона является теперь чисто электромагнитной и равна

$$E = h\nu', \quad (3.20)$$

где  $\nu'$  — частота прилетающего фотона (потенциальная энергия фотона в гравитационном поле Земли пренебрежимо мала по сравнению с потенциальной энергией в поле звезды). Отсюда

$$\left. \begin{aligned} h\nu' &= h\nu(1 - GM/c^2R); \\ \nu'/\nu &= 1 - GM/c^2R; \\ \Delta\nu/\nu &= (\nu - \nu')/\nu = 1 - \nu'/\nu = GM/c^2R, \end{aligned} \right\} \quad (3.21)$$

т. е. вблизи Земли частота фотона *ниже* из-за потери энергии при выходе из поля звезды. При этом фотон из видимой части спектра смещается ближе к красной части. Это явление известно под названием *гравитационного красного смещения*. Это смещение не следует путать с доплеровским красным смещением, наблюдаемым в спектрах удаленных галактик, обусловленным их кажущимся удалением от Земли и связанным с общим расширением Вселенной.

В гл. 6 мы узнаем, что возбужденные атомы каждого элемента испускают фотоны с определенными характеристическими частотами. Справедливость уравнения (3.21) можно проверить, сравнивая частоты, обнаруженные в звездных спектрах, с частотами в спектрах, полученных в лабораторных условиях. Так как  $G/c^2$  составляет всего лишь

$$\frac{G}{c^2} = \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \text{ н. м}^2/\text{кг}^2}{(3 \cdot 10^8 \text{ м/сек})^2} = 7,41 \cdot 10^{-28} \text{ м/кг},$$

то гравитационный сдвиг можно наблюдать только в излучении, идущем от очень плотных звезд. В случае Солнца, являющегося более или менее обычной звездой,  $R = 6,96 \cdot 10^8 \text{ м}$ ,  $M = 1,99 \cdot 10^{30} \text{ кг}$  и

$$\Delta\nu/\nu = \frac{GM}{c^2R} = 7,41 \cdot 10^{-28} \text{ м/кг} \times \frac{1,99 \cdot 10^{30} \text{ кг}}{6,96 \cdot 10^8 \text{ м}} = 2,12 \cdot 10^{-6}.$$

Так как  $\Delta\lambda/\lambda = \Delta\nu/\nu$ , то гравитационный красный сдвиг в солнечном излучении составляет всего лишь  $0,01 \text{ \AA}$  для зеленого света с длиной волны  $5000 \text{ \AA}$  и его нельзя обнаружить из-за доплеровского расширения спектральных линий. Однако существует класс звезд, называемых *белыми карликами*, которые находятся в последней стадии своего развития. Они состоят из атомов со «схлопнувшейся» электронной структурой и имеют колоссальные плотности — обычно около  $300 \text{ кг/см}^3$ . Радиус белого карлика  $9 \cdot 10^6 \text{ м}$ , т. е. всего  $0,01$  радиуса Солнца, а масса —  $1,2 \cdot 10^{30} \text{ кг}$  — около  $0,6$  массы Солнца, так что

$$\Delta\nu/\nu = GM/c^2 R \approx 7,41 \cdot 10^{-28} \text{ м/кг} \times 1,2 \cdot 10^{30} \text{ кг} / 9 \cdot 10^6 \text{ м} \approx 10^{-4}.$$

В этом случае гравитационное красное смещение для света длиной волны  $5000 \text{ \AA}$  составило бы  $\approx 0,5 \text{ \AA}$ . А эту величину уже можно изменить при благоприятных условиях. Для белого карлика Сириус В (один из спутников Сириуса) предсказываемое красное смещение равно  $\Delta\nu/\nu = 5,9 \cdot 10^{-5}$ , а наблюдаемое смещение составляет  $6,6 \cdot 10^{-5}$ . Учитывая неопределенность в отношении  $M/R$  для Сириуса В, можно считать, что эти цифры подтверждают наличие гравитационной массы у фотонов.

Недавно гравитационное смещение частоты было зарегистрировано в лабораторных условиях путем измерения изменения частоты  $\gamma$ -излучения после «падения» с высоты  $h$  вблизи поверхности Земли. Тело массой  $m$ , падая с высоты  $h$ , приобретает энергию  $mgh$ . Если считать, что падающий фотон с начальной частотой  $\nu$  имеет постоянную массу  $h\nu/c^2$  (смещение частоты настолько мало, что связанным с ним изменением массы можно пренебречь), то его конечная энергия  $h\nu'$  определяется следующим образом:

$$h\nu' = h\nu + mgh = h\nu + h\nu gh/c^2 = h\nu(1 + gh/c^2). \quad (3.22)$$

При  $h = 20 \text{ м}$   $\Delta\nu/\nu = gh/c^2 = 9,8 \text{ м/сек}^2 \cdot 20 \text{ м} / (3 \cdot 10^8 \text{ м/сек})^2 = 2,2 \cdot 10^{-15}$ .

Было зарегистрировано именно такое изменение частоты и еще раз подтверждено уравнение (3.22).

### Задачи

1. Пороговая длина волны для испускания фотоэлектронов из вольфрама  $2300 \text{ \AA}$ . Какую длину волны должен иметь свет, чтобы максимальная энергия испускаемых электронов была равна  $1,5 \text{ эв}$ ?
2. Пороговая частота для испускания фотоэлектронов из меди равна  $1,1 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ . Найдите максимальную энергию фотоэлектронов (в джоулях и электронвольтах), испускаемых с поверхности меди при облучении ее светом частотой  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ .
3. Работа выхода для натрия составляет  $2,3 \text{ эв}$ . При какой максимальной длине волны света еще будет наблюдаться испускание фотоэлектронов с поверхности натрия? Какую максимальную кинетическую энергию имеют фотоэлектроны при облучении поверхности натрия светом длиной волны  $2000 \text{ \AA}$ ?
4. Определите длину волны и частоту фотона с энергией  $100 \text{ Мэв}$ .
5. Определите энергию фотона с длиной волны  $5000 \text{ \AA}$ .
6. При благоприятных условиях чувствительность человеческого глаза к электромагнитной энергии составляет  $10^{-18} \text{ Дж}$ . Какому количеству фотонов с длиной волны  $6000 \text{ \AA}$  соответствует эта чувствительность?

7. Радиопередатчик мощностью 1000 Вт работает на частоте 880 кГц. Сколько фотонов в секунду он испускает?

8. Какое количество фотонов в секунду испускает лампа желтого света мощностью 10 Вт? (Считайте, что свет является монохроматическим с длиной волны 6000 Å.)

9. Свет от Солнца доходит до Земли с мощностью 1400 Вт на 1 м<sup>2</sup> поверхности, перпендикулярной направлению света.

а) Определите максимальное давление (в г/см<sup>2</sup>), которое будет производить свет на поверхность Земли.

б) Допустим, что солнечный свет состоит только из фотонов длиной волны в 6000 Å. Какое количество фотонов в секунду попадает на каждый 1 м<sup>2</sup> поверхности Земли, обращенной прямо к Солнцу?

в) Средний радиус земной орбиты равен  $1,49 \cdot 10^{11}$  м. Чему равна мощность излучения Солнца в Вт и какое число фотонов в секунду оно испускает?

г) Какое количество фотонов содержится в 1 м<sup>3</sup> вблизи поверхности Земли?

10. С какой длиной волны испускается рентгеновое излучение при соударении с мишенью электронов с энергией 100 кэВ? Какова частота этого излучения?

11. Длина волны рентгеновского излучения, получаемого на рентгеновской установке, равна 1 Å. Каково ускоряющее напряжение в установке?

12. Расстояние между соседними атомными плоскостями в кальците равно  $3 \cdot 10^{-8}$  см. При каком минимальном угле между этими плоскостями и направлением падения рентгеновского излучения с длиной волны 0,3 Å еще можно зарегистрировать это излучение?

13. Плотность кристалла хлористого калия равна  $1,98 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Молекулярный вес KCl составляет 74,55. Определите расстояние между соседними атомами.

14. Какую энергию имеет фотон, если его импульс равен импульсу протона с энергией 10 МэВ?

15. Какова частота рентгеновского фотона, имеющего импульс  $1,1 \cdot 10^{-23}$  кгм/сек?

16. Покажите, что фотон не может передать всю свою энергию и импульс свободному электрону и что фотоэффект может происходить только при соударении фотонов со связанными электронами.

17. Пучок рентгеновского излучения рассеивается свободными электронами. Рентгеновое излучение, рассеянное под углом 45° к направлению пучка, имеет длину волны 0,022 Å. Чему равна длина волны излучения в прямом пучке?

18. Рентгеновский фотон с частотой  $1,5 \cdot 10^{19}$  сек<sup>-1</sup> после столкновения с электроном изменил частоту до  $1,2 \cdot 10^{19}$  сек<sup>-1</sup>. Какую кинетическую энергию приобрел электрон?

19. Рентгеновский фотон с частотой  $3 \cdot 10^{19}$  сек<sup>-1</sup> сталкивается с электроном и рассеивается на угол 90°. Определите новую частоту фотона.

20. Определите энергию рентгеновского фотона, который может передать электрону максимальную энергию 50 кэВ.

21. Монохроматический пучок рентгеновского излучения с длиной волны 0,558 Å рассеивается на угол 46°. Определите длину волны рассеянного пучка.

22. В § 3.4 предполагалось, что при рассеянии рентгеновского излучения кристаллом не происходит изменения их длин волн. Покажите, что это допущение вполне справедливо (для этого вычислите комптоновскую длину волны для атома Na и сравните ее с обычной длиной волны рентгеновского излучения порядка 1 Å).

23. В гл. 23 говорится, что ядра атомов испускают фотоны при переходах из «возбужденных» энергетических состояний в «основные» или нормальные состояния, эти фотоны называются γ-квантами. Когда ярко испускает фотон, оно испытывает отдачу в противоположном направлении.

а) Ядро  ${}_{27}^{57}\text{Co}$  распадается путем β-захвата в ядро  ${}_{26}^{57}\text{Fe}$ , которое испускает фотон с энергией 14,4 кэВ и переходит в основное состояние. Масса атома  ${}_{26}^{57}\text{Fe}$  равна  $9,5 \cdot 10^{-26}$  кг. Насколько уменьшается полная энергия фотона за счет передачи части энергии атому при отдаче?

б) В некоторых кристаллах атомы так сильно связаны, что при испускании γ-кванта энергию отдачу получает весь кристалл, а не отдельный атом. Это явление известно под названием эффекта Мёссбауэра. Насколько уменьшится энергия фотона при этих условиях, если возбужденное ядро  ${}_{26}^{57}\text{Fe}$  входит в состав кристалла массой 1 г?

# Глава 4

## ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ

Может показаться странным, что прошло двадцать лет между открытием в 1905 г. корпускулярных свойств волн и предположением о наличии волновых свойств частиц, высказанным в 1924 г. Однако одно дело выдвигать революционную гипотезу, чтобы иначе объяснить непонятные данные, и совсем другое дело предлагать не менее революционную гипотезу в отсутствие веских экспериментальных оснований. Последнее сделал Луи де Бройль в 1924 г., когда он высказал идею о том, что материя обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Интеллектуальный климат в это время так сильно отличался от того, который имел место в начале века, что предположение де Бройля сразу же вызвало благожелательный интерес, в то время как квантовая теория света Планка и Эйнштейна не произвела никакой сенсации, несмотря на убедительное экспериментальное подтверждение. Хотя существование волн де Бройля не было продемонстрировано до 1927 г., принцип двойственности явился отправной точкой для дальнейшего успешного развития квантовой механики Шредингером.

### § 4.1. ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ

Импульс фотона света с частотой  $\nu$  равен  $p = h\nu/c$ , его можно выразить также через длину волны  $p = h/\lambda$ , так как  $\lambda\nu = c$ . Таким образом, длина волны фотона связана с его импульсом соотношением

$$\lambda = h/p. \quad (4.1)$$

Исходя из предположения, что природа симметрична, де Бройль утверждал, что уравнение (4.1) является весьма общим и одинаково применимо как к фотонам, так и к частицам вещества. Импульс частицы с массой  $m$  и скоростью  $v$  равен  $p = mv$ , а следовательно, ее *дебройлевская длина волны* есть

$$\lambda = h/mv. \quad (4.2)$$

Чем больше импульс частицы, тем меньше соответствующая ей длина волны. В уравнении (4.2)  $m$  — релятивистская масса

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

Формула (4.2) была многократно подтверждена в экспериментах по дифракции быстрых электронов в кристаллах, аналогичных экспериментам, в которых было показано, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами. Прежде чем мы рассмотрим эти эксперименты, выясним, какие волновые явления связаны с волнами материи де Бройля?

#### § 4.2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ

Переменная величина, характеризующая волны де Бройля, называется *волновой функцией* и обозначается символом  $\Psi$  (греческая буква *пси*). Величина волновой функции, связанной с движущимся телом, находящимся в определенном момент времени  $t$  в точке пространства с координатами  $x$ ,  $y$  и  $z$ , определяет вероятность нахождения этого тела в данной точке в указанный момент времени. Однако  $\Psi$  не имеет наглядного физического представления.  $\Psi$  нельзя продемонстрировать экспериментально по простой причине. Вероятность нахождения какого-либо объекта в каком-нибудь месте в определенный момент времени может иметь любое значение, лежащее между двумя пределами: нулем, соответствующим несомненному отсутствию этого объекта, и единицей, соответствующей несомненному его присутствию. (Например, вероятность, равная 0,2, означает 20% возможности обнаружения объекта.) Но амплитуда любой волны может принимать как положительное, так и отрицательное значение, а отрицательная вероятность не имеет смысла. Таким образом, сама волновая функция  $\Psi$  не может быть наблюдаемой величиной.

Однако это возражение не относится к  $|\Psi|^2$  — квадрату абсолютного значения волновой функции. По этой и еще некоторым другим причинам  $|\Psi|^2$  называют обычно *плотностью вероятности*. Вероятность экспериментального обнаружения тела, описываемого волновой функцией  $\Psi$ , в точке  $(x, y, z)$  в момент времени  $t$  пропорциональна значению  $|\Psi|^2$  в этой точке в момент времени  $t$ . Большое значение  $|\Psi|^2$  отвечает большой вероятности присутствия тела, а небольшое значение  $|\Psi|^2$  отвечает малой вероятности его присутствия в рассматриваемой точке. Пока вероятность  $|\Psi|^2$  в какой-нибудь точке не равна в точности 0, существует определенная (хоть и небольшая) вероятность обнаружения тела в этой точке. Такая трактовка была впервые предложена Максом Борном в 1926 г.

Между вероятностью события и самим событием большая разница. Несмотря на то, что мы будем говорить, что волновая функция отвечает некоторому распределению частицы в пространстве, это не означает, что сама частица действительно как-то распределена в пространстве. Например, при проведении эксперимента по обнаружению электронов целый электрон или обнаруживается в определенный момент времени в определенном месте, или нет; нет такого понятия, как 20% электрона. Однако вполне возможно существование 20% вероятности обнаружения электрона в данное время в данном месте и именно эта вероятность определяется величиной  $|\Psi|^2$ .



Но если в эксперименте имеют дело с большим числом идентичных объектов, описываемых одной и той же волновой функцией  $\Psi$ , то *действительная плотность* объектов в точке  $(x, y, z)$  в момент времени  $t$  пропорциональна соответствующему значению  $|\Psi|^2$ .

В то время как длины волн де Бройля, связанных с движущимся объектом, вычисляются с помощью простой формулы  $\lambda = h/mv$ , определение их амплитуд  $\Psi$  в зависимости от времени и положения в пространстве является обычно сложной задачей. В гл. 7 и 8 мы рассмотрим вычисление  $\Psi$ , а затем используем идеи, развитые в этих главах, при описании строения атома в гл. 9. До тех пор мы будем считать, что наших знаний о  $\Psi$  достаточно для знакомства с ближайшим материалом.

В том случае, когда волновая функция  $\Psi$  является комплексной и имеет реальную и мнимую части, плотность вероятности определяется как произведение  $\Psi\Psi^*$ , где  $\Psi^*$  — *комплексно сопряженная* величина. Комплексное сопряжение любой функции осуществляется путем замены  $i = \sqrt{-1}$  на  $-i$  везде, где в выражении функции встречается  $i$ . Любую комплексную функцию можно записать в виде  $\Psi = A + iB$ , где  $A$  и  $B$  — действительные функции. Комплексно сопряженная функция  $\Psi^*$  имеет вид  $\Psi^* = A - iB$ , откуда

$$\Psi\Psi^* = A^2 - i^2B^2 = A^2 + B^2,$$

так как  $i^2 = -1$ . Таким образом,  $\Psi\Psi^*$  всегда действительная положительная величина.

### § 4.3. СКОРОСТЬ ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ

С какой скоростью распространяются волны де Бройля? Так как мы связываем волны де Бройля с движущимся телом, естественно считать, что эти волны распространяются с той же скоростью, что и тело. Если скорость волны де Бройля обозначить  $\omega$ , для определения значения этой скорости можно использовать обычную формулу  $\omega = v\lambda$ , где  $\lambda = h/mv$  — длина волны де Бройля. Будем считать, что частота  $\nu$  определяется квантовым уравнением  $E = h\nu$ , откуда  $\nu = E/h$ , или, учитывая, что  $E = mc^2$ , имеем  $\nu = mc^2/h$ . Следовательно, скорость волны де Бройля равна

$$\omega = \nu\lambda = (mc^2/h) \cdot (h/mv) = c^2/v. \quad (4.3)$$

Поскольку скорость частицы не может быть равна или больше скорости света  $c$ , скорость волны де Бройля всегда больше, чем  $c$ ! Очевидно, что  $v$  и  $\omega$  для движущегося тела никогда не равны друг другу. Для того чтобы понять этот неожиданный результат, несколько отвлечемся от нашего изложения и обсудим понятия *волновой скорости* и *групповой скорости*. (Волновую скорость иногда называют *фазовой скоростью*.)

Рассмотрим, как математически описываются волны. Для простоты представим себе нить, натянутую вдоль оси  $x$  и испытывающую простые гармонические колебания в направлении  $y$ , как показано на рис. 4.1. Если допустить, что в момент времени  $t = 0$  смещение нити  $y$  в точке

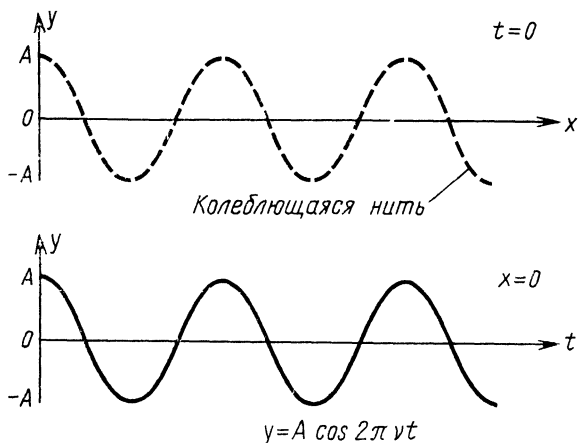


Рис. 4.1. Волновое движение.

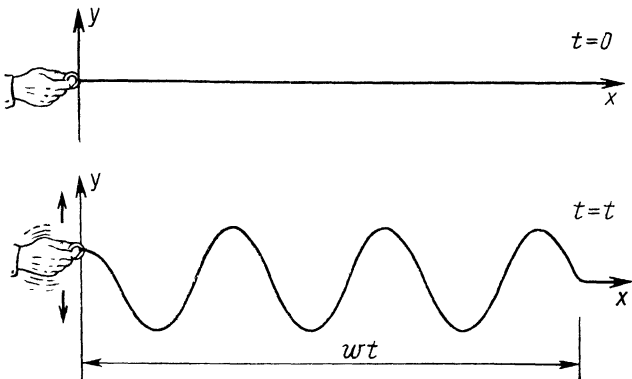
$x = 0$  максимально, то смещение нити в этом месте в любой следующий момент времени  $t$  будет определяться формулой

$$y = A \cos 2\pi vt, \quad (4.4)$$

где  $A$  — амплитуда колебаний (т. е. максимальное смещение в любую сторону от оси  $x$ ), а  $v$  — их частота.

Уравнение (4.4) показывает, что смещение отдельной точки нити является функцией времени  $t$ . Однако для полного описания волнового движения натянутой нити мы должны знать, чему равно смещение  $y$  в *любой* точке нити в *любое* время. Таким образом, нам нужна формула, выражающая зависимость  $y$  как от  $x$ , так и от  $t$ . Для того чтобы вывести такую формулу, вообразим, что мы встряхнули нить в точке  $x = 0$  в момент  $t = 0$ , так что гармоническая волна начинает распространяться вдоль нити в направлении  $+x$  (рис. 4.2). Эта волна имеет

Рис. 4.2. Распространение волны.



скорость  $\omega$ , зависящую от свойств нити. Волна проходит расстояние  $x = \omega t$  за время  $t$ ; таким образом, промежуток времени между образованием волны в точке  $x = 0$  и ее прибытием в точку  $x$  равен  $x/\omega$ . Соответственно и смещение нити  $y$  в точке  $x$  в любое время  $t$  будет таким же, как и значение  $y$  в точке  $x = 0$  в предыдущий момент времени  $t - x/\omega$ . Путем замены  $t$  на  $t - x/\omega$  в уравнении (4.4) получаем искомую формулу

$$y = A \cos 2\pi\nu(t - x/\omega). \quad (4.5)$$

Отметим, что при  $x = 0$  уравнение (4.5) переходит в уравнение (4.4).

Уравнение (4.5) можно переписать в следующем виде:

$$y = A \cos 2\pi(\nu t - \nu x/\omega).$$

Поскольку  $\omega = \nu\lambda$ , имеем

$$y = A \cos 2\pi(\nu t - x/\lambda). \quad (4.6)$$

Часто бывает удобней использовать уравнение (4.6) вместо (4.5). Однако, пожалуй, наиболее широко при описании гармонических волн используется еще одна форма уравнения (4.5). Определим *угловую частоту*  $\omega$  и *волновое число*  $k$  следующими формулами:

$$\omega = 2\pi\nu; \quad (4.7)$$

$$k = 2\pi/\lambda; \quad (4.8)$$

$$k = \omega/\omega. \quad (4.9)$$

Термин *угловая частота* используется при описании равномерного кругового движения, при котором частица, движущаяся по окружности  $\nu$  раз в секунду, описывает  $2\pi\nu$  рад/сек. Волновое число равно числу радиан, соответствующему цугу волн длиной 1 м, так как в одной полной волне содержится  $2\pi$  радиан. Уравнение (4.5) можно записать с помощью  $\omega$  и  $k$  следующим образом:

$$y = A \cos(\omega t - kx). \quad (4.10)$$

В трехмерном пространстве  $k$  заменяется на вектор  $\mathbf{k}$ , перпендикулярный волновому фронту, а  $x$  — на радиус-вектор  $\mathbf{r}$ . В этом случае в уравнении (4.10) вместо  $kx$  используется скалярное произведение  $\mathbf{k}\mathbf{r}$ .

#### § 4.4. ВОЛНОВАЯ И ГРУППОВАЯ СКОРОСТИ

Амплитуда волн де Бройля, соответствующих движущемуся телу, характеризует вероятность того, что это тело может быть обнаружено в определенный момент времени в определенном месте. Ясно, что волны де Бройля нельзя описать просто формулой, похожей на формулу (4.10), которая отвечает бесконечной последовательности волн с одинаковой амплитудой  $A$ . Можно ожидать, что волновое представление движущегося тела имеет вид *волнового пакета* или *волновой группы*, как

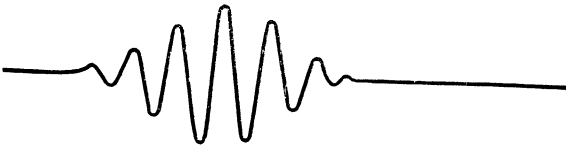


Рис. 4.3. Волновой пакет.

это показано на рис. 4.3. Амплитуды волн, составляющих группу, меняются соответственно вероятности обнаружения тела.

Обычным примером образования групп волн являются *биения*. При одновременной генерации двух звуковых волн, имеющих одинаковые амплитуды, но немного различающиеся частоты, мы слышим звук, частота которого равна среднему значению двух первичных частот, а его амплитуда периодически увеличивается и уменьшается. Число флуктуаций амплитуды в секунду равно разности двух начальных частот. Если первичные звуковые волны имеют, например, частоты 440 и 442 *гц*, то мы услышим флуктуирующий звук, имеющий частоту 441 *гц* и два пика громкости в секунду, называемых биениями. Образование биений показано на рис. 4.4.

Отсюда возникает способ математического описания волнового пакета как последовательности отдельных волн, слегка отличающихся друг от друга по длине волны. Интерференция этих волн приводит к изменению амплитуды, что и определяет форму пакета. Если скорость волн одинакова, то скорость распространения волнового пакета будет равна волновой скорости. Однако, если волновая скорость меняется с длиной волны, отдельные волны не распространяются вместе, и скорость волнового пакета отличается от скорости составляющих его волн.

Нетрудно вычислить скорость  $u$ , с которой будет распространяться волновой пакет. Предположим, что волновой пакет образуется в результате сложения двух волн с одинаковой амплитудой  $A$ , но отличающихся на величину  $d\omega$  по угловой частоте и на величину  $dk$  по волновому числу. Первичные волны можно представить в следующем виде:

$$y_1 = A \cos(\omega t - kx);$$

$$y_2 = A \cos[(\omega + d\omega)t - (k + dk)x].$$

Результирующее смещение  $y$  в любой момент времени  $t$  и в любом месте  $x$  равно сумме  $y_1$  и  $y_2$ .

Используя тождество

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos [(\alpha + \beta)/2] \cos [(\alpha - \beta)/2]$$

и соотношение  $\cos(-\theta) = \cos \theta$ ,

получим

$$y = y_1 + y_2 = 2A \cos \{ \frac{1}{2} [(2\omega + d\omega)t - (2k + dk)x] \} \cos \{ \frac{1}{2} (d\omega t - dkx) \}.$$

Поскольку  $d\omega$  и  $dk$  малы по сравнению с  $\omega$  и  $k$  соответственно, то

$$2\omega + d\omega \approx 2\omega;$$

$$2k + dk \approx 2k$$

и

$$y = 2A \cos(\omega t - kx) \cos[(d\omega/2)t - (dk/2)x]. \quad (4.11)$$

Формула (4.11) описывает волну с угловой частотой  $\omega$  и волновым числом  $k$ , на которую накладывается модуляция с угловой частотой  $1/2 d\omega$  и волновым числом  $1/2 dk$ . Результатом действия модуляции является образование последовательности волновых пакетов (см. рис. 4.4). Фазовая скорость распространения волны равна

$$\omega = \omega/k, \quad (4.12)$$

а скорость распространения волновых пакетов

$$u = d\omega/dk. \quad (4.13)$$

В общем случае в зависимости от характера изменения фазовой скорости от длины волны в данной среде групповая скорость может быть больше или меньше фазовой скорости. Если фазовая скорость  $\omega$  одинакова для всех длин волн, то групповая и фазовая скорости одинаковы.

Характеризующие волны де Бройля угловая частота и волновое число, связанные с телом, имеющим массу покоя  $m_0$  и движущимся со скоростью  $v$ , равны

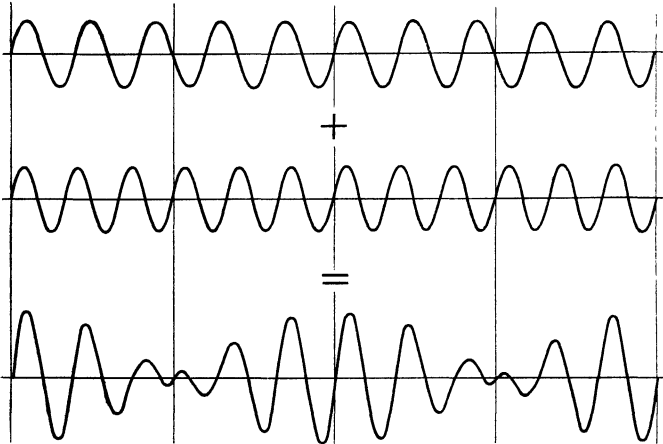
$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi mc^2/h = 2\pi m_0 c^2/h \sqrt{1 - v^2/c^2} \quad (4.14)$$

и

$$k = 2\pi/\lambda = 2\pi mv/h = 2\pi m_0 v/h \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (4.15)$$

Как  $\omega$ , так и  $k$  являются функциями скорости  $v$ . Фазовая скорость, как мы установили раньше, есть  $\omega = \omega/k = c^2/v$ . Она больше скорости тела  $v$  и скорости света  $c$ , так как  $v < c$ .

Рис. 4.4. Образование биений.



Групповая скорость волн де Бройля, связанных с движущимся телом, равна

$$u = d\omega/dk = (d\omega/dv)/(dk/dv), \quad (4.16)$$

но  $d\omega/dv = 2\pi m_0/h(1-v^2/c^2)^{3/2}$ , а  $dk/dv = 2\pi m_0/h(1-v^2/c^2)^{3/2}$ ,

откуда групповая скорость равна  $u = v$ . Волновой пакет де Бройля, связанный с движущимся телом, распространяется с той же скоростью, что и тело. Фазовая же скорость  $\omega$  волн де Бройля не имеет наглядного физического представления.

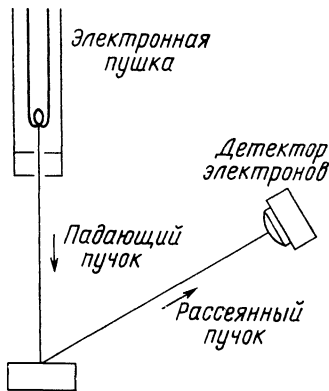
#### § 4.5. ДИФРАКЦИЯ ЧАСТИЦ

Одним из проявлений волновых свойств частиц, не имеющих аналога в ньютоновой механике, является дифракция. В 1927 г. Дэвиссон и Джермер в США и Дж. П. Томсон в Англии независимо друг от друга подтвердили гипотезу де Бройля, показав, что электроны тоже испытывают дифракцию при отражении от кристаллов с соответствующим расположением атомов. Мы рассмотрим эксперимент Дэвиссона и Джермера, так как его интерпретация наиболее проста.

Дэвиссон и Джермер исследовали отражение электронов от твердых тел с помощью установки, схематически изображенной на рис. 4.5. В этой установке можно было изменять энергию электронов в первичном пучке, угол их падения на мишень и положение детектора. Согласно классической физике рассеянные электроны вылетают во всех направлениях, причем интенсивность этих электронов мало зависит от угла рассеяния и еще меньше — от энергии первичных электронов. Работая с блоком никеля в качестве мишени, Дэвиссон и Джермер подтвердили эти предсказания классической физики.

Однажды в их установку случайно попал воздух и окислил поверхность металла. Чтобы удалить окисную пленку и очистить никель, мишень отожгли в высокотемпературной печи. После этой обработки ее поставили обратно и возобновили измерения. Но теперь результаты сильно отличались от тех, которые наблюдались до происшествия. Вместо монотонного изменения интенсивности рассеянных электронов от угла наблюдались ярко выраженные максимумы и минимумы, положение которых зависело от энергии электронов! На рис. 4.6 показаны типичные графики распределения интенсивности электронов (в полярных координатах), полученные после происшествия; на этих графиках интенсивность электронов при любом угле рассеяния пропорциональна расстоянию от точки рассеяния до кривой при рассматриваемом угле.

Рис. 4.5. Эксперимент Дэвиссона — Джермера.



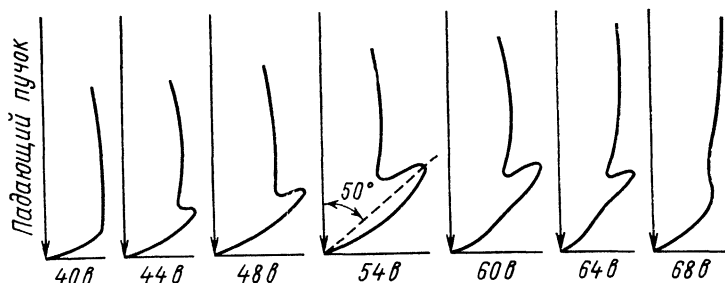


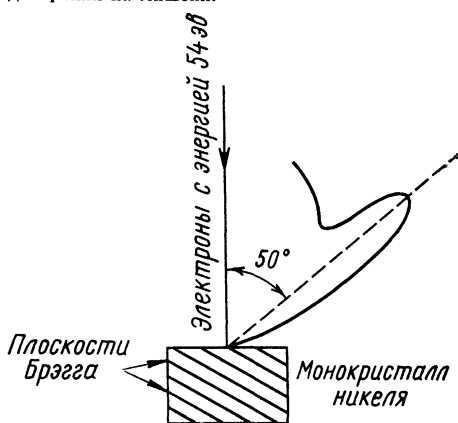
Рис. 4.6. Результаты эксперимента Дэвиссона — Джермера.

Сразу же возникает два вопроса: чем объясняется этот новый эффект и почему он не наблюдался до отжига мишени из никеля?

Используя гипотезу де Бройля, можно предположить, что электронные волны испытывают дифракцию на мишени так же, как и рентгеновские лучи испытывают дифракцию при брэгговском отражении от плоскостей в кристалле. Это объяснение стало еще более правдоподобным, когда обнаружилось, что нагревание блока никеля до высокой температуры приводит к образованию одного крупного кристалла из большого количества отдельных маленьких кристаллов, обычно образующих блок. При этом все атомы крупного кристалла занимают места в регулярной решетке.

Давайте посмотрим, можно ли доказать, что открытие Дэвиссона и Джермера обусловлено волнами де Бройля. В одном из опытов пучок электронов с энергией 54 эв падал перпендикулярно поверхности никелевой мишени, и в распределении интенсивности рассеянных электронов наблюдался ярко выраженный максимум под углом  $50^\circ$  к направлению первичного пучка. Углы падения и рассеяния пучка электронов относительно системы плоскостей Брэгга одинаковы и равны  $65^\circ$ , как это показано на рис. 4.7.

Рис. 4.7. Объяснение результатов эксперимента Дэвиссона и Джермера дифракцией волн де Бройля на мишени.



Расстояние между плоскостями в этой системе, измеренное с помощью

рентгеновских лучей, равно  $0,91 \text{ \AA}$ . Уравнение Брэгга, описывающее положение максимумов в дифракционной картине, имеет вид  $n\lambda = 2a \sin \theta$ . Здесь  $a = 0,91 \text{ \AA}$  и  $\theta = 65^\circ$ . Примем  $n = 1$ , тогда дебройлевская длина волны рассеянных электронов будет равна  $n\lambda = 2a \sin \theta = 2 \times 0,91 \text{ \AA} \times \sin 65^\circ = 1,65 \text{ \AA}$ .

Теперь воспользуемся формулой де Бройля  $\lambda = h/mv$  для вычисления предполагаемой длины волны электронов. Кинетическая энергия электронов 54 эв мала по сравнению

с его массой покоя  $m_0c^2$ , равной  $5,1 \times 10^5$  эв, поэтому релятивистскими эффектами можно пренебречь. Так как  $T = \frac{1}{2}mv^2$ , импульс электрона равен  $mv = \sqrt{2mT} = (2 \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ кг} \times 54 \text{ эв} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ Дж/эв}) = 4,0 \times 10^{-24} \text{ кгм/сек}$ , откуда длина волны электрона равна

$$\lambda = h/mv = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{сек}/4,0 \times 10^{-24} \text{ кгм/сек} = 1,66 \times 10^{-10} \text{ м} = 1,66 \text{ \AA},$$

что отлично согласуется с длиной волны, наблюдаемой на опыте.

Таким образом, опыт Дэвиссона — Джермера является прямым подтверждением гипотезы де Бройля о волновой природе движущихся тел. В действительности же анализ опыта Дэвиссона — Джермера сложнее проведенного нами рассмотрения, поскольку энергия электрона при входе в кристалл увеличивается на величину, равную работе выхода. Дополнительное усложнение возникает из-за интерференции между волнами, испытавшими дифракцию на разных группах плоскостей Брэгга, в результате которой появление максимумов возможно только при определенных комбинациях энергий электронов и углов падения, а не при любых сочетаниях, удовлетворяющих уравнению Брэгга.

Электроны не единственные объекты, волновые свойства которых можно показать наглядно. Наблюдалась также дифракция нейтронов и целых атомов при рассеянии на подходящих кристаллах, а дифракция нейтронов, как и дифракция рентгеновского излучения и электронов, в настоящее время широко используется для исследования строения кристаллов.

Волновые свойства движущихся атомов гелия наблюдали в 1930 г. Штерн, Эстерман и Фриш. Источником атомов служила камера, наполненная He и нагретая до  $400^\circ \text{ К}$ . Средняя энергия атомов была равна  $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж/}^\circ\text{К} \times 400^\circ \text{ К} = 8,3 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 0,052 \text{ эв}$ , а среднеквадратичная скорость атомов (учитывая, что  $m_{\text{He}} = 6,7 \times 10^{-27} \text{ кг}$ ) составляла

$$v_{\text{ср кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} = 1,6 \times 10^3 \text{ м/сек}.$$

Вылетающие атомы имели максвелловское распределение по скоростям (см. гл. 15), и для получения более однородного по скоростям пучка был использован прибор, изображенный на рис. 4.8. Через оба диска могли пройти только атомы, скорость которых была такова, что они подлетали ко второму диску в момент появления щели на направлении пучка. Затем пучок направлялся на поверхность кристалла LiF и атомы, рассеянные в данном направлении, собирались небольшой камерой. Давление, обусловленное гелием, попадающим в камеру, определялось путем измерения электрического сопротивления нагретой металлической полоски. Чем больше давление газа, тем больше тепла теряет полоска, а так как сопротивление металла уменьшается при понижении температуры, то чем холодней полоска, тем меньше ее сопротивление.



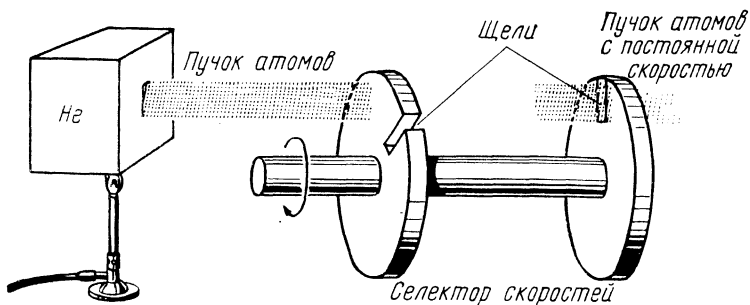


Рис. 4.8. Получение пучка атомов гелия, обладающих постоянной скоростью.

Длина волны де Бройля, соответствующая атомам He, имеющим скорость  $1,6 \times 10^3$  м/сек, равна  $\lambda = h/mv = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}) / (6,7 \times 10^{-27} \text{ кг} \cdot 1,6 \cdot 10^3 \text{ м/сек}) = 6 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,6 \text{ \AA}$ . Дифракционная картина довольно точно соответствовала этой длине волны.

Как и в случае электромагнитных волн, волновые и корпускулярные свойства движущихся тел никогда нельзя наблюдать одновременно, поэтому мы не можем решить, какое из описаний является «истинным». Можно только сказать, что в некоторых случаях движущееся тело проявляет волновые свойства, а в других случаях — корпускулярные. Вопрос о том, какие из свойств преобладают, зависит от соотношения длины волны де Бройля и размеров рассматриваемого тела: длина волны электрона с энергией 54 эв, равная  $1,66 \text{ \AA}$ , того же порядка, что и постоянная решетки кристалла никеля, а длина волны автомобиля, движущегося со скоростью 100 км/ч, равная примерно  $1,5 \cdot 10^{-36} \text{ см}$ , слишком мала, чтобы ее можно было обнаружить.

#### § 4.6. ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

То обстоятельство, что движущееся тело следует рассматривать как волновой пакет де Бройля, а не как локализованный объект, наводит на мысль, что существует принципиальный предел точности, с которой можно измерять корпускулярные свойства этого тела. На рис. 4.9, а изображен волновой пакет де Бройля. Частица может находиться в любом месте в пределах волнового пакета. Если пакет довольно узок, как показано на рис. 4.9, б, то положение частицы определить легко, но при этом нельзя определить длину волны. Другой крайностью является широкий пакет, изображенный на рис. 4.9, в; в этом случае можно довольно надежно определить длину волны, но трудно установить, где находится частица.

Непосредственное рассмотрение процесса образования волновых пакетов позволит нам связать неопределенность  $\Delta x$ , существующую при измерении положения частицы, с имеющей место неопределенностью  $\Delta p$  при одновременном измерении ее импульса. Простейший при-

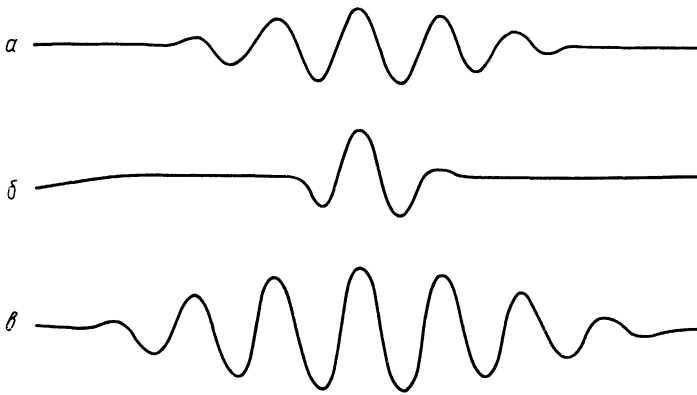


Рис. 4.9. Ширина волнового пакета характеризует неопределенность в положении частицы, которую он описывает. Чем уже волновой пакет, тем больше неопределенность в длине волны.

мер образования волновых пакетов дан в § 4.4, где рассмотрены две последовательности волн, слегка отличающиеся друг от друга по угловой частоте  $\omega$  и волновому числу  $k$ . При наложении этих последовательностей волн друг на друга образуется последовательность волновых пакетов, изображенная на рис. 4.4. Рассмотрим волновые пакеты, возникающие при сложении двух волн де Бройля:

$$\Psi_1 = A \cos(\omega t - kx);$$

$$\Psi_2 = A \cos[(\omega + \Delta\omega)t - (k + \Delta k)x].$$

Проведя вычисления, аналогичные выполненным при выводе уравнения (4.11), получим, что

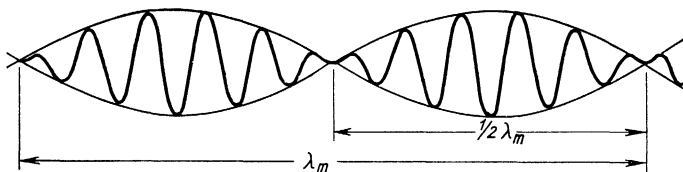
$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 \approx 2A \cos(\omega t - kx) \cos[(\Delta\omega t/2) - (\Delta k x/2)]. \quad (4.17)$$

Результат сложения представлен графически на рис. 4.10. Видно, что ширина каждого пакета равна половине модулирующей длины волны  $\lambda_m$ . Разумно предположить, что эта ширина того же порядка, что и неопределенность  $\Delta x$  в положении пакета, т. е.

$$\Delta x \approx \lambda_m/2. \quad (4.18)$$

Модулирующая длина волны  $\lambda_m$  связана со своим волновым числом  $k_m$  соотношением  $\lambda_m = 2\pi/k_m$ . Из уравнения (4.17) видно, что

Рис. 4.10. Волновые пакеты, возникающие при интерференции волновых последовательностей, имеют одинаковые амплитуды, но разные частоты.



волновое число  $k_m$  модулирующей волны равно  $k_m = \Delta k/2$ , откуда имеем  $\lambda_m = 2\pi/(1/2\Delta k)$  и

$$\Delta x = 2\pi/\Delta k. \quad (4.19)$$

Так как волны, составляющие пакеты, являются суммой волн с волновыми числами  $k$  и  $k + \Delta k$ , то при самом точном измерении волнового числа, которое мы могли бы провести, точность в измерении  $k$  была бы не лучше  $\Delta k$ . Эта неопределенность связана с неопределенностью в положении волнового пакета уравнением (4.19), а именно

$$\Delta k = 2\pi/\Delta x. \quad (4.20)$$

Длина волны де Бройля для частицы с импульсом  $p$  равна  $\lambda = h/p$ , а волновое число, соответствующее этой длине волны,  $k = 2\pi/\lambda = 2\pi p/h$ . Таким образом, неопределенность  $\Delta k$  волнового числа, соответствующего волнам де Бройля, связанным с частицей, приводит к неопределенности  $\Delta p$  в импульсе частицы, которая определяется формулой

$$\Delta p = h\Delta k/2\pi \quad (4.21)$$

Подставив сюда значение  $\Delta k$  из (4.20), получим

$$\Delta p = h/\Delta x$$

или

$$\Delta p\Delta x \geq h. \quad (4.22)$$

Появление знака  $\geq$  связано с тем, что волновые пакеты могут иметь разную форму.  $\Delta x$  и  $\Delta p$ , фигурирующие в формуле (4.22), суть *минимальные значения неопределенностей соответствующих величин, которые обусловлены волновым характером движущихся тел*; любые приборные и статистические неточности, возникающие при проведении измерений, определяются только произведением  $\Delta x\Delta p$ .

Формула (4.22) — одна из записей *соотношения неопределенностей*, впервые выведенного Вернером Гейзенбергом в 1927 г. Согласно этому соотношению произведение неопределенности  $\Delta x$  в положении тела в определенный момент времени на неопределенность  $\Delta p$  в значении его импульса в тот же момент времени в лучшем случае равно постоянной Планка  $h$ . Мы не можем одновременно измерить координату и импульс тела с абсолютной точностью. Если нам удастся измерить положение тела с малой погрешностью  $\Delta x$ , соответствующей узкому волновому пакету (см. рис. 4.9, б), то при этом будет велико значение  $\Delta p$ . Если нам удастся каким-то образом снизить погрешность  $\Delta p$  (что может иметь место в случае широкого волнового пакета), то будет велика погрешность  $\Delta x$ . Источник этих погрешностей заключен не в наших приборах, а в самой природе вещей.

Соотношение неопределенностей можно получить различными способами. Выведем его исходя из корпускулярного характера волн, а не из волнового характера частиц, как мы сделали это выше. Допустим,

мы хотим измерить координату и импульс какого-нибудь объекта в определенный момент времени. Для этого нужно каким-то образом провзаимодействовать с этим объектом, чтобы получить интересующую нас информацию, т. е. мы должны дотронуться до него пальцами, осветить его светом или проделать еще какую-нибудь операцию. Электрон мы могли бы исследовать с помощью света с длиной волны  $\lambda$ , как это показано на рис. 4.11. При этом фотон света должен столкнуться с электроном и отскочить от него. Каждый фотон света обладает импульсом, равным  $h/\lambda$ , и при столкновении он изменяет начальный импульс электрона  $p$ . Точное изменение импульса предсказать нельзя, но, по всей вероятности, оно должно быть того же порядка, что и импульс фотона  $h/\lambda$ . Таким образом, сам акт измерения приводит к появлению погрешности в определении импульса электрона

$$\Delta p = h/\lambda. \quad (4.23)$$

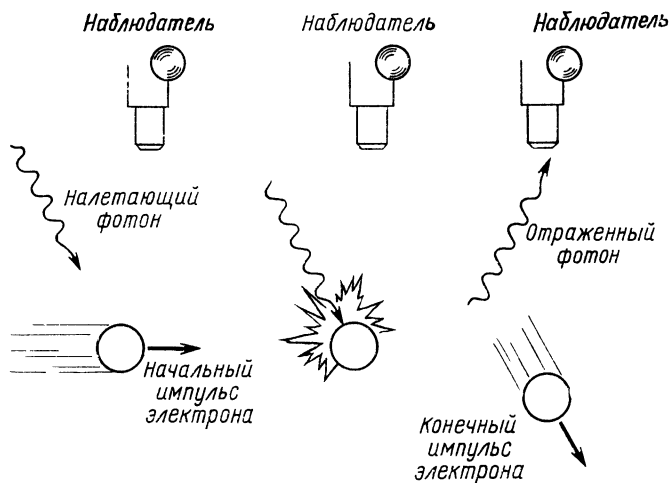
Чем больше длина волны света, используемая при наблюдении электрона, тем меньше погрешность в измерении импульса. Из-за волновой природы света мы ни при каких обстоятельствах не можем рассчитывать на определение положения электрона с абсолютной точностью, но можно с полным основанием надеяться уменьшить погрешность в определении координаты электрона до размеров одной длины волны света, используемого при измерениях, т. е. в лучшем случае

$$\Delta x = \lambda. \quad (4.24)$$

Чем меньше длина волны, тем меньше погрешность в определении положения электрона.

Из формул (4.23) и (4.24) видно, что если мы используем свет с малой длиной волны для повышения точности в определении координаты

Рис. 4.11. Электрон нельзя увидеть, не изменив его импульс на некоторую величину.



наты, то это приводит к соответствующему уменьшению точности в определении импульса, а при работе со светом с большой длиной волны получается точное значение импульса и неточное значение координаты. Подставляя  $\lambda = \Delta x$  в формулу (4.23), имеем  $\Delta p = h/\Delta x$ , откуда снова получается формула (4.22)  $\Delta x \Delta p \geq h$ .

К проведенному выше рассмотрению следует относиться с осторожностью, несмотря на то что оно кажется внешне привлекательным. В процессе рассуждений мы считали, что в любой момент времени электрон характеризуется точным значением координаты и импульса и что именно сам процесс измерения приводит к возникновению неопределенности  $\Delta x \Delta p$ . В действительности же эта неопределенность обусловлена самой природой движущегося тела. Существование различных способов вывода соотношения неопределенностей, во-первых, говорит о том, что вряд ли можно найти способ обойти это соотношение, и, во-вторых, позволяет дать более простую трактовку этого соотношения, не привлекая понятия волновых пакетов.

В предыдущих рассуждениях не делалось попытки дать точную оценку «неопределенности» в числовом выражении. Так, при выводе формулы (4.22) с привлечением волновых пакетов мы рассматривали суперпозицию только двух волновых последовательностей. Но при суперпозиции двух последовательностей возникает последовательность волновых пакетов, изображенная на рис. 4.10, а не один пакет, изображенный на рис. 4.9. Один волновой пакет можно получить при суперпозиции бесконечно большого числа волновых последовательностей, частоты которых, а следовательно, и волновые числа отличаются друг от друга на бесконечно малые величины. Чем уже группа, тем шире диапазон волновых чисел этой группы. Фурье-анализ показывает, что ширина  $\Delta x$  одного волнового пакета связана с диапазоном  $\Delta k$  волновых чисел волн, в результате суперпозиции которых возникает этот пакет, следующим соотношением:

$$\Delta x \approx 1/\Delta k, \quad (4.25)$$

а не соотношением  $\Delta x \approx 2\pi/\Delta k$ , которое характеризует ширину волнового пакета, являющегося членом последовательности, возникающей при суперпозиции только двух групп волн. Так как соотношение (4.21)  $\Delta p = h\Delta k/2\pi$  остается в силе, получаем новое выражение

$$\Delta p \Delta x \geq h/2\pi, \quad (4.26)$$

которое более точно соответствует действительности. Это наиболее распространенная форма записи соотношения неопределенностей. **Произведение неопределенности  $\Delta x$  в значении координаты тела в некоторый момент времени на неопределенность  $\Delta p$  в значении импульса в этот же момент времени равно или больше  $h/2\pi$ .**

Величина  $h/2\pi$  весьма часто фигурирует в современной физике, потому что кроме связи с соотношением неопределенностей  $h/2\pi$  является основной единицей измерения углового момента. Обычно  $h/2\pi$  записывают в сокращенном виде, используя символ  $\hbar$  ( $\hbar = h/2\pi = = 1,054 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек).

#### § 4.7. ПРИМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ

Постоянная Планка  $h$  настолько мала (всего  $6,63 \cdot 10^{-34}$  дж·сек), что ограничения, накладываемые принципом неопределенности, существенны только в масштабах атомных размеров. Однако в этих микроскопических масштабах имеется большое число явлений, которые можно объяснить с помощью соотношения неопределенностей. Рассмотрим несколько таких примеров.

Довольно интересным является вопрос: есть ли в атомном ядре электроны? Как мы узнаем позже в § 21.5, типичные ядра имеют радиус менее  $10^{-14}$  м. Для электрона, находящегося внутри ядра, неопределенность в координате не может превышать  $10^{-14}$  м. При этом соответствующая неопределенность в импульсе электрона равна

$$\Delta p \geq \hbar/\Delta x \geq 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ дж}\cdot\text{сек}/10^{-14} \text{ м} \geq 1,1 \cdot 10^{-20} \text{ кгм/сек.}$$

Если неопределенность в импульсе электрона такого порядка, то сам импульс должен быть по крайней мере сравним по величине с этим значением. Если импульс электрона равен  $1,1 \cdot 10^{-20}$  кгм/сек, то его кинетическая энергия существенно больше энергии покоя электрона  $m_0c^2$ , поэтому для определения  $T$  можно применять крайне релятивистскую формулу  $T = pc$ . Подставив соответствующие значения  $p$  и  $c$ , получим  $T = 1,1 \cdot 10^{-20} \text{ кгм/сек} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек} = 3,3 \cdot 10^{-12}$  дж. Поскольку  $1 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  дж, то в том случае, если электрон входит в состав ядра, его кинетическая энергия должна быть  $> 20$  Мэв. Однако эксперименты показывают, что электроны, связанные даже с нестабильными атомами, всегда имеют только небольшую долю такой энергии, поэтому можно сделать вывод, что электроны не входят в состав ядер.

Какой же энергией должен обладать электрон, связанный с атомом? Радиус атома водорода составляет примерно  $5 \cdot 10^{-11}$  м, следовательно, неопределенность в положении электрона не может превышать этого значения. Соответствующая неопределенность в импульсе равна  $\Delta p = 2,2 \cdot 10^{-24}$  кгм/сек. Электрон, импульс которого имеет такой порядок величины, является нерелятивистским, поэтому его кинетическая энергия равна  $T = p^2/2m = (2,2 \cdot 10^{-24} \text{ кгм/сек})^2 / (2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}) = 2,7 \cdot 10^{-18}$  дж, или около 17 эв. Это вполне правдоподобное значение.

Иногда удобно пользоваться соотношением неопределенностей, записанным в другом виде. Нам может понадобиться измерить энергию  $\Delta E$ , испускаемую в течение временного интервала  $\Delta t$  в атомных процессах. Если энергия выделяется в виде электромагнитных волн, то ограниченный интервал времени измерения накладывает предел на точность, с которой мы можем определить частоту волн  $\nu$ . Допустим, что минимальная неопределенность в числе волн, которые мы пытаемся сосчитать в волновом пакете, равна единице. Так как частота рассматриваемых волн равна числу сосчитанных волн, деленному на интервал времени, то неопределенность в измеряемой частоте равна  $\Delta \nu = 1/\Delta t$ , а соответствующая неопределенность в энергии равна  $\Delta E = h\Delta \nu$ . Таким

образом,  $\Delta E = h/\Delta t$  или

$$\Delta E \Delta t \geq h. \quad (4.27)$$

Более точный расчет дает

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar. \quad (4.28)$$

В качестве примера использования формулы (4.28) рассмотрим испускание света «возбужденным» атомом. Такой атом освобождается от избытка энергии путем испускания одного или нескольких фотонов с определенными характеристическими частотами. Средний промежуток времени, который проходит между возбуждением атома и последующим высвечиванием энергии, составляет  $10^{-8}$  сек. При этом неопределенность в энергии фотона составляет

$$\Delta E = \hbar/\Delta t = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек} / 10^{-8} \text{ сек} = 1,1 \cdot 10^{-26} \text{ Дж},$$

а неопределенность в частоте света  $\Delta \nu = \Delta E/h = 1,6 \cdot 10^7$  *гц*.

Это предел точности, с которой мы можем определить частоту излучения атома.

#### § 4.8. КОРПУСКУЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ ДУАЛИЗМ

Несмотря на обилие экспериментальных доказательств, многим из нас трудно представить, как волны могут быть частицами, а частицы — волнами. Принцип неопределенности позволяет по-новому взглянуть на этот вопрос и дает возможность делать выводы, аналогичные тем, которые были сделаны в конце § 3.4, с помощью более конкретных аргументов.

На рис. 4.12 изображена схема эксперимента, в котором свет, испытавший дифракцию на двойной щели, детектируется «экраном», состоящим из большого числа расположенных рядом фотоэлементов. Фотоэлементы чувствительны к фотонам, обладающим свойствами, которые мы приписываем частицам. Однако, если мы построим зависимость числа фотонов, зарегистрированных каждым фотоэлементом за определенный промежуток времени, от положения фотоэлемента, то получим картину, характерную для интерференции двух когерентных групп волн. Эта картина наблюдается даже в том случае, если интенсивность света настолько мала, что через установку одновременно пропускается в среднем по одному фотону. Возникает вопрос: каким образом фотон, прошедший через одну из щелей, испытывает действие другой щели? Другими словами, как фотон может интерферировать сам с собой? Такого вопроса не возникает в случае волн, распространяющихся в пространстве, но он вполне уместен для фотонов, которые локализованы в очень малых областях пространства.

Для выявления существа любого вопроса или утверждения в науке его следует в конечном счете проверять экспериментом. В нашем случае таким экспериментом было бы определение щели, через которую про-

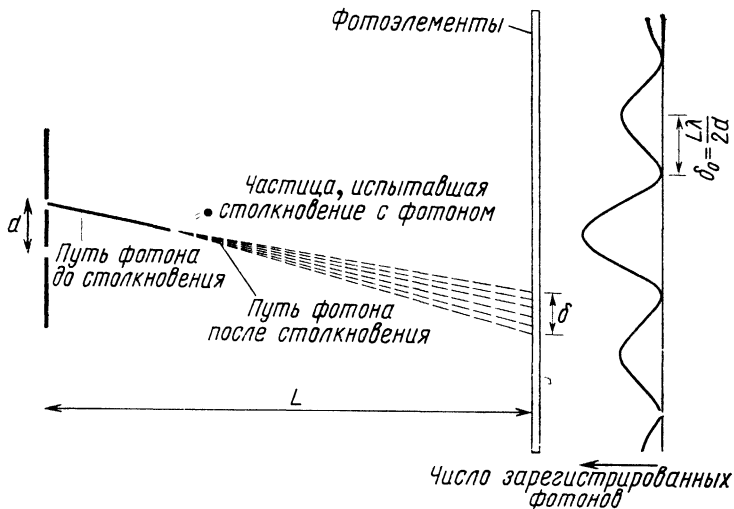


Рис. 4.12. Гипотетический эксперимент для определения щели, через которую проходит каждый из фотонов, обеспечивающих возникновение двухщелевой интерференции.

ходит отдельный фотон на пути к экрану. Допустим, что мы введем в пространство между щелями и экраном облако небольших частиц. Пройдя через щель, фотон столкнется с одной из частиц и передаст ей часть своего импульса, благодаря чему мы сможем обнаружить эту частицу (см. рис. 4.12). Если мы можем определить положение частицы с неопределенностью  $\Delta y$ , меньшей половины расстояния  $d$  между щелями, то мы можем установить, через какую из щелей пролетел фотон. Иными словами, должно выполняться условие  $\Delta y < d/2$ . Но если можно свести неопределенность в координате  $y$  для частицы, испытавшей соударение, до  $\Delta y$ , то неопределенность в  $p_y$ -компоненте ее импульса составит

$$\Delta p_y \geq \hbar/\Delta y > 2\hbar/d. \quad (4.29)$$

Так как в результате столкновения импульс частицы изменяется на величину  $\Delta p_y$ , на такую же величину должен измениться и импульс фотона. Такое изменение импульса фотона приводит к смещению места попадания фотона в экран на величину  $\delta = \Delta p_y L/p_x$ . Поскольку  $p_y \ll p$  (ширина дифракционной картины мала по сравнению с расстоянием  $L$ ), а  $p_x \approx p$ , можно считать, что  $\delta = \Delta p_y L/p$ .

Импульс фотона связан с длиной волны света соотношением (4.1)  $p = h/\lambda$ , откуда  $\delta = \Delta p_y \lambda L/h$ . Согласно формуле (4.29) имеем  $\Delta p_y > 2\hbar/d$ , поэтому смещение места попадания фотона в экран есть

$$\delta > \lambda L/\pi d. \quad (4.30)$$

Но из элементарной оптики известно, что расстояние  $\delta_0$  между максимумом (т. е. «светлой линией») и соседним минимумом («темной



линией») в интерференционной картине равно

$$\delta_0 = \lambda L/2d. \quad (4.31)$$

Это расстояние почти равно минимальному смещению фотона на экране, возникающем при определении щели, через которую проходит каждый фотон. Это означает, что картина, состоящая из чередующихся светлых и темных полос, была бы размыта в результате взаимодействия фотонов с частицами, использованными для определения их траекторий. Таким образом, интерференцию нельзя было бы наблюдать: ценой определения точной траектории каждого фотона явилось бы разрушение интерференционной картины. Если нас интересуют волновые характеристики какого-либо явления, мы можем их наблюдать; если нас интересуют корпускулярные характеристики этого же явления, мы также можем наблюдать их, но нельзя в одном и том же эксперименте наблюдать и *те* и *другие* характеристики одного явления.

Итак, вопрос о том, может ли фотон интерферировать сам с собой, оказывается лишенным смысла. Здесь важно видеть разницу между правильно поставленным вопросом, на который мы не можем ответить из-за недостатка наших знаний на данном этапе, и вопросом, сама постановка которого находится в противоречии с опытом. С точки зрения принципа неопределенности, справедливость которого была полностью доказана экспериментально, к вопросам последнего типа относятся те, в которых делается попытка изолированно рассматривать две стороны проблемы корпускулярно-волнового дуализма.

### Задачи

1. Покажите, что длина волны де Бройля для частицы стремится к нулю быстрее чем  $1/v$  при приближении скорости частицы к скорости света.
2. Определите длину волны де Бройля, соответствующую протону с энергией  $15 \text{ эв}$ .
3. Определите длину волны де Бройля, соответствующую электрону с энергией  $15 \text{ кэв}$ .
4. Чему равна длина волны де Бройля, соответствующая электрону, летящему со скоростью  $9 \cdot 10^7 \text{ м/сек}$ ?
5. Определите длину волны, соответствующую телу массой  $1 \text{ кг}$ , летящему со скоростью  $1 \text{ м/сек}$ .
6. Нейтроны, находящиеся в тепловом равновесии с окружающей средой при комнатной температуре ( $300^\circ \text{ К}$ ), имеют среднюю энергию  $1/40 \text{ эв}$  (такие нейтроны часто называют «тепловыми нейтронами»). Определите длину волны де Бройля, соответствующую этим нейтронам.
7. Выведите формулу, выражающую длину волны де Бройля в ангстремах для электрона, через разность потенциалов  $V$  (в вольтах), ускоряющую электрон.
8. Выведите формулу, выражающую длину волны де Бройля для частицы через ее кинетическую энергию  $T$  и энергию покоя  $m_0c^2$ .
9. Допустим, что электромагнитные волны являются частным случаем волн де Бройля. Покажите, что в этом случае фотоны должны распространяться со скоростью света  $c$  и иметь массу покоя, равную 0.
10. Получите выражение длины волны де Бройля для движущейся частицы способом, аналогичным использованному де Бройлем. Считайте, что частица с массой покоя  $m_0$  имеет характеристическую частоту колебаний  $\nu_0$ , определяемую соотношени-

ем  $h\nu_0 = m_0c^2$ . Частица летит со скоростью  $v$  относительно наблюдателя. Используя формулы специальной теории относительности, покажите, что в этом случае наблюдатель видит волну, распространяющуюся с фазовой скоростью  $\omega = c^2/v$ , при этом длина волны равна  $h/mv$ , где  $m = m_0/\sqrt{1-v^2/c^2}$ .

11. Скорость океанских волн равна  $\sqrt{g\lambda/2\pi}$ , где  $g$  — ускорение силы тяжести. Определите групповую скорость этих волн.

12. Скорость распространения волн на поверхности жидкости равна  $\sqrt{2\pi s/\lambda\rho}$ , где  $s$  — поверхностное натяжение, а  $\rho$  — плотность жидкости. Определите групповую скорость этих волн.

13. Одновременно определяются положение и импульс электрона с энергией 1 кэВ. Если его положение определяется с точностью 1 Å, то с какой точностью (в процентах) можно определить при этом его импульс?

14. В электронном микроскопе используются электроны с энергией 40 кэВ. Определите максимальную разрешающую способность микроскопа, считая, что она равна длине волны, соответствующей этим электронам.

15. Сравните неопределенности в скоростях электрона и протона, заключенных в объеме размером 10 Å.

16. Длину волны можно определить с точностью  $10^{-6}$ . Чему равна неопределенность в положении рентгеновского кванта с длиной волны 1 Å при одновременном измерении его длины волны?

17. В § 4.7 было показано, что принцип неопределенности ограничивает предел точности измерения частоты атомного излучения величиной  $\Delta\nu \sim 1,6 \cdot 10^7$  гц. Какую это составляет долю от частоты фотона с  $\lambda = 5000$  Å?

18. В твердом теле атомы обладают некоторой минимальной нулевой энергией даже при 0° К, на молекулы же идеального газа таких ограничений не накладывается. Объясните эту ситуацию, используя принцип неопределенности.

19. Покажите, что принцип неопределенности может быть выражен в виде  $\Delta L \Delta\theta \geq \hbar$ , где  $\Delta L$  — неопределенность в моменте количества движения тела, а  $\Delta\theta$  — неопределенность в его угловом положении.

# Глава 5

## СТРОЕНИЕ АТОМА

Уже в далеком прошлом люди подозревали, что материя, несмотря на ее кажущуюся непрерывность, обладает определенной структурой на микроскопическом уровне, лежащем за пределами нашего непосредственного восприятия. Еще 150 лет назад это подозрение не обрело конкретную форму. Однако с тех пор было неоднократно доказано существование атомов и молекул — основных частиц, составляющих материю в ее различных видах; были также открыты и изучены электроны, протоны и нейтроны — частицы, составляющие атомы и молекулы. В этой и последующих главах мы будем изучать главным образом строение атома, так как именно его строение и определяет почти все свойства материи, образующей окружающий нас мир.

### § 5.1. МОДЕЛИ АТОМОВ

Несмотря на то что ученые еще в XIX в. пришли к выводу, что химические элементы состоят из атомов, они фактически ничего не знали о самих атомах. Открытие электрона и установление факта, что все атомы содержат электроны, явилось первой важной информацией о внутреннем строении атома. Электроны обладают отрицательным электрическим зарядом, а сами атомы электрически нейтральны, следовательно, каждый атом должен содержать достаточное количество положительно заряженного вещества, чтобы скомпенсировать отрицательный заряд электронов. Кроме того, электроны в тысячи раз легче атомов, следовательно, положительно заряженная часть атома содержит почти всю массу атома. Когда в 1898 г. Дж. Дж. Томсон высказал предположение о том, что атомы представляют собой однородные шары из положительно заряженного вещества, в котором находятся электроны, то это предположение выглядело весьма правдоподобным. Томсоновская модель пудинга с изюмом (модель атома, названная так за ее сходство с этим лакомством, начиненным изюмом) изображена на рис. 5.1. Прошло 13 лет, прежде чем модель пудинга с изюмом была подвергнута серьезной экспериментальной проверке. В результате пришлось отказаться от этой довольно правдоподобной модели и остановиться на модели строения ядра, которую нельзя было объяснить с точки зрения классической физики.

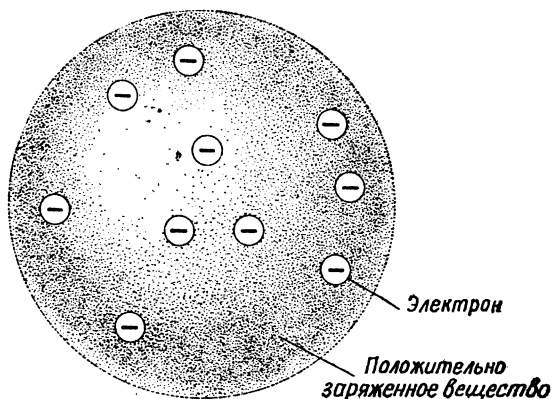
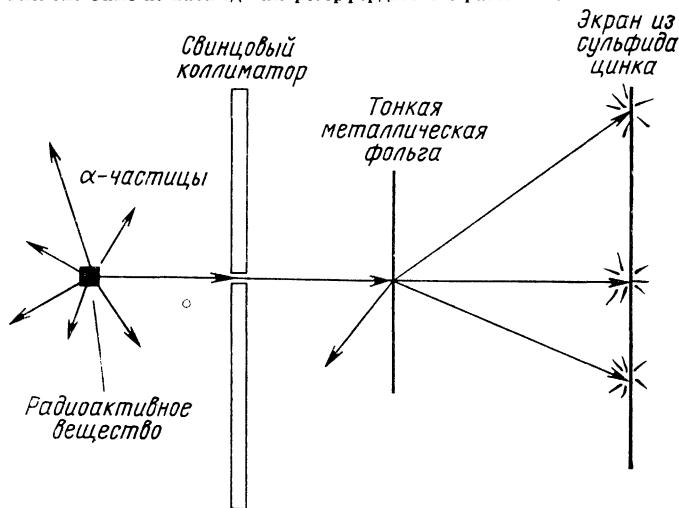


Рис. 5.1. Томсоновская модель атома. Эта модель не согласуется с экспериментом.

Наиболее простой способ выяснить, что же находится внутри пудинга с изюмом,— сунуть в него палец. Гейгер и Марсден использовали прием, не очень отличающийся от указанного выше, чтобы выяснить, что же находится внутри атома. В своем классическом опыте, выполненном в 1911 г. по предложению Эрнста Резерфорда, они использовали в качестве зондов быстрые  $\alpha$ -частицы, спонтанно испускаемые некоторыми радиоактивными ядрами.  $\alpha$ -Частицы — это атомы гелия, потерявшие два электрона и имеющие заряд  $+2e$ . (Более подробно мы рассмотрим их происхождение и свойства в гл. 23.) Гейгер и Марсден поместили за свинцовым экраном с небольшим отверстием образец из вещества, испускающего  $\alpha$ -частицы, таким образом, чтобы можно было получить узкий пучок  $\alpha$ -частиц (рис. 5.2). Затем этот пучок

Рис. 5.2. Опыт по наблюдению резерфордовского рассеяния.



направлялся на тонкую золотую фольгу. С другой стороны фольги находился передвижной экран из сернистого цинка, который давал видимые вспышки света при попадании в него  $\alpha$ -частиц. Ожидалось, что большая часть  $\alpha$ -частиц пролетит прямо сквозь фольгу, а остальная — испытает лишь небольшое отклонение. Такой характер поведения  $\alpha$ -частиц вытекал из томсоновской модели атома, согласно которой предполагалось, что заряды распределены равномерно по всему объему ядра. Если томсоновская модель атома верна, то на  $\alpha$ -частицы, пролетающие сквозь тонкую металлическую фольгу, будут действовать весьма слабые электрические силы, и начальных импульсов частиц должно хватать для того, чтобы пролетать сквозь фольгу с незначительными отклонениями от первичных траекторий.

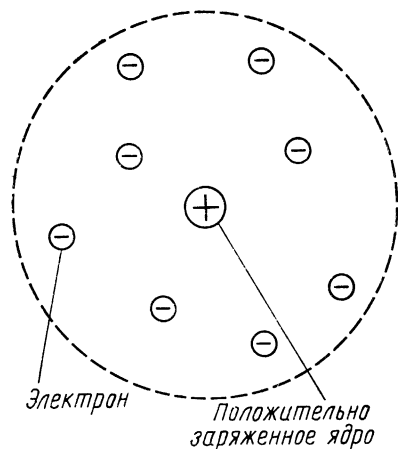


Рис. 5.3. Резерфордская модель атома.

В действительности же Гейгер и Марсден обнаружили, что большинство  $\alpha$ -частиц, как и ожидалось, пролетает без отклонений, но наряду с этим часть из них отклоняется на очень большие углы. Некоторые из частиц даже рассеивались в обратном направлении. Так как  $\alpha$ -частицы довольно тяжелые (более чем в 7000 раз тяжелее электронов) и, кроме того, в эксперименте использовались  $\alpha$ -частицы, летящие с большой скоростью, то было ясно, что заметное их отклонение должно было вызвать очень большие силы. Для объяснения этих результатов Резерфорду пришлось представить атом в виде крошечного ядра, несущего положительный заряд и почти всю массу атома, и электронов, расположенных на некотором расстоянии от ядра (рис. 5.3).

Считая атом почти пустым пространством, легко понять, почему большая часть  $\alpha$ -частиц проходит через тонкую фольгу, не изменяя своей траектории. Когда же  $\alpha$ -частица пролетает вблизи ядра, на нее действует сильное электрическое поле и она при этом должна, вероятно, отклониться на большой угол. Атомные электроны, будучи весьма легкими, не оказывают заметного влияния на движение налетающих  $\alpha$ -частиц. Численные оценки напряженности электрического поля в атомах, описываемых моделями Томсона и Резерфорда, подчеркивают существенное различие этих моделей. Если согласно Томсону допустить, что положительный заряд в атоме золота распределен равномерно по всему объему и при этом полностью пренебречь электронами, то напряженность электрического поля на поверхности атома (где она максимальна) окажется равной примерно  $10^{13}$  в/м. С другой стороны, если допустить согласно Резерфорду, что положительный заряд атома целиком сосредоточен в небольшом ядре, находящемся в центре атома, то в этом случае напряженность электрического поля на поверхности

ядра будет  $> 10^{21}$  в/м, т. е. почти на восемь порядков выше. Такое сильное поле может отклонить и даже рассеять назад энергичную  $\alpha$ -частицу, пролетающую вблизи ядра, а слабое поле томсоновского атома не в состоянии сделать этого.

Эксперименты Гейгера и Марсдена, а также аналогичные более поздние работы явились источником информации о ядрах атомов, из которых состояли различные фольги, служившие мишенями. Величина отклонения  $\alpha$ -частиц, пролетавших вблизи ядра, определялась величиной заряда ядра и, сравнивая рассеяние  $\alpha$ -частиц различными фольгами, можно было судить о величине ядерных зарядов изучаемых атомов. Было установлено, что все атомы любого элемента имеют один и тот же характерный ядерный заряд, и этот заряд возрастает от элемента к элементу по всей периодической таблице. Оказалось, что ядерный заряд всегда выражается через целое число, кратное  $+e$ ; число  $z$  единичных положительных зарядов в ядре элемента называется сейчас *атомным номером* элемента. Мы знаем теперь, что заряд ядра определяется числом протонов, каждый из которых имеет заряд  $+e$ ; следовательно, атомный номер элемента равен числу протонов в ядре атома этого элемента.

## § 5.2. ТОМСОНОВСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

Покажем количественно, что с помощью модели Томсона нельзя объяснить отклонения  $\alpha$ -частиц на большие углы. Вначале рассмотрим влияние атомных электронов на движение  $\alpha$ -частицы. Рассмотрим лобовое столкновение между частицей с массой  $M$  и начальной скоростью  $V$  и покоящейся частицей с массой  $m$ . (Передача импульса покоящейся частице при лобовом соударении максимальна.) Если конечные скорости частиц с массами  $M$  и  $m$  есть  $V'$  и  $v'$  соответственно, то согласно законам сохранения кинетической энергии и импульса должны выполняться соотношения

$$MV = MV' + mv'; \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{2} MV^2 = \frac{1}{2} MV'^2 + \frac{1}{2} mv'^2. \quad (5.2)$$

Эти соотношения можно переписать в следующем виде:

$$M(V - V') = mv' \quad (5.3)$$

и

$$\left. \begin{aligned} M(V^2 - V'^2) &= mv'^2; \\ M(V - V')(V + V') &= mv'^2. \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

Разделив равенство (5.4) на (5.3), получим

$$V + V' = v'. \quad (5.5)$$

Из соотношений (5.1)—(5.5) находим, что конечная скорость  $v'$  частицы с массой  $m$  равна

$$v' = \frac{2M}{M+m} V. \quad (5.6)$$

Масса  $\alpha$ -частицы почти в 7000 раз больше массы электрона, поэтому в случае столкновения  $\alpha$ -частицы с покоящимся электроном  $M \gg m$  и  $v' = 2V$ . Таким образом, при лобовом столкновении  $\alpha$ -частицы с начальным импульсом  $p$  она передает электрону импульс

$$\Delta p = mv' = 2mV. \quad (5.7)$$

При таком соударении  $\alpha$ -частица, конечно, не отклонится. При скользящем соударении изменение импульса  $\Delta p$  меньше  $2mV$ . Чтобы получить оценку максимально возможного отклонения  $\theta$  при столкновении  $\alpha$ -частицы с электроном, допустим, что электрон, испытавший соударение, вылетает под прямым углом к начальному направлению движения  $\alpha$ -частицы (рис. 5.4) с импульсом  $2mV$ . Следовательно,

$$\theta_s \approx \Delta p/p < 2mV/MV, \quad (5.8)$$

а так как  $M \approx 7000 m$ , то  $\theta_s < 3 \cdot 10^{-4} \text{ рад} < 0,02^\circ$ .

Теперь рассмотрим действие положительно заряженного облака, имеющего размеры атома, на налетающую  $\alpha$ -частицу. Вне облака напряженность электрического поля на расстоянии  $r$  от его центра равна  $E_{\text{внеш}} = (1/4\pi\epsilon_0)(Q/r^2)$ , где  $Q$  — полный заряд. Внутри облака напряженность электрического поля имеет величину

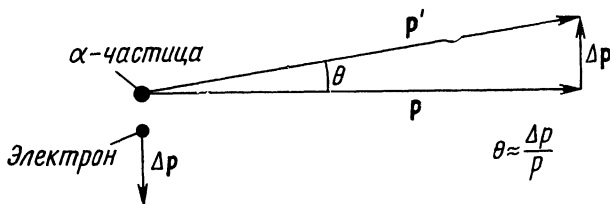
$$E_{\text{внутр}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Qr}{R^3},$$

где  $R$  — радиус облака, который в модели Томсона равен радиусу всего атома. Максимальное поле существует, очевидно, на поверхности облака при  $r = R$ , и максимальное отклонение  $\alpha$ -частицы будет иметь место в том случае, когда она будет слегка касаться поверхности. В этом случае сила, действующая на  $\alpha$ -частицу с зарядом  $2e$ , равна

$$F_{\text{макс}} = 2eE = 2eQ/4\pi\epsilon_0 R^2.$$

Поскольку эта сила быстро убывает с расстоянием, то для получения приблизительной оценки нужно рассмотреть взаимодействие, имеющее

Рис. 5.4. Отклонение  $\alpha$ -частицы атомным электроном.



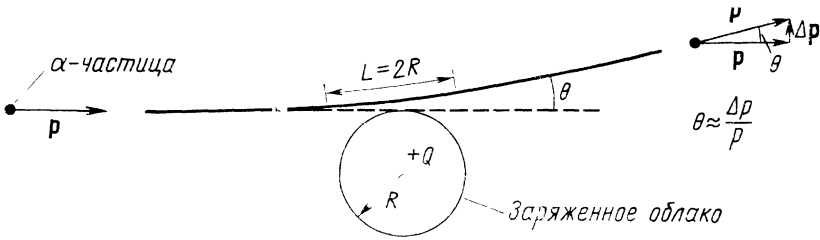


Рис. 5.5. Отклонение  $\alpha$ -частицы заряженным облаком.

место на небольшом расстоянии  $L$  от заряженного облака. Допустим, что  $L \approx 2R$  (рис. 5.5) и что в течение промежутка времени  $\Delta t = L/V \approx 2R/V$ , когда  $\alpha$ -частица пролетает вблизи облака, на нее действует вся  $F_{\text{макс}}$ . Поперечный импульс, переданный  $\alpha$ -частице, равен

$$F_{\text{макс}} \Delta t \approx 4eQ/4\pi\epsilon_0 RV,$$

и возникающее при этом изменение импульса  $p = MV$   $\alpha$ -частицы составляет  $\Delta p = F_{\text{макс}} \Delta t \approx 4eQ/4\pi\epsilon_0 RV$ , откуда максимальный угол отклонения  $\alpha$ -частицы

$$\theta_{\text{атом Томсона}} < \Delta p/p < 4eQ/4\pi\epsilon_0 RMV^2. \quad (5.9)$$

В случае атома золота  $Q = Ze = 79e = 1,26 \cdot 10^{-17} \text{ к}$ ,  $R = 10^{-10} \text{ м}$ , а масса  $\alpha$ -частицы  $M = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$  и ее скорость  $V \approx 2 \cdot 10^7 \text{ м/сек}$ , откуда

$$\begin{aligned} \theta_{\text{атом Томсона}} &< \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{4eQ}{RMV^2} = \\ &= 9 \cdot 10^9 \frac{\text{н} \cdot \text{м}^2}{\text{к}^2} \cdot \frac{4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ к} \cdot 1,26 \cdot 10^{-17} \text{ к}}{10^{-10} \text{ м} \cdot 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot (2 \cdot 10^7 \text{ м/сек})^2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ рад} < 0,02^\circ. \end{aligned}$$

Несмотря на то что отклонение налетающей  $\alpha$ -частицы как атомным электроном, так и положительно заряженным облаком с размерами атома всего порядка одной минуты, не может ли последовательность таких отклонений привести к заметному углу рассеяния? Для определения результата последовательности случайных отклонений нужно применить статистические методы, используемые при изучении случайных блужданий. В результате получим, что при среднем отдельном угле рассеяния, равном  $\theta$ , полное среднее отклонение  $\bar{\Theta}$  после  $N$  соударений составит

$$\bar{\Theta} = \sqrt{N} \bar{\theta}. \quad (5.10)$$

Типичная фольга в опытах Гейгера и Марсдена имела толщину около  $10^4$  атомных слоев. Исходя из модели Томсона и считая, что при прохождении через один атомный слой происходит в среднем отклонение на  $0,01^\circ$  (на электроне или положительно заряженном облаке), получим  $\bar{\theta} \approx 1^\circ$ . Действительно, среднее отклонение, наблюдаемое Гейге-



ром и Марсденом, составляло около  $1^\circ$ . Однако, как указывалось выше, некоторая часть  $\alpha$ -частиц отклонялась на углы, значительно превышающие  $1^\circ$  (например, на угол  $90^\circ$  и более рассеивалась одна из 8000  $\alpha$ -частиц). Это был важнейший результат опытов. Одна из 8000 может и не казаться очень впечатляющим числом, но вероятность  $P(\geq \Theta)$  того, что произойдет суммарное отклонение, большее некоторого угла  $\Theta$ , при среднем отклонении  $\bar{\Theta}$  равна

$$P(\geq \Theta) = \exp[-(\Theta/\bar{\Theta})^2] \quad (5.11)$$

Следовательно, вероятность того, что  $\alpha$ -частица испытывает рассеяние на угол  $90^\circ$  и более в модели Томсона, составляет  $P(\geq 90^\circ) = e^{-(90^\circ/1^\circ)^2} = e^{-90^2} = e^{-8100} = 10^{-3500}$ . Таким образом, только одна из каждых  $10^{3500}$   $\alpha$ -частиц должна была рассеиваться на угол  $\geq 90^\circ$ , что находится в явном противоречии с экспериментом. Следовательно, от модели Томсона нужно отказаться.

### § 5.3. РАССЕЯНИЕ $\alpha$ -ЧАСТИЦ

Исходя из своей модели атома, Резерфорд вывел формулу, описывающую рассеяние  $\alpha$ -частиц тонкими фольгами и согласующуюся с экспериментальными результатами. Вывод этой формулы демонстрирует применение основных законов физики в новой области и вводит новые понятия, такие, как *сечение взаимодействия*, которые существенны в других областях современной физики.

Резерфорд сделал допущение о том, что  $\alpha$ -частицы и ядра, с которыми они взаимодействуют, настолько малы, что их можно рассматривать как точечные массы и заряды, что между положительно заряженными ядрами и  $\alpha$ -частицами действуют только электростатические силы отталкивания и, наконец, что ядро настолько тяжелое по сравнению с  $\alpha$ -частицей, что оно не смещается во время их взаимодействия. Благодаря тому что электростатическая сила изменяется по закону  $1/r^2$  ( $r$  — расстояние между  $\alpha$ -частицей и ядром в каждый момент времени), траекторией  $\alpha$ -частицы является парабола, во внешнем фокусе которой расположено ядро (рис. 5.6). *Прицельным параметром  $b$*  называется минимальное расстояние, на которое  $\alpha$ -частица подошла бы к ядру, если бы между ними не действовали силы; *углом рассеяния  $\theta$*  называется угол между асимптотами к траекториям приближения и удаления  $\alpha$ -частицы. Первая задача состоит в том, чтобы найти соотношения между  $b$  и  $\theta$ .

В результате того, что  $\alpha$ -частица получила от ядра импульс  $\int \mathbf{F} dt$ , ее импульс изменился на величину  $\Delta p$  от начального значения  $p_1$  до конечного значения  $p_2$ , т. е.

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \int \mathbf{F} dt. \quad (5.12)$$

Так как согласно предположению ядро остается неподвижным во время прохождения  $\alpha$ -частицы, кинетическая энергия  $\alpha$ -частицы остается по-

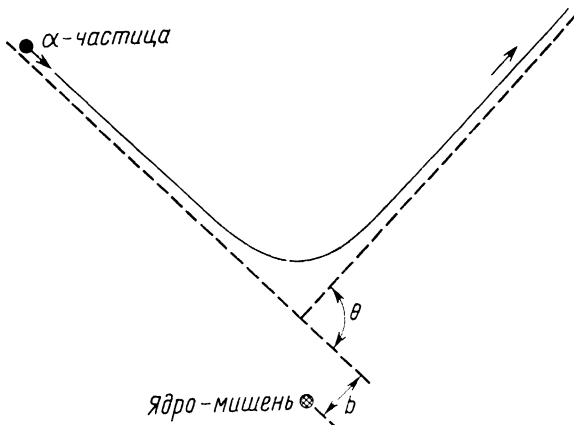


Рис. 5.6. Резерфордское рассеяние ( $\theta$  — угол рассеяния,  $b$  — прицельный параметр.)

стоянной, следовательно, величина ее импульса также остается постоянной  $p_1 = p_2 = mv$ . (Здесь  $v$  — скорость  $\alpha$ -частицы вдали от ядра.) Закон синусов дает (рис. 5.7)  $\frac{\Delta p}{\sin \theta} = \frac{mv}{\sin \frac{\pi - \theta}{2}}$ , но  $\sin(\pi - \theta)/2 = \cos(\theta/2)$ ,

а  $\sin \theta = 2 \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)$ , откуда изменение импульса равно

$$\Delta p = 2mv (\sin \theta/2). \quad (5.13)$$

Импульс  $\int \mathbf{F} dt$  направлен в ту же сторону, что и изменение импульса момента  $\Delta \mathbf{p}$ ; его величина равна

$$\int F \cos \varphi dt, \quad (5.14)$$

где  $\varphi$  — угол в любой момент движения  $\alpha$ -частицы между  $\mathbf{F}$  и  $\Delta \mathbf{p}$ . Подставив формулы (5.13) и (5.14) в соотношение (5.12), получим

$2mv \sin(\theta/2) = \int_0^{\infty} F \cos \varphi dt$ . Заменим в правой части этого соотно-

шения переменные и перейдем от  $t$  к  $\varphi$ ; при этом интегрирование по  $\varphi$  произведем в пределах от  $-1/2(\pi - \theta)$  до  $+1/2(\pi - \theta)$  — значениях  $\varphi$ , соответствующих  $t = 0$  и  $t = \infty$ :

$$2mv \sin \frac{\theta}{2} = \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{+\frac{\pi-\theta}{2}} F \cos \varphi \frac{dt}{d\varphi} d\varphi. \quad (5.15)$$

Величина  $d\varphi/dt$  есть угловая скорость движения  $\alpha$ -частицы вокруг ядра (что видно из рис. 5.7). Электростатическая сила, действующая на  $\alpha$ -частицу со стороны ядра, направлена по радиусу-вектору, соединяю-

щему их, и поэтому она не создает вращающего момента. Следовательно, момент количества движения  $m\omega r^2$   $\alpha$ -частицы остается постоянным:

$$m\omega r^2 = \text{const} = mr^2 d\varphi/dt = mvb,$$

откуда

$$\frac{dt}{d\varphi} = \frac{r^2}{vb}.$$

Подставив это значение  $dt/d\varphi$  в соотношение (5.15), получим

$$2mv^2b \sin \frac{\theta}{2} = \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{+\frac{\pi-\theta}{2}} Fr^2 \cos \varphi d\varphi. \quad (5.16)$$

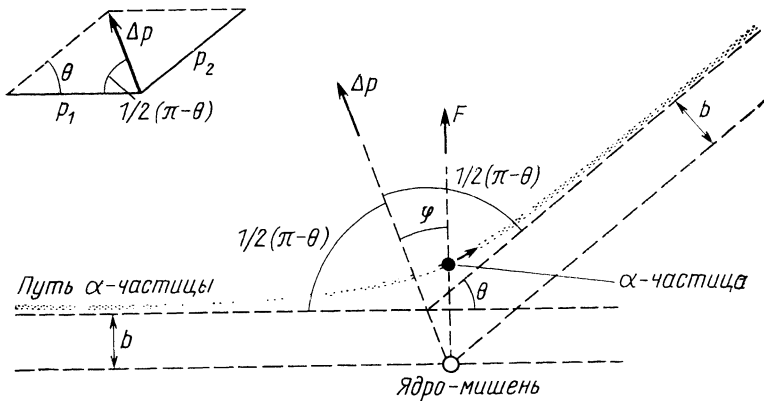
Как мы помним,  $F$  — это электростатическая сила, действующая на  $\alpha$ -частицу со стороны ядра. Заряд ядра, соответствующий атомному номеру  $Z$ , есть  $Ze$ , а заряд  $\alpha$ -частицы  $2e$ . Отсюда  $F = (1/4\pi\epsilon_0) \times \times (2Ze^2/r^2)$  и

$$\frac{4\pi\epsilon_0 mv^2b}{Ze^2} \sin \frac{\theta}{2} = \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{+\frac{\pi-\theta}{2}} \cos \varphi d\varphi = 2 \cos \frac{\theta}{2}.$$

Угол рассеяния  $\theta$  связан с прицельным параметром  $b$  соотношением  $\text{ctg}(\theta/2) = 2\pi\epsilon_0 mv^2b/Ze^2$ . Более удобно вместо массы и скорости  $\alpha$ -частицы указывать ее энергию. В этом случае

$$\text{ctg} \theta/2 = 4\pi\epsilon_0 T b / Ze^2. \quad (5.17)$$

Рис. 5.7. Геометрические соотношения при резерфордском рассеянии.



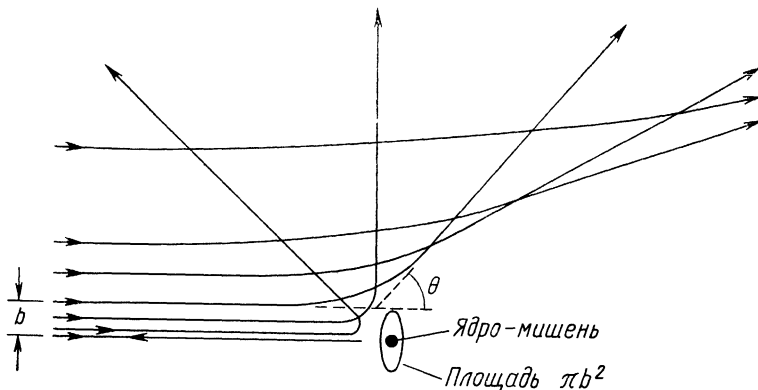


Рис. 5.8. Угол рассеяния уменьшается при увеличении прицельного параметра.

На рис. 5.8 графически изображена зависимость  $\theta$  от  $b$ , описываемая формулой (5.17), видно быстрое уменьшение  $\theta$  при увеличении  $b$ . Заметные отклонения происходят при очень малом прицельном параметре.

#### § 5.4. ФОРМУЛА РАССЕЯНИЯ РЕЗЕРФОРДА

Формулу (5.17) нельзя непосредственно проверить на опыте, так как нельзя определить прицельный параметр, соответствующий отдельному наблюдаемому углу рассеяния. Нужен косвенный подход. Вначале заметим, что все  $\alpha$ -частицы, подлетающие к ядру мишени с прицельными параметрами от 0 до  $b$ , рассеиваются на угол  $\theta$  и большие углы [ $\theta$  определяется через  $b$  с помощью формулы (5.17)]. Это означает, что  $\alpha$ -частица, попадающая в площадь  $\pi b^2$  вокруг ядра, рассеивается на угол, равный или больший  $\theta$  (см. рис. 5.8). Площадь  $\pi b^2$  называется *сечением взаимодействия*. Сечение обычно обозначают символом  $\sigma$ :

$$\sigma = \pi b^2. \quad (5.18)$$

Налетающая  $\alpha$ -частица в действительности рассеивается до того, как она достигает непосредственной близости ядра, и, следовательно, она на самом деле не пролетает на расстоянии  $b$  от ядра.

Теперь рассмотрим фольгу толщиной  $t$ , содержащую  $n$  атомов в единице объема. Число ядер-мишеней на единицу площади равно  $nt$ , поэтому пучок  $\alpha$ -частиц, падающих на площадь  $A$ , взаимодействует с  $ntA$  ядрами. Сумма сечений рассеяния на угол  $\geq \theta$  равна числу ядер-мишеней  $ntA$ , умноженному на сечение рассеяния каждого ядра или  $ntA\sigma$ . Таким образом, доля  $f$  падающих  $\alpha$ -частиц, рассеянных на угол  $\geq \theta$ , равна отношению суммы сечений рассеяния  $ntA\sigma$  к общей площади мишени. Следовательно,

$$f = \frac{\text{Число } \alpha\text{-частиц, рассеянных на угол } \geq \theta}{\text{Число падающих } \alpha\text{-частиц}} = \frac{\text{Сумма сечений}}{\text{Площадь мишени}} = \frac{ntA\sigma}{A} = nt\pi b^2.$$

Подставив  $b$  из формулы (5.17), получим

$$f = \pi n t (Ze^2/4\pi\epsilon_0 T)^2 \operatorname{ctg}^2(\theta/2). \quad (5.19)$$

В проведенном выше расчете предполагалось, что фольга достаточно тонкая, так что поперечные сечения соседних ядер не перекрываются, и что отклонение рассеянной  $\alpha$ -частицы происходит в результате однократного столкновения с ядром.

Определим с помощью формулы (5.19), какая доля пучка  $\alpha$ -частиц с энергией  $7,7 \text{ Мэв}$ , падающего на золотую фольгу толщиной  $3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ , рассеется на угол  $> 45^\circ$  (это типичные значения энергии  $\alpha$ -частиц и толщины фольг, которые использовались в экспериментах Гейгера и Марсдена; для сравнения укажем, что толщина человеческого волоса равна  $10^{-4} \text{ м}$ ). Определим сначала  $n$  — число атомов золота в единице объема фольги, используя соотношение

$$n = N_0 \rho / \omega,$$

где  $N_0$  — число Авогадро,  $\rho$  — плотность золота, а  $\omega$  — его атомный вес. Так как  $N_0 = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ атом/кмоль}$ ,  $\rho = 1,93 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$  и  $\omega = 197$ , получим

$$n = \frac{(6,02 \cdot 10^{26} \text{ атом/кмоль}) \times (1,93 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3)}{197 \text{ кг/кмоль}} = 5,91 \cdot 10^{28} \text{ атом/м}^3.$$

Атомный номер золота  $Z$  равен 79, кинетическая энергия  $7,7 \text{ Мэв}$  эквивалентна  $1,23 \cdot 10^{-12} \text{ дж}$  и  $\theta = 45^\circ$ . Используя эти значения, получаем  $f = 7 \cdot 10^{-5}$ . На угол  $> 45^\circ$  рассеивается всего  $0,007\%$  падающих  $\alpha$ -частиц. Фольга такой толщины совершенно прозрачна для  $\alpha$ -частиц.

В действительном эксперименте детектор измеряет число  $\alpha$ -частиц, рассеянных на угол от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$ , как показано на рис. 5.9. Доля падающих  $\alpha$ -частиц, испытавших такое рассеяние, определяется путем дифференцирования формулы (5.19) по  $\theta$ :

$$df = -\pi n t (Ze^2/4\pi\epsilon_0 T)^2 \operatorname{ctg}(\theta/2) \operatorname{cosec}^2(\theta/2) d\theta. \quad (5.20)$$

(Знак минус означает, что  $f$  уменьшается с увеличением  $\theta$ .) В опыте на расстоянии  $r$  от фольги помещали флуоресцирующий экран, и рассеянные  $\alpha$ -частицы детектировали по вспышкам, которые они вызывали.  $\alpha$ -Частицы, рассеянные между  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ , попадают в шаровой пояс шириной  $r d\theta$ . Радиус самого пояса равен  $r \sin \theta$ , а площадь экрана, в которую попадают  $\alpha$ -частицы, составляет

$$dS = (2\pi r \sin \theta) (r d\theta) = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = 4\pi r^2 \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) d\theta.$$

Если общее число  $\alpha$ -частиц, попавших в фольгу во время эксперимента, равно  $N_i$ , то число частиц, рассеянных в интервал  $d\theta$ , равно  $N_i df$ . Число частиц  $N(\theta)$ , падающих на единичную площадь экрана вблизи  $\theta$ , являющееся величиной, измеряемой на опыте, равно

$$\begin{aligned} N(\theta) &= \frac{N_i |df|}{dS} = \frac{N_i \pi n t (Ze^2/4\pi\epsilon_0 T)^2 \operatorname{ctg}(\theta/2) \operatorname{cosec}^2(\theta/2) d\theta}{4\pi r^2 \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) d\theta} = \\ &= \frac{N_i \pi n t Z^2 e^4}{(8\pi\epsilon_0)^2 r^2 T^2 \sin^4(\theta/2)}. \end{aligned} \quad (5.21)$$

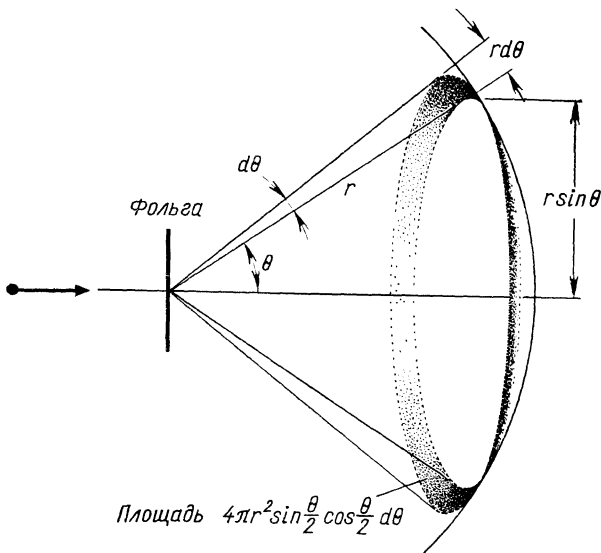
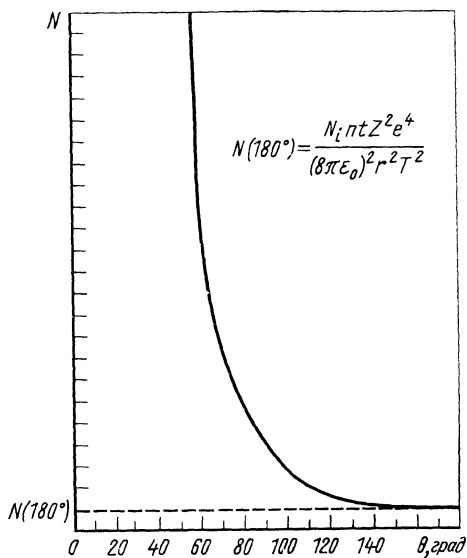


Рис. 5.9. В опыте Резерфорда регистрируются частицы, рассеянные в интервале углов от  $\theta$  до  $\theta+d\theta$ .

Соотношение (5.21) называется *формулой рассеяния Резерфорда*. Эта формула хорошо описывала результаты измерений Гейгера и Марседана, о которых говорилось выше, и подтвердила правильность предположения Резерфорда, главным из которых была гипотеза о существовании атомного ядра. Таким образом, Резерфорд «открыл» ядро.

Рис. 5.10. Резерфордовское рассеяние.



Резерфорд «открыл» ядро. На рис. 5.10 показана зависимость  $N$  от  $\theta$ .

### § 5.5. РАЗМЕРЫ ЯДЕР

Когда мы говорим, что экспериментальные результаты по рассеянию  $\alpha$ -частиц тонкими фольгами подтверждают наше предположение о том, что атомные ядра — точечные частицы, то при этом мы имеем в виду, что их размеры существенно меньше минимального расстояния, на которое налетающие  $\alpha$ -частицы приближаются к ядру. Следовательно, с помощью резерфордовского рассеяния можно определить верхний предел размеров ядер. Вы-

числим минимальное расстояние  $r_0$ , на которое приближаются к ядру наиболее энергичные  $\alpha$ -частицы, которые использовались в ранних опытах. Расстояние  $r_0$  минимально при прицельном параметре  $b = 0$ , что соответствует лобовому соударению и последующему рассеянию на  $180^\circ$ . На минимальном расстоянии от ядра начальная кинетическая энергия частицы  $T$  целиком переходит в потенциальную электростатическую энергию, следовательно, в этот момент

$$T = (1/4\pi\epsilon_0) \cdot (2Ze^2/r_0), \quad (5.22)$$

так как заряд ядра равен  $Ze$ , а заряд  $\alpha$ -частицы —  $2e$ , откуда  $r_0 = 2Ze^2/4\pi\epsilon_0 T$ . Максимальная энергия  $T$   $\alpha$ -частиц естественного происхождения составляет  $7,7 \text{ Мэв}$ , что соответствует  $7,7 \cdot 10^6 \text{ эв} \cdot 1,6 \times 10^{-19} \text{ Дж/эв} = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}$ . Так как

$$1/4\pi\epsilon_0 = 9 \cdot 10^9 \text{ н} \cdot \text{м}^2/\text{к}^2,$$

$$r_0 = \frac{2 \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ н} \cdot \text{м}^2/\text{к}^2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ к})^2 Z}{1,2 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}} = 3,8 \cdot 10^{-16} \text{ З м}.$$

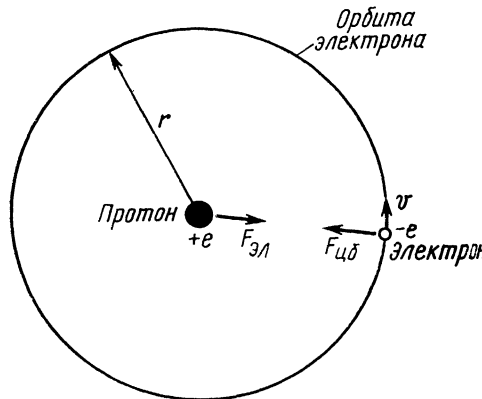
Атомный номер золота — типичного материала фольги — равен 79, откуда  $r_0(\text{Au}) = 3,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}$ . Следовательно, радиус ядра золота  $< 3 \cdot 10^{-14} \text{ м}$ , что  $< 1/10\,000$  радиуса всего атома.

При рассеянии частиц, ускоренных до энергий, значительно больших  $7,7 \text{ Мэв}$ , формула рассеяния Резерфорда неудовлетворительно описывает экспериментальные результаты.

### § 5.6. ЭЛЕКТРОННЫЕ ОРБИТЫ

Согласно модели Резерфорда, убедительно подтвержденной опытом, атом представляет собой тяжелое, занимающее очень малый объем, положительно заряженное ядро, окруженное электронами, находящимися от него на относительно большом расстоянии, причем их количество таково, что атом в целом электрически нейтрален. По модели атома Томсона электроны внедрены в положительно заряженное вещество, образующее атом, и, таким образом, им не обязательно находиться в движении. Однако в модели атома Резерфорда электроны не могут находиться в покое, так как нет силы, удерживающей их на месте и противодействующей электростатической силе притяжения электронов ядрами. Но если электроны движутся вокруг ядра, то возможно существование динамически устойчивых орбит (рис. 5.11), аналогичных орбитам планет солнечной системы.

Рис. 5.11. Баланс сил в атоме водорода.



Рассмотрим с точки зрения классической динамики атом водо-

рода, который благодаря наличию одного электрона является простейшим из атомов. Для удобства будем считать орбиту электрона круговой, хотя разумней было бы считать ее эллиптической. Центробежная сила, удерживающая электрон около ядра на орбите с радиусом  $r$ ,  $F_{цб} = mv^2/r$  уравновешивается электростатической силой, действующей на электрон со стороны ядра:  $F_{эл} = (1/4\pi\epsilon_0) \cdot (e^2/r^2)$ . Условие устойчивости орбиты имеет вид

$$\left. \begin{aligned} F_{цб} &= F_{эл}; \\ mv^2/r &= (1/4\pi\epsilon_0) \cdot (e^2/r^2). \end{aligned} \right\} \quad (5.23)$$

Таким образом, скорость электрона связана с радиусом орбиты соотношением

$$v = e\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}. \quad (5.24)$$

Полная энергия  $E$  электрона в атоме водорода равна сумме его кинетической энергии  $T = mv^2/2$  и его потенциальной энергии  $V = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$  (знак минус означает, что сила действует на электрон в направлении  $-r$ ), т. е.  $E = T + V = mv^2/2 - e^2/4\pi\epsilon_0 r$ . Подставив сюда значение  $v$  из (5.24), получим

$$E = e^2/8\pi\epsilon_0 r - e^2/4\pi\epsilon_0 r = -e^2/8\pi\epsilon_0 r. \quad (5.25)$$

Полная энергия атомного электрона отрицательна; так должно быть, если электрон связан с ядром. Если бы энергия электрона  $E$  была больше нуля, то она была бы слишком велика для того, чтобы электрон мог находиться на замкнутой орбите вблизи ядра.

На опыте установлено, что для разделения атома водорода на протон и электрон требуется 13,6 эв энергии; таким образом, энергия связи электрона равна  $-13,6$  эв. Учитывая, что  $13,6$  эв  $= 2,2 \cdot 10^{-18}$  дж, можно с помощью формулы (5.25) определить радиус орбиты электрона в атоме водорода:

$$r = -e^2/8\pi\epsilon_0 E = (1,6 \cdot 10^{-19} \kappa)^2/8\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \phi/м \cdot (-2,2 \cdot 10^{-18} \text{ дж}) = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м.}$$

Радиус атома такого порядка согласуется с оценками, полученными другими способами.

## § 5.7. НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ КЛАССИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Анализ, проведенный в предыдущем параграфе, основывается на непосредственном применении законов движения Ньютона и кулоновского закона о действии электрических сил — основных законов классической физики, — и его результаты согласуются с экспериментально установленным фактом стабильности атомов. Однако эта картина *не согласуется* с электромагнитной теорией — одной из основ классической физики, — согласно которой электрический заряд, испытывающий



ускорение, излучает энергию в виде электромагнитных волн. Мощность излучения энергии зарядом  $e$ , испытывающим ускорение  $a$ , равна

$$P = e^2 a^2 / 6\pi\epsilon_0 c^3. \quad (5.26)$$

Это выражение можно переписать в более удобном виде:

$$P = (2/3) \cdot (e^2 a^2 / 4\pi\epsilon_0 c^3).$$

Здесь ускорением электрона является центростремительное ускорение  $v^2/r$ ; поэтому, подставляя  $v$  из (5.24), получим  $a = v^2/r = e^2 / 4\pi\epsilon_0 m r^2$  и

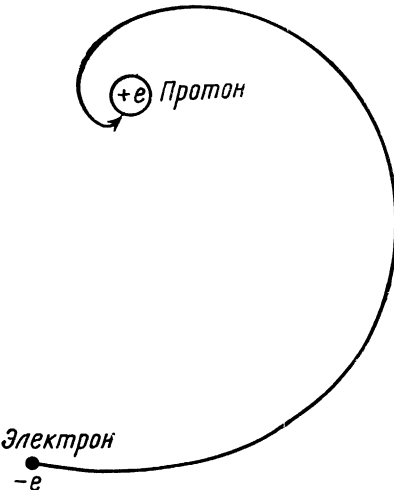
$$P = (2/3) \cdot e^6 / (4\pi\epsilon_0)^3 c^3 m^2 r^4.$$

Для атома водорода  $r = 5,3 \cdot 10^{-11}$  м. Тогда

$$P = (2/3)(9 \cdot 10^9 \text{ н.м}^2/\text{к}^2)^3 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ к})^6 / (3 \cdot 10^8 \text{ м/сек})^3 \times \\ \times (9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг})^2 (5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м})^4 = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ Дж/сек} = 2,9 \cdot 10^{10} \text{ эв/сек}.$$

Это чрезвычайно большая скорость потери энергии для такой системы. А это ведь только начальная скорость. По мере потери энергии электронном значении  $E$ , оставаясь отрицательным, возрастает по абсолютной величине. Но согласно формуле (5.25) при этом происходит уменьшение  $r$ , а так как  $P$  пропорциональна  $1/r^4$ , то электрон начинает все быстрее и быстрее излучать энергию при движении по спирали по направлению к ядру (рис. 5.12). Всего  $10^{-16}$  сек потребовалось бы «стабильному» атому водорода для «схлопывания».

Рис. 5.12. С классической точки зрения, электрон, двигаясь по спирали, должен быстро попасть в ядро, поскольку он излучает энергию при движении с ускорением.



При всевозможных непосредственных проверках предсказаний электромагнитной теории она всегда подтверждалась экспериментально, однако атомы не «схлопываются». Это противоречие может означать только одно: законы физики, которые справедливы в макроскопическом мире, уже не имеют силы в микроскопическом мире атома.

Неудача попытки проанализировать строение атома с помощью классической физики заключается в том, что при этом использовались понятия «чистых» частиц и «чистых» волн. Как мы узнали из двух предыдущих глав, частицы и волны име-

ют много общего, но из-за малой величины постоянной Планка корпускулярно-волновой дуализм не играет заметной роли в макроскопическом мире.

По мере уменьшения масштаба рассматриваемых явлений классическая физика становится все более несостоятельной и при изучении атома необходимо обязательно учитывать волновые свойства частиц и корпускулярные свойства волн.

В следующей главе мы увидим, как в боровской модели атома, объединяющей классические и современные идеи, последовательно реализуется именно такой подход к рассматриваемому вопросу. Когда же мы рассмотрим атом с точки зрения квантовой механики, которая не является компромиссом с нашими представлениями, почерпнутыми из повседневной жизни, мы получим действительно последовательную теорию атома.

Теперь возникает интересный вопрос. При выводе формулы рассеяния Резерфорда мы пользовались теми же законами физики, которые оказались совершенно несостоятельными при рассмотрении стабильности атома. Не может ли оказаться, что эта формула неправильна и что в действительности атом не похож на модель Резерфорда, согласно которой он состоит из небольшого центрального ядра, окруженного электронами, расположенными на довольно больших расстояниях от него? Это довольно не простой вопрос. Чтобы показать, что классический расчет должен быть хотя бы приблизительно верным, заметим, что дебройлевская длина волны для  $\alpha$ -частицы, имеющей скорость  $2 \cdot 10^7$  м/сек, равна

$$\lambda = h/mv = 5,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/сек} / 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot 2 \cdot 10^7 \text{ м/сек} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ м.}$$

Ближайшее расстояние, на которое  $\alpha$ -частица с такой длиной волны может подойти к ядру золота, равно  $3 \cdot 10^{-14}$  м, что в 6 раз больше дебройлевской длины волны, и поэтому в этом взаимодействии  $\alpha$ -частицу можно рассматривать как классическую частицу. Следовательно, мы были правы, рассматривая атом с точки зрения модели Резерфорда, но динамика атомных электронов — это совершенно иной вопрос, требующий неклассического подхода.

Нам удалось показать, что классическая формула Резерфорда должна быть близка к квантовомеханической формуле, описывающей этот же процесс. В действительности же оказывается, что эти формулы в точности совпадают друг с другом. Если силы, действующие между частицами, зависят от расстояния пропорционально  $r^n$ , то, как правило, сечение рассеяния таких частиц пропорционально  $h^{4+2n}$ . Электростатическая сила между двумя заряженными частицами пропорциональна  $r^{-2}$ , откуда  $h^{4+2n} = h^0 = 1$ , и в этом случае поперечное сечение рассеяния не зависит от постоянной Планка  $h$ . Поскольку независимость от  $h$  является свидетельством справедливости классического рассмотрения процесса, то анализ резерфордовского рассеяния можно с равным успехом проводить как классическим, так и квантовомеханическим способом.

## Задачи

1.  $\alpha$ -Частица с энергией 5 Мэв налетает на ядро золота с прицельным параметром  $2,6 \cdot 10^{-13}$  м. На какой угол она рассеется?

2.  $\alpha$ -Частица с энергией 5 Мэв налетела на ядро золота и испытала рассеяние на угол  $10^\circ$ . Чему был равен ее прицельный параметр?

3. Какая часть пучка  $\alpha$ -частиц с энергией 7,7 Мэв, падающего на золотую фольгу толщиной  $3 \cdot 10^{-7}$  м, испытывает рассеяние на угол  $< 1^\circ$ ?

4. Какая часть пучка  $\alpha$ -частиц с энергией 7,7 Мэв, падающего на золотую фольгу толщиной  $3 \cdot 10^{-7}$  м, испытывает рассеяние на угол  $\geq 90^\circ$ ?

5. Покажите, что при рассеянии  $\alpha$ -частиц фольгой число  $\alpha$ -частиц, испытавших рассеяние в интервале углов от  $60^\circ$  до  $90^\circ$ , вдвое больше, чем число  $\alpha$ -частиц, испытавших рассеяние на угол  $\geq 90^\circ$ .

6. Пучок  $\alpha$ -частиц с энергией 8,3 Мэв падает на алюминиевую фольгу. Оказывается, что формула рассеяния Резерфорда перестает быть справедливой при углах рассеяния  $> 60^\circ$ . Определите радиус ядер алюминия, считая, что радиус  $\alpha$ -частицы равен  $2 \cdot 10^{-15}$  м.

7. Протон с энергией 1 Мэв налетает на ядро золота. Определите минимальное расстояние, на которое протон приблизится к ядру золота.

8. Протон с энергией 8 Мэв налетает на ядро золота. Определите минимальное расстояние, на которое протон приблизится к ядру золота.

9. Формула рассеяния Резерфорда была выведена в нерелятивистском приближении. Покажите справедливость этого приближения путем сравнения массы  $\alpha$ -частицы с энергией 8 Мэв и массы покоящейся  $\alpha$ -частицы.

10. Определите частоту вращения электрона вокруг ядра в классической модели атома водорода. К какой области спектра относятся электромагнитные волны такой частоты?

11. Напряженность электрического поля на расстоянии  $r$  от центра равномерно заряженного шара радиусом  $R$  при  $r < R$  равна  $Qr/4\pi\epsilon_0 R^3$ , где  $Q$  — полный заряд шара. Такой шар соответствует томсоновской модели атома. Покажите, что в таком шаре электрон совершает простые гармонические колебания относительно центра шара, выведите формулу, определяющую частоту этих колебаний. Определите частоту колебаний электрона в атоме водорода и сравните ее с частотами, соответствующими спектральным линиям водорода (см. рис. 6.6).

# Глава 6

## МОДЕЛЬ АТОМА БОРА

Первая теория строения атома водорода, которая успешно объясняла наиболее важные его свойства, была предложена в 1913 г. Нильсом Бором. Для создания модели строения атома Бор использовал квантовые идеи, и его модель, несмотря на серьезные недостатки и последующую замену на более точное и плодотворное квантовомеханическое описание, до сих пор продолжает оставаться для большинства ученых наглядным представлением атома. Наше изложение теории Бора будет несколько отличаться от первоначального изложения, данного Бором, хотя все результаты одни и те же.

### § 6.1. АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

Одним из выдающихся успехов теории Бора явилось объяснение происхождения спектральных линий, поэтому стоит перед изложением самой теории кратко напомнить об атомных спектрах.

Известно, что в излучении нагретых тел с различными интенсивностями представлены все длины волн. В гл. 16 мы узнаем, что наблюдаемые на опыте свойства этого излучения можно объяснить с помощью квантовой теории света, не вникая в подробности самого процесса излучения и не учитывая свойства самого тела. Отсюда следует, что, когда тело нагревается до раскаленного состояния, мы видим результат коллективного поведения большого количества взаимодействующих атомов, а не наблюдаем характерные свойства отдельных атомов различных элементов.

Другой крайний случай — поведение атомов и молекул в разреженном газе, где они находятся в среднем на таких больших расстояниях друг от друга, что взаимодействие между ними может происходить только при случайных столкновениях. Можно ожидать, что в этих условиях испущенное излучение будет характеризовать отдельные атомы и молекулы, что подтверждается экспериментально. Когда атомарный газ или пары, находящиеся при давлении, несколько меньшем атмосферного, достаточно возбуждены (это обычно достигается путем пропускания сквозь них электрического тока), то в спектре их излучения содержатся только определенные дискретные длины волн. Принципиальная схема лабораторной установки для наблюдения таких атомных спектров изображена на рис. 6.1. На рис. 6.2 показаны атомные спектры нескольких

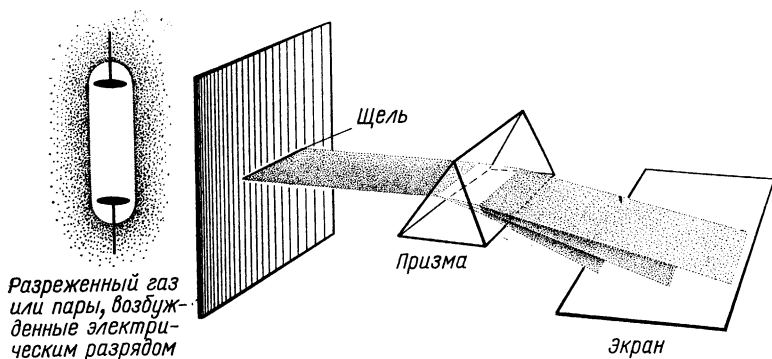


Рис. 6.1. Упрощенная схема спектрометра.

элементов. Такие спектры называются *линейчатыми спектрами испускания*. Каждый элемент обладает собственным линейчатым спектром, который проявляется при возбуждении паров этого элемента. Таким образом, спектроскопия является удобным методом исследования состава неизвестного вещества.

Спектр возбужденного молекулярного газа или пара содержит полосы, состоящие из большого числа близко расположенных отдельных линий (рис. 6.3). Происхождение полос связано с вращательными и колебательными движениями атомов в электрически возбужденных молекулах, объяснение этих спектров мы дадим в одной из следующих глав.

Установлено, что при прохождении белого света через газ в нем поглощаются определенные длины волн, присутствующие в спектре испускания этого газа. Получающийся при этом *линейчатый спектр поглощения* состоит из темных линий, расположенных на белом фоне и

Рис. 6.2. Участки спектров испускания водорода, гелия и ртути.

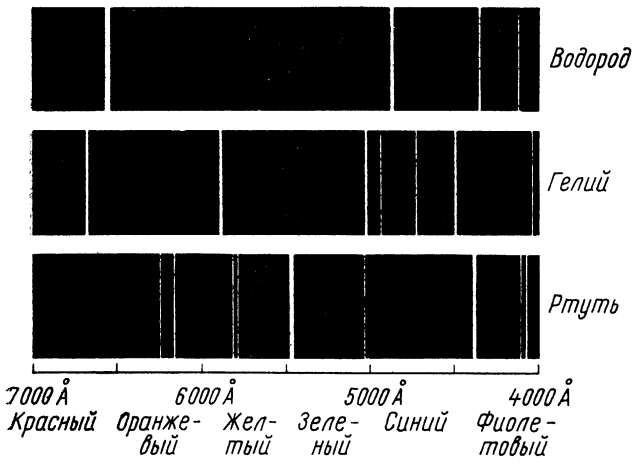




Рис. 6.3. Часть полосатого спектра.

соответствующих поглощенным длинам волн (рис. 6.4). Спектр испускания состоит из светлых линий на темном фоне. Происхождение фраунгоферовых линий в солнечном спектре обусловлено тем, что светящаяся часть Солнца, излучающая почти в полном соответствии с теоретическим расчетом для тела, нагретого до  $5800^\circ \text{K}$ , окружена оболочкой из более холодного газа, который поглощает свет определенных длин волн.

К концу XIX в. было установлено, что длины волн, присутствующие в атомных спектрах, объединяются в определенные группы, называемые *спектральными сериями*. В каждой из таких серий длина волн выражается простой эмпирической формулой, при этом формулы для различных серий, составляющих полный спектр элемента, похожи друг на друга. Первую спектральную серию такого рода обнаружил в 1885 г. Дж. Дж. Бальмер при изучении видимой части спектра водорода. На рис. 6.5 показана *серия Бальмера*. Линия, отвечающая наибольшей длине волны в  $6563 \text{ \AA}$ , обозначена  $H_\alpha$ , следующая линия, отвечающая длине волны в  $4863 \text{ \AA}$ , обозначена  $H_\beta$  и т. д. Установлено, что по мере уменьшения длины волны линии располагаются все ближе друг к другу и становятся все менее интенсивными, а после *границы серии* при  $3646 \text{ \AA}$

Рис. 6.4. Темные линии в спектре поглощения элемента соответствуют определенным светлым линиям в его спектре испускания.

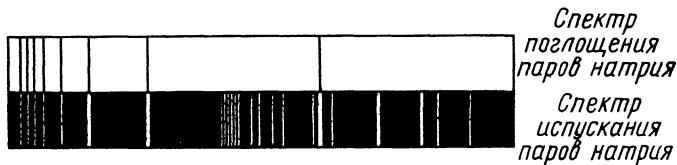
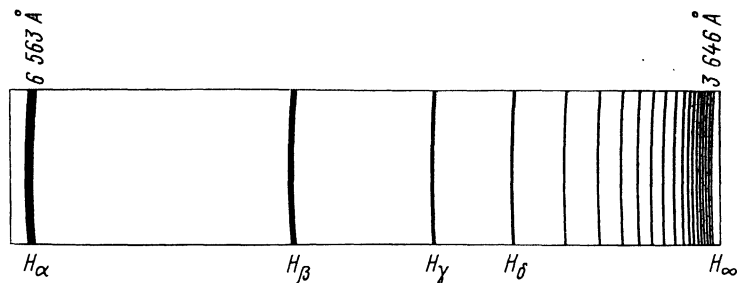


Рис. 6.5. Бальмеровская серия водорода.



уже не наблюдается отдельных линий, а имеется слабо выраженный сплошной спектр. Формула Бальмера, определяющая длины волн этой серии, имеет следующий вид:

$$1/\lambda = R(1/2^2 - 1/n^2), \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (6.1)$$

Величина  $R$ , известная как *постоянная Ридберга*, равна  $R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} = 1,097 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ;  $H_\alpha$ -линия соответствует значению  $n = 3$ ;  $H_\beta$ -линия — значению  $n = 4$  и т. д. Граница серии соответствует значению  $n = \infty$  и отвечает длине волны, равной  $4/R$ , в соответствии с экспериментом.

Серия Бальмера содержит длины волн только видимой части спектра водорода. Спектральные линии водорода в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра объединяются в несколько других серий. В ультрафиолетовой области *серия Лаймана* содержит длины волн, определяемые формулой

$$1/\lambda = R(1/1^2 - 1/n^2), \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (6.2)$$

В инфракрасной области были обнаружены три спектральные серии (*серии Пашена, Брэкетта и Пфунда*). Входящие в их состав линии отвечают длинам волн, определяемым соответственно по следующим формулам:

$$1/\lambda = R(1/3^2 - 1/n^2), \quad n = 4, 5, 6, \dots; \quad (6.3)$$

$$1/\lambda = R(1/4^2 - 1/n^2), \quad n = 5, 6, 7, \dots; \quad (6.4)$$

$$1/\lambda = R(1/5^2 - 1/n^2), \quad n = 6, 7, 8, \dots \quad (6.5)$$

Описанные выше спектральные серии изображены графически на рис. 6.6. Видно, что серия Брэкетта частично перекрывает серии Пашена и Пфунда. В формулах (6.1)—(6.5) величина  $R$  имеет одно и то же значение. Пробным камнем для любой теории строения атома может служить возможность объяснения этих замечательных регулярностей в спектре водорода, а также аналогичных регулярностей в спектрах других более сложных элементов.

## § 6.2. АТОМ БОРА

Из предыдущей главы мы узнали, что наблюдаемая на опыте устойчивость атома водорода противоречит законам классической физики. Электрон в этом атоме должен вращаться вокруг ядра, чтобы не упасть

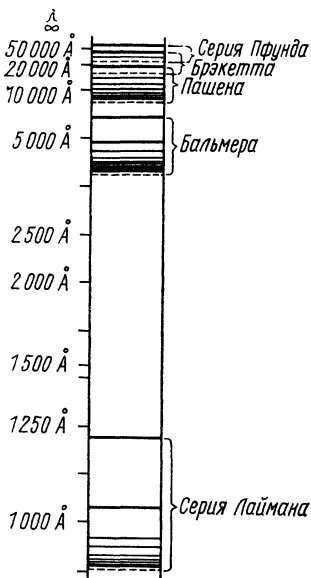


Рис. 6.6. Спектральные серии водорода.

на него, при этом он должен непрерывно излучать электромагнитную энергию. Поскольку такие весьма парадоксальные явления, как фотоэлектрический эффект и дифракция электронов, удалось объяснить с помощью квантовых представлений, уместно спросить, а нельзя ли их применить к атому.

Рассмотрим волновое поведение электрона на орбите вокруг ядра атома водорода. Длина волны де Бройля для электрона равна  $\lambda = h/mv$ , где  $v$  — скорость электрона, определяемая формулой (5.24):  $v = e/\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}$ , откуда

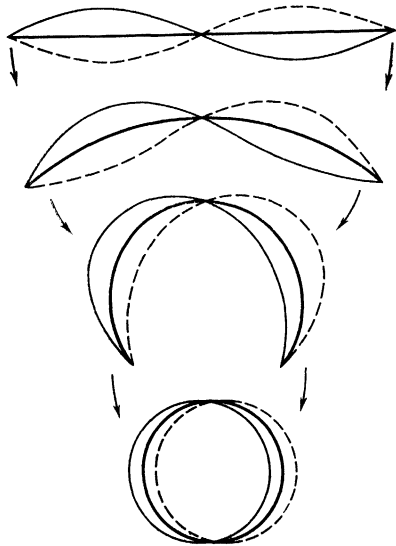
$$\lambda = (h/e)(\sqrt{4\pi\epsilon_0 r/m}). \quad (6.6)$$

Подставляя сюда значение радиуса электронной орбиты  $r$ , равное  $5,3 \cdot 10^{-11}$  м, найдем, что длина волны электрона должна быть равна

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ К}} \sqrt{\frac{4\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}}} = 33 \cdot 10^{-11} \text{ м}.$$

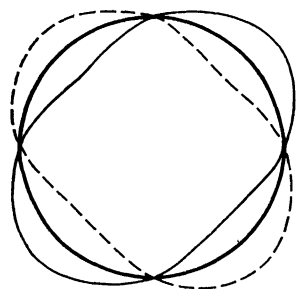
Эта длина волны в точности равна длине окружности, по которой движется электрон  $2\pi r = 33 \cdot 10^{-11}$  м. Орбита электрона в атоме водорода соответствует одной полной электронной волне, замкнутой на себя (рис. 6.7).

Рис. 6.7. Орбита электрона в атоме водорода соответствует полной волне де Бройля для электрона, замкнутой на себя; — путь электрона, — волна де Бройля для электрона.

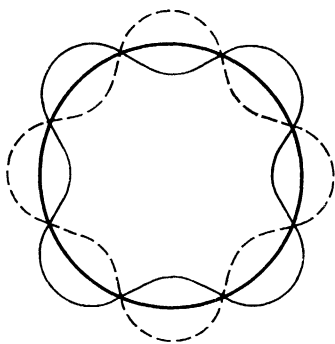


Тот факт, что орбита электрона в атоме водорода соответствует одной длине волны, может служить отправным пунктом для создания теории атома. Если мы рассмотрим колебания проволочной петли (рис. 6.8), то увидим, что каждый раз на длине замкнутого контура, образуемого петлей, укладывается целое число длин волн, при этом каждая волна плавно сопрягается с соседней. Если бы провод был идеально упругим, то эти колебания продолжались бы неопределенно долго. Почему же в проволочной петле могут иметь место только такие колебания? Если бы в проволочной петле укладывалось дробное число длин волн (как показано на рис. 6.9), то при движении волн по петле возникали бы деструктивная интерференция, и колебания быстро бы затухали. Считая, что

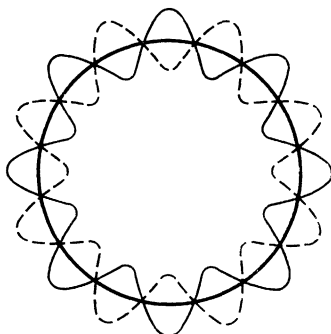




*Длина замкнутого контура  
равна 2 длинам волны*



*Длина замкнутого контура  
равна 4 длинам волны*



*Длина замкнутого контура  
равна 8 длинам волны*

Рис. 6.8. Колебания проволочной петли.

поведение электронных волн в атоме водорода аналогично колебаниям проволочной петли, мы можем предположить, что **электрон вращается вокруг ядра неопределенно долго, не излучая энергии, если на его орбите укладывается целое число длин волн де Бройля.**

Это предположение — решающее в нашем понимании природы атома. В нем соединены воедино корпускулярные и волновые свойства электрона, поскольку длина волны электрона вычислена исходя из величины орбитальной скорости, необходимой для уравнивания электростатического притяжения ядра. Хотя одновременно мы никогда не можем наблюдать эти противоречивые свойства, они неотделимы по своей природе.

Легко записать условие того, что на орбите электрона укладывается целое число длин волн де Бройля. Длина круговой орбиты радиусом  $r$  есть  $2\pi r$ , и условие устойчивости орбиты мы можем записать следующим образом:

$$n\lambda = 2\pi r_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (6.7)$$

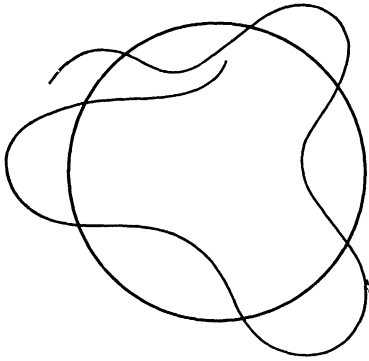


Рис. 6.9. На длине орбиты не может быть дробного числа длин волн, потому что в этом случае будет происходить деструктивная интерференция.

радиусы определяются через  $a_0$  с помощью соотношения  $r_n = n^2 a_0$ , следовательно, расстояния между соседними орбитами постоянно возрастают.

где  $r_n$  — радиус орбиты, на длине которой укладывается  $n$  длин волн. Целое число  $n$  называют *квантовым числом* орбиты. Подставив значение  $\lambda$  длины волны электрона, определяемое формулой (6.6), получим  $(nh/e) (\sqrt{4\pi\epsilon_0 r_n/m}) = 2\pi r_n$ . Таким образом, устойчивыми орбитами электрона являются орбиты, радиусы которых определяются соотношением

$$r_n = n^2 h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.8)$$

Радиус самой внутренней орбиты атома водорода обычно называется *боровским радиусом* и обозначается символом  $a_0$ :

$a_0 = r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,53 \text{ \AA}$ . Другие

### § 6.3. УРОВНИ ЭНЕРГИИ И СПЕКТРЫ

Разным разрешенным орбитам соответствуют разные энергии электронов. Энергия электрона  $E_n$  выражается через радиус орбиты  $r_n$  формулой (5.25):

$$E_n = -e^2 / 8\pi\epsilon_0 r_n.$$

Подставив сюда значение  $r_n$  из (6.8), получим

$$E_n = - (me^4 / 8\epsilon_0^2 h^2) (1/n^2), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.9)$$

Значения энергий, выражаемые формулой (6.9), называются *энергетическими уровнями* атома водорода; они изображены на рис. 6.10. Все эти уровни являются отрицательными. Это означает, что энергия электрона недостаточна для того, чтобы он мог покинуть атом. Самый нижний уровень энергии называется *основным состоянием атома*, а более высокие уровни  $E_2, E_3, E_4, \dots$  — *возбужденными состояниями*. По мере увеличения квантового числа  $n$  соответствующая энергия  $E_n$  стремится к нулю; в пределе при  $n = \infty, E_n = 0$  электрон совсем не связан с ядром и не образует атом. (Положительная энергия системы электрон — ядро означает, что электрон не связан с ядром и квантовые условия не выполняются; такая система уже, конечно, не является атомом.)

Энергия основного состояния  $E_1$  атома водорода является удобной энергетической единицей, которую используют при рассмотрении различных вопросов атомной и молекулярной физики. Эта энергетическая единица называется *ридбергом* ( $Ry$ ), ее численное значение равно  $1Ry = me^4 / 8\epsilon_0^2 h^2 = 2,17 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 13,6 \text{ эв}$ .

Теперь сравним выведенные формулы с результатами опытов. Один из наиболее удивительных экспериментальных результатов — установление наличия у атомов линейчатых спектров поглощения и испускания. Можно ли объяснить происхождение этих спектров исходя из нашей модели атома? Существование определенных дискретных уровней энергии в атоме водорода наводит на мысль о связи с линейчатыми спектрами. Предположим, что при переходе электрона из возбужденного состояния в более низкое энергетическое состояние энергия, теряемая электроном, выделяется в виде одиночного фотона. Согласно нашей модели электроны в атоме могут занимать только определенные характерные уровни энергии. При переходе электрона с одного уровня на другой разность энергии между двумя уровнями выделяется в виде одного фотона, а не как-то постепенно, такое представление хорошо согласуется с нашей моделью. Если квантовое число начального состояния (с более высокой энергией) равно  $n_{\text{нач}}$ , а квантовое число конечного состояния (с более низкой энергией) равно  $n_{\text{кон}}$ , то наше утверждение означает, что

$$E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}} = h\nu, \quad (6.10)$$

где  $\nu$  — частота испущенного фотона.

Начальное и конечное состояния атома водорода, которым соответствуют квантовые числа  $n_{\text{нач}}$  и  $n_{\text{кон}}$ , имеют согласно (6.9) следующие энергии:

$$E_{\text{нач}} = -(me^4/8\varepsilon_0^2\hbar^2)(1/n_{\text{нач}}^2);$$

$$E_{\text{кон}} = -(me^4/8\varepsilon_0^2\hbar^2)(1/n_{\text{кон}}^2),$$

откуда

$$E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}} = (me^4/8\varepsilon_0^2\hbar^2)[(-1/n_{\text{нач}}^2) - (-1/n_{\text{кон}}^2)] =$$

$$= (me^4/8\varepsilon_0^2\hbar^2)(1/n_{\text{нач}}^2 - 1/n_{\text{кон}}^2).$$

Частота фотона, возникающего при этом переходе, равна

$$\nu = (E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}})/h = (me^4/8\varepsilon_0^2\hbar^3)[(1/n_{\text{кон}}^2) - (1/n_{\text{нач}}^2)]. \quad (6.11)$$

Поскольку длина волны фотона  $\lambda = c/\nu$ , получим

$$1/\lambda = \nu/c = (me^4/8\varepsilon_0^2\hbar^3 c)[(1/n_{\text{кон}}^2) - (1/n_{\text{нач}}^2)]. \quad (6.12)$$

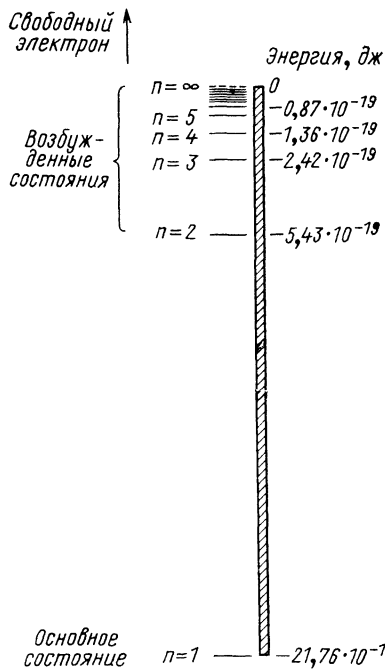


Рис. 6.10. Энергетические уровни атома водорода.

Согласно формуле (6.12) возбужденные атомы водорода должны излучать только определенные длины волн. Кроме того, эти длины волн должны составлять определенные последовательности в зависимости от квантового числа  $n_{\text{кон}}$  конечного энергетического уровня электрона. Так как начальное квантовое число  $n_{\text{нач}}$  должно быть каждый раз больше конечного квантового числа  $n_{\text{кон}}$ , для того, чтобы появлялся избыток энергии, который бы выделялся в виде фотона, расчетные формулы для первых пяти последовательностей длин волн будут иметь вид:

$$n_{\text{кон}} = 1: \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4 \dots; \quad (6.13)$$

$$n_{\text{кон}} = 2: \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5 \dots; \quad (6.14)$$

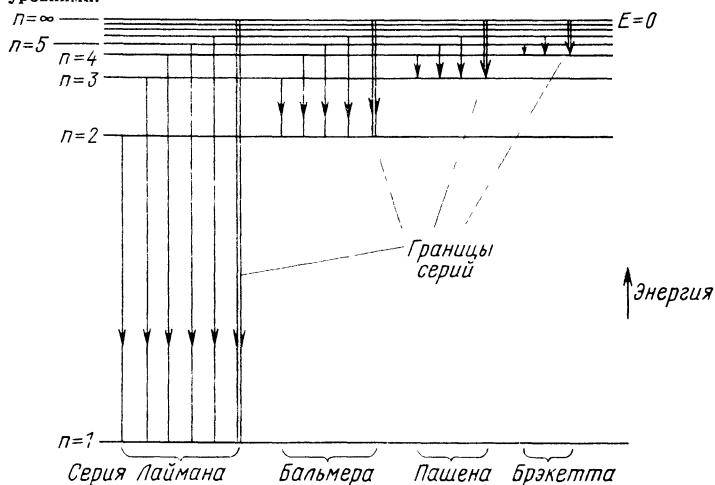
$$n_{\text{кон}} = 3: \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6 \dots; \quad (6.15)$$

$$n_{\text{кон}} = 4: \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7 \dots; \quad (6.16)$$

$$n_{\text{кон}} = 5: \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 6, 7, 8 \dots \quad (6.17)$$

Эти последовательности по виду совпадают с рассмотренными выше спектральными сериями, которые были обнаружены экспериментально. Серия Лаймана (формула 6.2) соответствует  $n_{\text{кон}} = 1$ , серия Бальмера (формула 6.1) соответствует  $n_{\text{кон}} = 2$ , серия Пашена (формула 6.3) соответствует  $n_{\text{кон}} = 3$ , серия Брэккетта (формула 6.4) соответствует  $n_{\text{кон}} = 4$  и серия Пфунда (формула 6.5) соответствует  $n_{\text{кон}} = 5$ .

Рис. 6.11. Спектральные линии возникают при переходах между энергетическими уровнями.



Однако мы пока не можем считать доказанным наше утверждение, что линейчатый спектр водорода возникает при переходах электрона с высоких энергетических уровней на низкие.

Наш последний шаг — сравнение постоянного члена в формулах (6.13) — (6.17) с постоянной Ридберга  $R$  из эмпирических формул (6.1) — (6.5). Значение этого постоянного члена равно

$$\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 ch^3} = \frac{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \times (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ К})^4}{8 \cdot (8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м})^2 \times 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек} \times (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/сек})^3} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1},$$

что в точности совпадает с  $R$ ! Таким образом, эта теория атома водорода, которая была в основном создана Бором в 1913 г., количественно и качественно согласуется с опытом. На рис. 6.11 схематически изображена связь спектральных линий с уровнями энергии атома.

#### § 6.4. ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ

Существуют два основных способа возбуждения атома, приводящие к переходу атома из основного состояния на один из энергетических уровней, в результате чего атом становится способным излучать. Один из таких способов — столкновение атома с другой частицей, при котором атом поглощает часть их общей кинетической энергии. При таком возбуждении атом возвращается в основное состояние в среднем за время около  $10^{-8}$  сек, испуская один или несколько фотонов. Для создания электрического разряда в разреженном газе на него накладываются электрическое поле, которое ускоряет электроны и атомарные ионы, сообщая им кинетическую энергию, достаточную для возбуждения атомов, с которыми сталкиваются эти электроны и ионы.

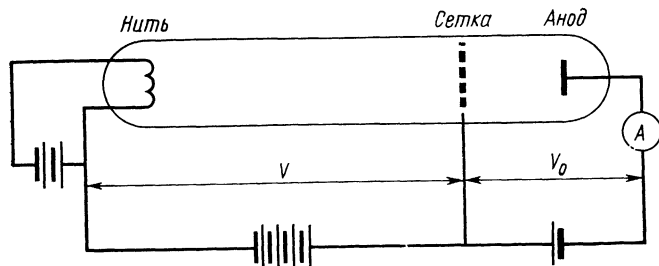
Другой способ возбуждения атома — поглощение атомом фотона света, энергия которого в точности равна энергии перехода на более высокий энергетический уровень. Например, при переходе атома водорода из состояния с  $n = 2$  в состояние с  $n = 1$  испускается фотон с длиной волны  $1217 \text{ \AA}$ . Поэтому если атом водорода, находящийся в состоянии с  $n = 1$ , поглотит фотон с длиной волны  $1217 \text{ \AA}$ , то он перейдет в состояние с  $n = 2$ . Этот процесс объясняет происхождение спектра поглощения. При прохождении через газообразный водород белого света, содержащего все длины волн, в газе поглощаются только те фотоны, длины волн которых соответствуют переходам между энергетическими уровнями. Возникающие при этом возбужденные атомы водорода почти сразу же излучают энергию возбуждения, но испускаемые фотоны вылетают в произвольных направлениях и только небольшая часть из них вылетает в направлении первичного пучка белого света. Поэтому темные линии в спектрах поглощения никогда не являются абсолютно черными, а только кажутся такими по сравнению со светлым фоном. Таким

образом, можно ожидать, что спектр поглощения любого элемента является таким же, как и его спектр испускания, что и наблюдается на опыте.

### § 6.5. ОПЫТ ФРАНКА — ГЕРЦА

Изучение атомных спектров — не единственный способ доказательства существования дискретных уровней энергии в атомах. Начиная с 1914 г. Франк и Герц провели ряд опытов, в которых использовался первый способ возбуждения атомов, описанный в предыдущем параграфе. В этих опытах они наглядно продемонстрировали действительное существование атомных уровней энергии, а также показали, что это те же самые уровни, которые проявляются при наблюдении линейчатых спектров. С помощью установки, изображенной на рис. 6.12, Франк и Герц бомбардировали пары различных элементов электронами известной энергии. Между сеткой и собирающим анодом поддерживалась небольшая разность потенциалов  $V_0$ , при этом ток  $i$  через гальванометр создавался только теми электронами, энергия которых была больше определенного минимального значения. По мере роста ускоряющего потенциала  $V$  увеличивалось число электронов, достигающих анода, и возрастал ток  $i$  (рис. 6.13). Если при столкновении электрона с одним из атомов элемента, находящегося в паробразном состоянии, кинетическая энергия электрона сохраняется, то после столкновения электрон просто меняет свое начальное направление. Так как атом намного тяжелее электрона, то при столкновении кинетическая энергия электрона практически не изменяется. Однако как только энергия электрона достигнет некоторой критической величины, анодный ток резко уменьшается. Этот эффект можно объяснить тем, что при столкновении с атомом электрон отдает часть или всю свою кинетическую энергию атому, в результате чего атом возбуждается и переходит из основного состояния в одно из возбужденных энергетических состояний. Такое столкновение называется *неупругим* в противоположность *упругому* столкновению, при котором кинетическая энергия сохраняется. Критическая энергия электрона соответствует энергии возбуждения атома. При дальнейшем росте ускоряющего потенциала  $V$  анодный ток снова увеличивается, так как теперь электроны, испытавшие неупругие столкновения, имеют энер-

Рис. 6.12. Прибор для опыта Франка — Герца.



гию, достаточную для того, чтобы достичь анода. Далее наблюдается следующее резкое уменьшение анодного тока  $i$ , которое можно связать с возбуждением более высокого энергетического уровня. Таким образом, получается последовательность критических потенциалов (см. рис. 6.13). (Конечно, самые высокие потенциалы проявляются в результате нескольких неупругих столкновений и являются суммами более низких потенциалов.)

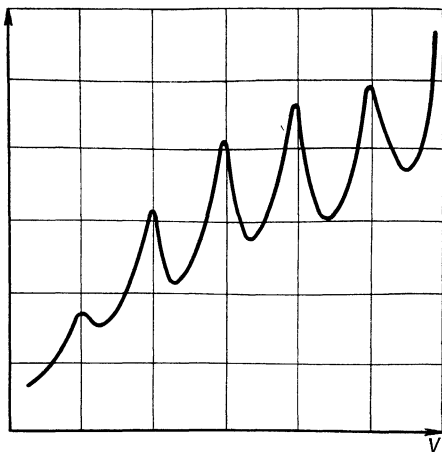


Рис. 6.13. Результаты опыта Франка — Герца, демонстрирующие существование критических потенциалов.

Чтобы убедиться в том, что критические потенциалы связаны с уровнями в атомах, Франк и Герц наблюдали спектры испускания паров при бомбардировке их электронами. В случае паров ртути они обнаружили, например, что для возбуждения спектральной линии ртути, отвечающей длине волны  $2536 \text{ \AA}$ , необходимы электроны с минимальной энергией, равной  $4,9 \text{ эв}$ , а фотон света длиной волны  $2536 \text{ \AA}$  имеет энергию, в точности равную  $4,9 \text{ эв}$ . Опыты Франка — Герца были выполнены вскоре после того, как Бор создал свою теорию атома водорода, и явились независимым подтверждением его основных идей.

## § 6.6. ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ

Законы квантовой физики, действующие в области микромира, не поддающегося контролю со стороны наших органов чувств, сильно отличаются от законов классической физики, однако эти законы должны приводить к тем же результатам, что и законы классической физики, в тех областях, где справедливость последних подтверждается экспериментально. Мы уже видели, что это фундаментальное условие выполняется в случае теории относительности, квантовой теории излучения и волновой теории вещества. Теперь мы покажем, что это условие выполняется также и в случае боровской теории атома.

Согласно электромагнитной теории электрон, движущийся по круговой орбите, излучает электромагнитные волны с частотой, равной частоте своего обращения или кратной этой частоте. Из формулы (5.24) скорость электрона в атоме водорода равна  $v = e/\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}$ , где  $r$  — радиус электронной орбиты. Следовательно, частота обращения  $f$  электрона равна:

$$f = \text{Скорость электрона} / \text{Длина орбиты} = v/2\pi r = e/2\pi \sqrt{4\pi\epsilon_0 m r^3}.$$

Радиус  $r_n$  устойчивой орбиты, выраженный через квантовое число  $n$ , по

формуле (6.8) равен  $r_n = n^2 h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2$ , откуда частота обращения есть

$$f = (m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^3) \cdot (2/n^3). \quad (6.18)$$

В каких случаях атом Бора должен подчиняться классическим законам? Квантовые эффекты были бы совершенно несущественны, если бы орбита электрона была настолько велика, что ее можно было бы измерить непосредственно. Таким условиям отвечает, например, орбита диаметром в 1 см; квантовое число такой орбиты близко к 10 000, и хотя в действительности таких непомерно больших атомов водорода нет, поскольку их энергии отличались бы от энергии ионизации на бесконечно малую величину, их существование теоретически возможно. Что же должен излучать такой атом согласно теории Бора? В соответствии с формулой (6.11) атом водорода при переходе с  $n_{\text{нач}}$  энергетического уровня на  $n_{\text{кон}}$  энергетический уровень испускает фотон с частотой, равной

$$\nu = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_{\text{кон}}^2} - \frac{1}{n_{\text{нач}}^2} \right).$$

Пусть начальное квантовое число равно  $n$ , а конечное  $n - p$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Подставив эти значения, получим

$$\nu = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left[ \frac{1}{(n-p)^2} - \frac{1}{n^2} \right] = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left[ \frac{2np - p^2}{n^2 (n-p)^2} \right].$$

Далее, если считать, что  $n_{\text{нач}}$  и  $n_{\text{кон}}$  имеют очень большие значения, то  $n$  значительно больше  $p$  и

$$2np - p^2 \approx 2np, \quad \text{а} \quad (n-p)^2 \approx n^2,$$

откуда

$$\nu = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \cdot \left( \frac{2p}{n^3} \right). \quad (6.19)$$

При  $p = 1$  частота излучения  $\nu$  в точности равна частоте обращения  $f$  орбитального электрона, определяемой формулой (6.18). Излучение с частотами, кратными этой частоте, имеет место при  $p = 2, 3, 4, \dots$  Таким образом, в случае атома водорода при переходе к очень большим квантовым числам квантовое и классическое рассмотрения приводят к одинаковым результатам. Частота излучения, которая получается с помощью формулы (6.18) при  $n=2$ , отличается почти на 300% от частоты, получаемой по формуле (6.11), в то время как при  $n = 10\,000$  эта разница составляет всего 0,01%. Требование, заключающееся в том, что при переходе к большим квантовым числам квантовая физика должна давать те же результаты, что и классическая, было названо Бором *принципом соответствия*. Этот принцип сыграл важную роль в развитии квантовой теории вещества.



## § 6.7. ДВИЖЕНИЕ ЯДРА И ПРИВЕДЕННАЯ МАССА

При изложении теории атома водорода мы предполагали, что его ядро (одиночный протон) остается неподвижным, в то время как орбитальный электрон вращается вокруг ядра. Это довольно разумное предположение: масса протона в 1836 раз больше массы электрона, а электростатическая сила, с которой они действуют друг на друга, имеет одну и ту же величину и равна

$$F_{эл} = (1/4\pi\epsilon_0) \cdot (e^2/r^2).$$

Тем не менее было бы интересно точно установить, какое влияние на свойства атома водорода оказывает движение ядра. Выразим различными способами условие, заключающееся в том, что на длине стабильной орбиты атома должно укладываться целое число дебройлевских длин волн электрона. Это условие имеет вид  $n\lambda = 2\pi r$ , а поскольку дебройлевская длина волны  $\lambda = h/mv$ , можно переписать это условие в следующей форме:

$$mvr = nh/2\pi = n\hbar. \quad (6.20)$$

Величину  $mvr$  назовем *моментом количества движения* орбитального электрона. Теперь мы можем дать другую формулировку первого постулата Бора: момент количества движения атома водорода должен равняться целому числу, кратному  $\hbar$ . В действительности квантование момента количества движения в единицах  $\hbar$  было отправным моментом в основополагающей работе Бора, гипотеза же, связанная с волнами де Бройля, в ней совсем не использовалась. [В гл. 9 мы увидим, что правило квантования, выражаемое формулой (6.20), справедливо только для проекции момента количества движения системы на выделенное направление. Сама же величина момента количества движения квантуется несколько иным образом.] Правило квантования (6.20) можно выразить через угловую скорость электрона:

$$m\omega r^2 = n\hbar, \quad (6.21)$$

так как  $\omega = v/r$ .

Если масса ядра  $M$  не бесконечно большая, можно считать, что ядро и орбитальный электрон вращаются вокруг общего *центра масс*. Центром масс тела является точка его равновесия. Если считать, что ядро и электрон в атоме водорода как бы находятся на концах невесомого стержня длиной  $r$ , образуя гантель (рис. 6.14), то центр масс такой гантели будет находиться на расстоянии  $r_я$  от ядра и  $r_э$  от электрона. Его положение можно найти из условия

$$mr_э = Mr_я, \quad (6.22)$$

где

$$r = r_э + r_я. \quad (6.23)$$

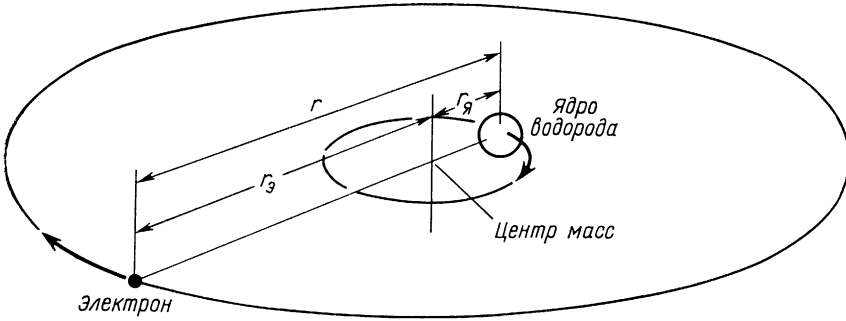


Рис. 6.14. Электрон и ядро вращаются в атоме водорода вокруг общего центра масс.

Полный момент количества движения атома водорода равен сумме моментов количества движения электрона и ядра, т. е.

$$m\omega r_{\text{э}}^2 + M\omega r_{\text{я}}^2.$$

Угловая скорость  $\omega$  обеих частиц одинакова. Согласно первому постулату Бора полный момент количества движения атома равен целому числу, кратному  $\hbar$ , откуда

$$m\omega r_{\text{э}}^2 + M\omega r_{\text{я}}^2 = n\hbar. \quad (6.24)$$

Из формул (6.22) и (6.23) имеем

$$r_{\text{э}} = rM/(M + m); \quad (6.25)$$

$$r_{\text{я}} = rm/(M + m); \quad (6.26)$$

и соотношение (6.24) принимает вид

$$\omega^2 mM/(M + m) = n\hbar. \quad (6.27)$$

Условие равновесия сил (5.23) также необходимо записать в более общем виде с учетом движения ядра. Теперь оно будет иметь следующий вид:

$$m\omega^2 r_{\text{э}} = (1/4\pi\epsilon_0) \cdot e^2/r^2, \quad (6.28)$$

поскольку центростремительная сила, действующая на электрон, зависит от радиуса его орбиты  $r_{\text{э}}$ , а электростатическая сила зависит только от расстояния  $r$  между электроном и ядром. Подставив вместо  $r_{\text{э}}$  его значение из (6.25), получим

$$[mM/(m + M)]\omega^2 r = (1/4\pi\epsilon_0) \cdot e^2/r^2. \quad (6.29)$$

Введем величину  $m'$ , равную

$$m' = mM/(m + M), \quad (6.30)$$

тогда соотношения (6.27) и (6.29) примут соответственно следующий вид:

$$m' \omega r^2 = n \hbar \quad (6.31)$$

и

$$m' \omega^2 r = (1/4\pi\epsilon_0) \cdot e^2/r^2. \quad (6.32)$$

Исходя из формул (6.31) и (6.32), мы можем получить выражение для энергетических уровней атома водорода. При этом получается

$$E_n = - (m' e^4 / 8 \epsilon_0^2 \hbar^2) \cdot (1/n^2), \quad (6.33)$$

что в точности совпадает с выражением (6.9), за исключением того, что масса электрона  $m$  здесь заменена на  $m'$ . Величина  $m'$  называется *приведенной массой* электрона и она немного меньше  $m$ . Из-за движения ядра все уровни энергии в атоме водорода изменяются соответственно отношению

$$m'/m = M/(M + m) = 1836/1837 = 0,99945,$$

т. е. увеличиваются на 0,055%, поскольку значения  $E_n$ , уменьшаясь по абсолютной величине, становятся менее отрицательными. При использовании формулы (6.33) исчезает небольшое, но вполне определенное расхождение между длинами волн различных спектральных линий водорода, предсказываемыми формулой (6.9), и длинами волн, получающимися на опыте. Значение постоянной Ридберга  $R$  без учета движения ядра равно  $1,0973731 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ , при учете движения ядра —  $1,0967758 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ .

Понятие приведенной массы сыграло важную роль в открытии *дейтерия* — изотопа водорода, масса атома которого почти вдвое больше массы атома обычного водорода из-за присутствия в ядре дейтерия наряду с протоном нейтрона. Из-за большей массы ядра все спектральные линии дейтерия немного сдвинуты в область более коротких длин волн по сравнению с положением спектральных линий обычного водорода.

Например, линии  $H_\alpha$  дейтерия соответствует длина волны  $6561 \text{ \AA}$ , а линии  $H_\alpha$  водорода —  $6563 \text{ \AA}$ : небольшая, но вполне определенная разница, достаточная для идентификации дейтерия.

## § 6.8. ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ АТОМЫ

Теорию Бора можно применять к ионам, содержащим по одному электрону, с таким же успехом, как и к атомам водорода. Например, ионы  $\text{He}^+$  (однократно ионизованный атом гелия),  $\text{Li}^{++}$  (двукратно ионизованный атом лития) и т. д. ведут себя так же, как и атомы водорода, различие заключается лишь в большем заряде ядра и большей массе последних, их называют *водородоподобными атомами*. Мы уже видели, что массу ядра можно учесть путем подстановки приведенной массы  $m'$  вместо массы электрона  $m$ . Заряд ядра водородоподобного

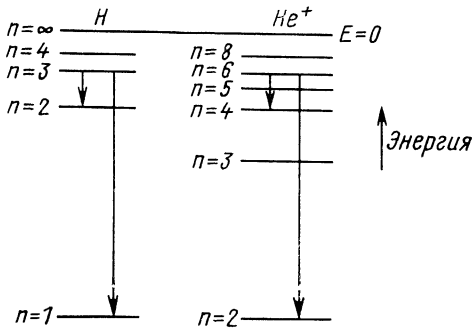


Рис. 6.15. Энергетические уровни водорода и однократно ионизованного гелия.

рис. 6.15 изображены уровни энергии  $\text{He}^+$  и  $\text{H}$ , а также показаны некоторые возможные переходы в каждом из них. Видно, что некоторые спектральные линии  $\text{He}^+$  должны быть довольно близки к линиям  $\text{H}$ . Так как общая формула для спектральных линий водородоподобного атома с атомным номером  $Z$  имеет вид

$$1/\lambda = (m'Z^2e^4/8\epsilon_0^2ch^3)(1/n_{\text{кон}}^2 - 1/n_{\text{нач}}^2), \quad (6.36)$$

то переход  $\text{He}^+$  из состояния с  $n = 4$  в состояние с  $n = 2$  сопровождается испусканием фотона с длиной волны почти такой же, что и длина волны фотона, испускаемого атомом  $\text{H}$  при переходе из состояния с  $n = 2$  в состояние с  $n = 1$ . Небольшая разница между длинами волн возникает из-за различия масс ядер  $\text{He}^+$  и  $\text{H}$ , проявляющегося в величинах приведенных масс  $m'$ .

## Задачи

1. Определите наибольшую длину волны в серии Пашена.
2. Найдите длину волны, соответствующую спектральной линии, появляющейся в водороде при переходе из состояния с  $n = 6$  в состояние с  $n = 3$ .
3. Найдите длину волны фотона, который испускается при переходе атома водорода из состояния с  $n = 10$  в основное состояние.
4. Сколько энергии необходимо для того, чтобы вырвать из атома водорода электрон, находящийся в состоянии с  $n = 2$ ?
5. Водород облучается пучком электронов. Через какую разность потенциалов должны пройти электроны для того, чтобы можно было наблюдать первую линию серии Бальмера?
6.  $\mu^-$ -Мезон ( $m = 207 m_e$ ) может быть захвачен протоном с образованием мезоатома. Определите радиус первой боровской орбиты такого атома.
7.  $\mu^-$ -Мезон находится в состоянии с  $n = 2$  в атоме титана. Определите энергию, которая излучается при переходе этого мезоатома в основное состояние.
8. Определите скорость отдачи, которую приобретает атом водорода, после испускания фотона в результате перехода из состояния с  $n = 4$  в состояние с  $n = 1$ .
9. Сколько оборотов совершит электрон, находящийся в состоянии с  $n = 2$  в атоме водорода, до перехода в состояние с  $n = 1$ ? (Среднее время жизни возбужденного состояния около  $10^{-8}$  сек.)

10. Среднее время жизни возбужденного состояния атома около  $10^{-8}$  сек. Определите ширину спектральной линии, связанной с распадом этого состояния, если ей соответствует длина волны 4000 Å.

11. При какой температуре средняя кинетическая энергия молекул газообразного водорода будет равна энергии связи атома водорода.

12. Электрон присоединяется к голому ядру гелия и образует ион  $\text{He}^+$ . Определите длину волны фотона, который испускается при этом, считая, что кинетическая энергия электрона до присоединения к ядру была равна 0.

13. Возбуждается смесь обычного водорода и трития (изотопа водорода, ядро которого примерно в три раза тяжелее обычного водорода) и наблюдается спектр. На сколько будут отличаться длины волн, соответствующие  $\text{H}_\alpha$ -линиям этих двух изотопов водорода?

14. Атом позитрония представляет собой систему, состоящую из позитрона (положительного электрона) и электрона.

а) Сравните длину волны фотона, испускаемого при переходе позитрония из состояния с  $n = 3$  в состояние с  $n = 2$ , с длиной волны, соответствующей  $\text{H}_\alpha$ -линии.

б) Сравните энергию ионизации позитрония с энергией ионизации водорода.

15. Используя принцип неопределенности, определите радиус  $r_1$  основного состояния атома водорода следующим образом. Вначале выразите кинетическую энергию электрона через импульс, который он должен иметь, если он заключен в область линейным размером  $r_1$ . Сложите эту кинетическую энергию с электростатической потенциальной энергией электрона, находящегося на расстоянии  $r_1$  от протона, затем продифференцируйте по  $r_1$  выражение для полной энергии электрона  $E$ , чтобы найти значение  $r_1$ , для которого энергия  $E$  минимальна. Сравните полученный результат с тем, что получается по формуле (6.8) при  $n = 1$ .

# Глава 7

## УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Рассмотренная в предыдущей главе боровская теория атома довольно убедительно объясняет ряд экспериментальных данных, но ее возможности весьма ограничены. Несмотря на то что теория Бора правильно предсказывает спектральные серии водорода, его изотопов и водородоподобных атомов, она не может объяснить спектры сложных атомов, имеющих более одного электрона, не может ответить на вопрос, почему одни спектральные линии более интенсивны, чем другие (т. е. почему некоторые переходы между энергетическими уровнями происходят с большей вероятностью, чем другие); она не может также объяснить, почему многие спектральные линии в действительности состоят из нескольких отдельных линий, незначительно отличающихся друг от друга по длине волны. И, пожалуй, самый главный недостаток этой теории в том, что она не способна объяснить, как отдельные атомы взаимодействуют друг с другом, образуя макроскопические объемы вещества с присущими им физическими и химическими свойствами,— на этот вопрос должна отвечать действительно последовательная теория атома. Теория Бора была одним из тех узловых моментов, которые преобразуют научное мышление, и недостатки этой теории перечислены не для того, чтобы как-то принизить ее значение, а чтобы подчеркнуть, что к атомным явлениям требуется более общий подход. И такой подход был развит в 1925—1926 гг. Эрвином Шредингером, Вернером Гейзенбергом и другими при создании *квантовой механики*. В начале 30-х годов с помощью квантовой механики удалось решить большой круг задач, связанных с физикой ядер, атомов, молекул и с физикой твердого тела, задач, которые не удавалось решить другими способами. Кроме того, квантовая механика обладала очень важным достоинством — позволяла делать весьма точные предсказания.

### § 7.1. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Основное различие между ньютоновской механикой и квантовой механикой заключается именно в том, что они описывают. Ньютоновская механика имеет дело с движением частицы под действием приложенных сил, и она считает само собой разумеющимся, что величины, характеризующие положение частицы, ее массу, скорость и ускорение, поддаются измерению. Это допущение, конечно, вполне соответствует

нашему повседневному опыту, и ньютоновская механика правильно описывает поведение движущихся тел, а предсказываемые ею значения наблюдаемых величин согласуются с результатами измерения этих величин.

Квантовая механика также дает нам соотношения между наблюдаемыми величинами, но из-за принципа неопределенности, действующего в мире атомов, здесь меняется смысл понятия «наблюдаемая величина». Согласно принципу неопределенности нельзя одновременно точно измерить положение и импульс частицы, в то время как согласно ньютоновской механике эти величины в любое мгновение имеют вполне определенные, поддающиеся измерению значения. Величинами, с которыми имеет дело квантовая механика, являются *вероятности*. Например, вместо того чтобы утверждать, что радиус электронной орбиты, соответствующей основному состоянию атома водорода, всегда точно равен  $5,3 \cdot 10^{-11}$  м, квантовая механика говорит, что это *наиболее вероятный* радиус. Если мы проведем соответствующие измерения, то в большинстве из них получим разные значения, больше или меньше указанной выше величины, но наиболее вероятным среди них окажется значение, равное  $5,3 \cdot 10^{-11}$  м.

На первый взгляд может показаться, что квантовая механика является «бледной тенью» ньютоновской механики, но при более внимательном рассмотрении обнаруживается поразительный факт: *ньютоновская механика — всего лишь приближенное изложение квантовой механики*. Определенность, присущая ньютоновской механике, иллюзорна: согласие ее предсказаний с экспериментом объясняется тем, что макроскопические тела состоят из такого большого количества атомов, что отклонение их поведения от среднего незаметно. Вместо двух систем физических законов (одной — для макроскопического, другой — для микроскопического мира) следует пользоваться только одной системой, а лучшей из них в настоящее время является квантовая механика.

## § 7.2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ

В гл. 4 уже было сказано, что величиной, с которой оперирует квантовая механика, является волновая функция  $\Psi$  частицы. В то время как сама волновая функция  $\Psi$  не имеет физического смысла, квадрат ее абсолютной величины  $|\Psi|^2$  (или  $\Psi^*\Psi$ , если  $\Psi$  — комплексна), вычисленный для определенного момента времени и определенной точки пространства, пропорционален вероятности обнаружить частицу в этой точке в указанное время. Задачей квантовой механики является нахождение волновой функции  $\Psi$  частицы, свободное движение которой ограничено действием внешних сил. Прежде чем мы рассмотрим нахождение волновой функции, выясним некоторые условия, которым она должна удовлетворять. Во-первых, поскольку значение  $|\Psi|^2$ , вычисленное в некоторой точке, пропорционально вероятности  $P$  обнаружения частицы, описываемой функцией  $\Psi$ , в этой точке, то интеграл от  $|\Psi|^2$  по всему пространству должен быть конечным, так как в любом случае частица

где-то должна быть. Если  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dV = 0$ , то частицы не существует, если интеграл равен  $\infty$ , то частица одновременно находится всюду. По определению значение  $|\Psi|^2$  не может быть отрицательным или комплексным, таким образом, если  $\Psi$  соответствует реально существующему объекту, то остается единственная возможность — интеграл должен иметь конечное значение.

Обычно удобнее считать, что значение  $|\Psi|^2$  в точности равно вероятности  $P$  обнаружения частицы, описываемой функцией  $\Psi$ , а не просто пропорционально  $P$ . Если значение  $|\Psi|^2$  равно  $P$ , то должно быть справедливо соотношение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dV = 1, \quad (7.1)$$

поскольку

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P dV = 1.$$

Это равносильно утверждению, что частица всегда где-то находится, записанному в математической форме. Волновую функцию, для которой выполняется соотношение (7.1), называют *нормированной*. Любую волновую функцию можно пронормировать, умножив на соответствующую константу (в гл. 8 мы увидим, как это делается).

Функция  $\Psi$  должна быть не только нормируемой, но и однозначной, поскольку  $P$  может иметь только одно значение в каждой точке пространства в определенный момент времени. Следующим условием, которому должны удовлетворять как сама функция  $\Psi$ , так и ее частные производные  $\partial\Psi/\partial x$ ,  $\partial\Psi/\partial y$ ,  $\partial\Psi/\partial z$ , является их непрерывность во всех точках пространства.

*Уравнение Шредингера* является волновым уравнением относительно переменной  $\Psi$ , оно является таким же фундаментальным уравнением квантовой механики, как и второе уравнение движения в ньютоновской механике. Прежде чем перейти к уравнению Шредингера, рассмотрим вывод и решение более простого волнового уравнения, описывающего распространение волны вдоль натянутой струны.

### § 7.3. ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ

Рассмотрим струну, натянутую вдоль оси  $x$  и колеблющуюся в плоскости  $xy$ . Пусть сила натяжения струны  $T$ , а вес единицы длины струны  $\mu$ . Для вывода дифференциального уравнения, описывающего распространение волн в такой струне, применим второй закон движения ( $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ ) к небольшому сегменту  $\Delta l$  струны, изображенному на рис. 7.1. Будем рассматривать только небольшие перемещения струны,



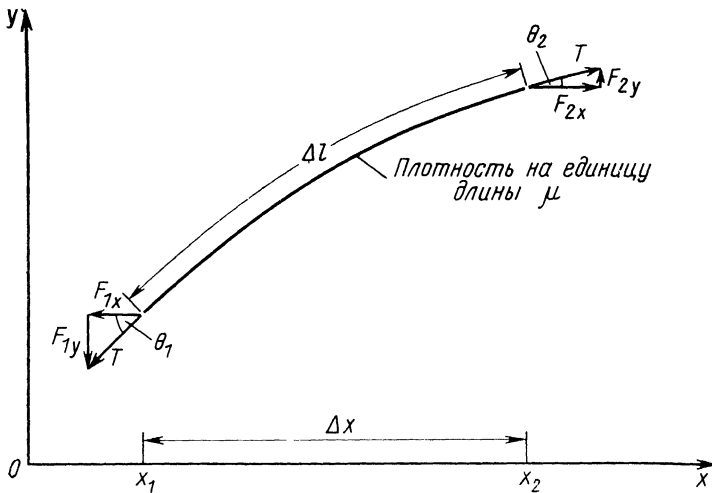


Рис. 7.1. Участок натянутой нити, смещенный из нормального положения вдоль оси  $x$  после прохождения волны. Размеры смещения сильно увеличены.

которые не сопровождаются резким изменением ее формы. При таких смещениях справедливы следующие приближения:

1. В любом месте струны натяжение имеет одну и ту же величину.
2. Углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  достаточно малы, так что

$$\cos \theta_1 \approx \cos \theta_2 \approx 1; \quad (7.2)$$

$$\sin \theta_1 \approx \text{tg } \theta_1; \quad (7.3)$$

$$\sin \theta_2 \approx \text{tg } \theta_2. \quad (7.4)$$

3. Длина  $\Delta l$  сегмента, испытавшего смещение, весьма близка к его нормальной длине  $\Delta x$ . Таким образом,  $\Delta l \approx \Delta x$  и масса сегмента равна  $\Delta m \approx \mu \Delta x$ .

Из рис. 7.1 видно, что

$$F_{1x} = -T \cos \theta_1; \quad F_{2x} = T \cos \theta_2;$$

$$F_{1y} = -T \sin \theta_1; \quad F_{2y} = T \sin \theta_2.$$

Учитывая уравнение (7.2), получаем, что результирующая сила, действующая на сегмент струны в направлении  $x$ , равна

$$F_x = F_{1x} + F_{2x} = T(\cos \theta_2 - \cos \theta_1) = 0.$$

Таким образом, следует учитывать только силы, действующие в направлении  $y$ . Результирующая сила, действующая в направлении  $y$ , равна

$$F_y = F_{1y} + F_{2y} = T(\sin \theta_2 - \sin \theta_1) = T(\text{tg } \theta_2 - \text{tg } \theta_1).$$

Поскольку  $\text{tg } \theta = dy/dx$ ,

$$F_y = T [(dy/dx)_{x_2} - (dy/dx)_{x_1}]$$

или

$$F_y = T\Delta(dy/dx).$$

Величина  $\Delta(dy/dx)$  характеризует изменение  $dy/dx$  на расстоянии  $\Delta x$  между  $x_1$  и  $x_2$ .

Применив к сегменту струны второй закон движения, получим

$$F_y = \Delta m a_y; \quad T\Delta \left( \frac{dy}{dx} \right) = \mu \Delta x \frac{d^2 y}{dt^2};$$
$$\frac{\Delta(dy/dx)}{\Delta x} = \frac{\mu}{T} \frac{d^2 y}{dt^2}. \quad (7.5)$$

Величина  $\frac{\Delta(dy/dx)}{\Delta x}$  есть скорость изменения  $\frac{dy}{dx}$  в зависимости от расстояния  $x$ . При  $\Delta x \rightarrow 0$   $\frac{\Delta(dy/dx)}{\Delta x} \rightarrow \frac{d^2 y}{dx^2}$ , так что в пределе для бесконечно малого сегмента струны уравнение (7.5) приобретает следующий вид:

$$d^2 y/dx^2 = (\mu/T) \cdot (d^2 y/dt^2). \quad (7.6)$$

Однако это уравнение не совсем справедливо, поскольку  $y$  зависит как от  $t$ , так и от  $x$  и, следовательно,  $d^2 y/dx^2$  зависит от  $t$ , а  $d^2 y/dt^2$  зависит от  $x$ . Поэтому в уравнении (7.6) мы должны указать, что дифференцирование производится в определенный момент времени при определенных значениях координат, это означает, что полные производные нужно заменить частными производными:

$$\partial^2 y/\partial x^2 = (d^2 y/dx^2)_{t=\text{const}};$$
$$\partial^2 y/\partial t^2 = (d^2 y/dt^2)_{x=\text{const}}.$$

В результате замены получим уравнение в частных производных

$$\partial^2 y/\partial x^2 = \mu/T \cdot (\partial^2 y/\partial t^2), \quad (7.7)$$

которое является *волновым уравнением* для натянутой струны.

Решения этого уравнения могут быть весьма различны, что соответствует большому разнообразию волн, которые могут возникать в натянутой струне (одиночно распространяющийся импульс, последовательность волн одинаковой амплитуды и одинаковой длины волны, последовательность суперпозиций волн одинаковой амплитуды и одинаковой длины волны, последовательность суперпозиций волн различной амплитуды и различной длины волны, стоячая волна в струне, закрепленной с обоих концов, и т. д.). При этом все решения должны иметь вид

$$y = F(t \pm \sqrt{\mu/T}x), \quad (7.8)$$

где  $F$  — любая дифференцируемая функция. Решение вида  $F(t - \sqrt{\mu/T}x)$  соответствует волнам, распространяющимся в направлении  $+x$ , а решения вида  $F(t + \sqrt{\mu/T}x)$  — волнам, распространяющимся в направлении  $-x$ .

Сравнивая соотношения (7.8) и (4.5), видим, что величина  $\sqrt{T/\mu}$  равна скорости распространения волны, и в дальнейшем мы будем обозначать ее символом  $v$ , т. е.

$$\sqrt{T/\mu} = v. \quad (7.9)$$

Тогда волновое уравнение для натянутой струны примет следующий вид:

$$\partial^2 y / \partial x^2 = (1/v^2) \cdot (\partial^2 y / \partial t^2). \quad (7.10)$$

Этот вид волнового уравнения справедлив для *любой* среды, в которой скорость распространения волны не зависит от свойств самой волны (от ее формы, частоты и длины волны). Волны в натянутой струне, звуковые волны в воздухе и световые волны в вакууме являются примерами реальных волн, которые описываются уравнением (7.10). В каждом из этих случаев скорость  $v$  зависит только от свойств среды.

Теперь нас будет интересовать волновой эквивалент «свободной частицы», т. е. частицы, на которую не действуют никакие силы и которая движется прямолинейно с постоянной скоростью. Этот эквивалент соответствует общему решению уравнения (7.10) для незатухающих (т. е. с постоянной амплитудой), монохроматических (с постоянной угловой частотой) гармонических волн, распространяющихся в направлении  $+x$ :

$$y = A \exp[-i \omega(t - x/v)]. \quad (7.11)$$

Здесь  $y$  — комплексная величина, имеющая действительную и мнимую части. Так как

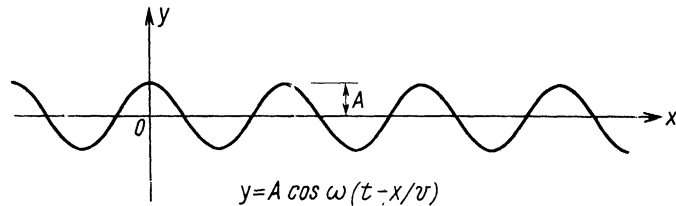
$$\exp(-i \theta) = \cos \theta - i \sin \theta, \quad (7.12)$$

формула (7.11) может быть переписана в следующем виде:

$$y = A \cos \omega(t - x/v) - i A \sin \omega(t - x/v). \quad (7.13)$$

В случае волн, распространяющихся в натянутой струне, представляет интерес только действительная часть выражения (7.13), где  $y$  представляет отклонение струны от нормального положения (рис. 7.2), при этом мнимая часть должна быть отброшена.

Рис. 7.2. Волны в плоскости  $x, y$ , распространяющиеся в направлении  $+x$  вдоль натянутой нити.



**§ 7.4. УРАВНЕНИЕ ПРЕДИНГЕРА,  
ЗАВИСЯЩЕЕ ОТ ВРЕМЕНИ**

В квантовой механике волновая функция  $\Psi$  аналогична смещению  $y$ , возникающему при движении волны по струне. Однако в отличие от  $y$  функция  $\Psi$  не является измеримой величиной и поэтому может быть комплексной. В связи с этим будем считать, что функция  $\Psi$ , отвечающая движению вдоль оси  $x$ , имеет вид

$$\Psi = A \exp[-i \omega(t - x/v)]. \quad (7.14)$$

Если в приведенной выше формуле заменить  $\omega$  на  $2\pi\nu$ , а  $v$  на  $\lambda\nu$ , то эта формула примет следующий вид:

$$\Psi = A \exp[-2\pi i(\nu t - x/\lambda)]. \quad (7.15)$$

Этой формулой удобнее пользоваться, так как мы уже знаем, как  $\lambda$  и  $\nu$  выражаются через полную энергию  $E$  и импульс  $p$  частицы, описываемой функцией  $\Psi$ . Поскольку  $E = h\nu = 2\pi\hbar\nu$  и  $\lambda = h/p = 2\pi\hbar/p$ , формулу (7.15) можно переписать в виде

$$\Psi = A \exp[-(i/\hbar)(Et - px)]. \quad (7.16)$$

Выражение (7.16) является записанным в математической форме волновым представлением свободной частицы с полной энергией  $E$  и импульсом  $p$ , движущейся в направлении  $+x$ , так же как и соотношение (7.11) — математическим выражением смещения, появляющегося в натянутой струне при свободном распространении вдоль нее гармонической волны.

Представление волновой функции  $\Psi$  в виде (7.16) справедливо только для свободно движущихся частиц. Нас же в большинстве случаев интересует движение частиц, на которое накладываются различные ограничения. Интересным случаем такого рода является, например, движение электрона, связанного с атомом электрическим полем ядра атома. Выведем основное дифференциальное уравнение для  $\Psi$ , которое затем решим для конкретных случаев. Начнем с того, что дважды продифференцируем выражение (7.16) по  $x$ :

$$\partial^2\Psi/\partial x^2 = -p^2\Psi/\hbar^2 \quad (7.17)$$

и один раз — по  $t$ :

$$\partial\Psi/\partial t = -i E\Psi/\hbar. \quad (7.18)$$

При скоростях, малых по сравнению со скоростью света, полная энергия  $E$  частицы равна сумме ее кинетической  $p^2/2m$  и потенциальной  $V$  энергий, причем  $V$ , как правило, зависит от положения частицы  $x$  и времени  $t$ :

$$E = p^2/2m + V. \quad (7.19)$$

Умножив обе части этого соотношения на волновую функцию  $\Psi$ , получим

$$E\Psi = p^2\Psi/2m + V\Psi. \quad (7.20)$$

Согласно формулам (7.17) и (7.18)

$$E\Psi = -(\hbar/i) \cdot (\partial\Psi/\partial t) \quad (7.21)$$

и

$$p^2\Psi = -\hbar^2 \cdot \partial^2\Psi/\partial x^2. \quad (7.22)$$

Подставив эти выражения для  $E\Psi$  и  $p^2\Psi$  в (7.20), имеем:

$$(\hbar/i) \cdot (\partial\Psi/\partial t) = (\hbar^2/2m) \cdot (\partial^2\Psi/\partial x^2) - V\Psi. \quad (7.23)$$

Уравнение (7.23) называется *зависящим от времени уравнением Шредингера*. В трехмерном пространстве оно имеет вид

$$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right) - V\Psi, \quad (7.24)$$

причем теперь потенциальная энергия является некоторой функцией от  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $t$ . Если  $V$  известно, то уравнение Шредингера может быть решено относительно волновой функции  $\Psi$  частицы и затем для конкретных  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $t$  может быть вычислена плотность вероятности  $|\Psi|^2$ .

Выражение

$$\partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2 \quad (7.25)$$

часто записывают в сокращенном виде  $\nabla^2\Psi$ , где  $\nabla^2$  — *оператор Лапласа* в декартовых координатах, который по определению есть

$$\nabla^2 \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2. \quad (7.26)$$

**Оператор представляет собой математическую запись действия, которое должно быть выполнено над выражением, следующим за оператором.** Если, например, в уравнении встречается оператор Лапласа  $\nabla^2$ , то это значит, что нужно взять вторые частные производные по всем координатам от выражения, которое следует за этим оператором (в нашем случае, например, от волновой функции  $\Psi$ ). Преимущество записи  $\nabla^2 \Psi$  вместо (7.25) в том, что  $\nabla^2 \Psi$  не обязательно должно быть выражено в декартовых координатах; в этом случае зависящее от времени трехмерное уравнение Шредингера имеет одинаковый вид

$$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi - V\Psi \quad (7.27)$$

во всех системах координат при условии, что оператор  $\nabla^2$  выражен в каждой системе соответствующим образом. Часто подходящий выбор системы координат облегчает решение дифференциального уравнения, например, в случае атома водорода уравнение Шредингера наиболее легко решается относительно  $\Psi$  при использовании сферических координат, а для молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^+$  (устойчивой системы, состоящей из двух протонов и электрона) его легче решить с использованием эллиптической системы координат.

Вспомним, каким же способом мы вывели уравнение Шредингера, исходя из волновой функции свободно движущейся частицы. Обобще-

ние уравнения Шредингера от частного случая свободной частицы, когда потенциальная энергия  $V$  постоянна, на общий случай, когда частица испытывает действие произвольных сил, меняющихся в пространстве и времени [ $V = V(x, y, z, t)$ ], весьма правдоподобно, но нельзя заранее *доказать*, что это обобщение справедливо. Можно только предположить, что уравнение Шредингера правильно, и использовать его для решения различных физических задач, а затем сравнить результаты расчетов с результатами опытов. Если эти результаты совпадут, то значит предположения, сделанные при выводе уравнения Шредингера, справедливы; если же результаты не совпадут, то сделанные предположения неправильны и нужно искать другой подход к проблеме. Другими словами, уравнение Шредингера нельзя вывести из «основных законов», оно само является «основным законом».

В действительности оказалось, что предсказания, сделанные с помощью уравнения Шредингера, полностью совпадают с результатами экспериментов. Следует помнить, что уравнение (7.27) можно использовать только в нерелятивистских случаях, когда же скорость частицы сравнима со скоростью света, то нужен более аккуратный подход к выводу уравнения. Поскольку в пределах своей применимости уравнение Шредингера дает результаты, согласующиеся с опытом, можно считать, что предположения, сделанные при выводе этого уравнения, правильно отражают определенные свойства физического мира. Но, несмотря на это, уравнение Шредингера все же остается аксиоматическим, так же как и специальная теория относительности или законы термодинамики: их нельзя вывести из других законов и они являются фундаментальными обобщениями, достоверными в такой же степени, как эмпирические данные, на которые они опираются. Было бы неправильно считать, что в связи с введением уравнения Шредингера увеличивается число аксиом, необходимых для описания физического мира, поскольку второй закон движения Ньютона, являющийся аксиомой классической механики, можно вывести из уравнения Шредингера, рассматривая входящие в него величины как средние, а не как определенные значения.

### § 7.5. ТОК ВЕРОЯТНОСТИ

Величину  $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$  называют плотностью вероятности частицы, описываемой волновой функцией  $\Psi$ . Чтобы понять смысл этой величины, рассмотрим частицу, движущуюся в направлении  $x$ . Если  $|\Psi|^2$  действительно является плотностью вероятности частицы, то эта величина должна сохраняться при перемещении частицы с одного места на другое; если же  $|\Psi|^2$  не сохраняется, то равенство  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dV = 1$  справедливо не всегда и  $|\Psi|^2$  не может быть плотностью вероятности реальной частицы.

Рассмотрим движение частицы между точками  $x_1$  и  $x_2$  (рис. 7.3). В точке  $x_1$  ток вероятности имеет некоторое значение  $S_1$ , а в точке  $x_2$  — некоторое значение  $S_2$ . Для того чтобы плотность вероятности  $|\Psi|^2$  со-

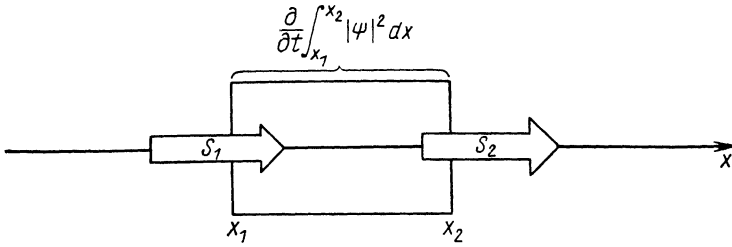


Рис. 7.3. Скорость изменения полной вероятности в определенной области должна быть равна разности между входящим  $S_1$  и выходящим  $S_2$  потоками плотности вероятности.

хранялась, необходимо, чтобы разность между  $S_1$  и  $S_2$  равнялась скорости изменения во времени полной вероятности  $\int_{x_1}^{x_2} |\Psi|^2 dx$  в области между  $x_1$  и  $x_2$ , иными словами, разность между втекающим и вытекающим потоками вероятности должна быть равна скорости изменения вероятности в рассматриваемой области:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} |\Psi|^2 dx = S_1 - S_2. \quad (7.28)$$

Покажем, что уравнение (7.28) действительно справедливо. Напишем зависящее от времени уравнение Шредингера

$$i \hbar (\partial \Psi / \partial t) = -(\hbar^2 / 2m) \cdot (\partial^2 \Psi / \partial x^2) + V \Psi \quad (7.29)$$

и комплексно сопряженное уравнение, которое получается при замене  $i$  на  $-i$  и  $\Psi$  на  $\Psi^*$ :

$$-i \hbar (\partial \Psi^* / \partial t) = (-\hbar^2 / 2m) \cdot (\partial^2 \Psi^* / \partial t^2) + V \Psi^*. \quad (7.30)$$

Умножим уравнение (7.29) на  $\Psi^*$ , а уравнение (7.30) на  $\Psi$ :

$$i \hbar \Psi^* (\partial \Psi / \partial t) = -(\hbar^2 / 2m) (\Psi^* \partial^2 \Psi / \partial x^2) + \Psi^* V \Psi; \quad (7.31)$$

$$-i \hbar \Psi \partial \Psi^* / \partial t = -\hbar^2 / 2m (\Psi \partial^2 \Psi^* / \partial x^2) + \Psi V \Psi^*. \quad (7.32)$$

Теперь вычтем (7.32) из (7.31):

$$i \hbar \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right),$$

что можно записать в более простом виде

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right).$$

Сократим обе части уравнения на  $-i/\hbar$  и проинтегрируем их от  $x_1$  до  $x_2$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} \Psi^* \Psi dx &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial x} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) dx = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left[ \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right]_{x_1}^{x_2}. \end{aligned} \quad (7.33)$$

Уравнение (7.33) совпадает с уравнением (7.28) сохранения вероятности, если ток вероятности  $S$  определить как

$$S = (-i\hbar/2m)[\Psi^*(\partial\Psi/\partial x) - \Psi(\partial\Psi^*/\partial x)]. \quad (7.34)$$

Знак минус выбран для того, чтобы правая часть уравнения (7.33), равная  $S_1 - S_2$ , совпадала с правой частью уравнения (7.28).

Для того чтобы показать, что введенное выше определение тока вероятности отвечает действительности, рассмотрим свободно движущуюся частицу с энергией  $E$  и импульсом  $p$ . Волновая функция такой частицы описывается выражением (7.16)

$$\Psi = A \exp[-(i/\hbar)(Et - px)].$$

Функция, комплексно сопряженная с ней, имеет вид

$$\Psi^* = A^* \exp[(i/\hbar)(Et - px)].$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \partial\Psi/\partial x &= (i p/\hbar) A \exp[-(i/\hbar)(Et - px)] = (i p/\hbar)\Psi; \\ (d\Psi^*/dx) &= -(i p/\hbar) A^* \exp[(i/\hbar)(Et - px)] = -(i p/\hbar)\Psi^* \end{aligned}$$

и согласно (7.34) для тока вероятности имеем

$$S = (-i\hbar/2m)[(i p/\hbar)\Psi^*\Psi + (i p/\hbar)\Psi^*\Psi] = (p/m)\Psi^*\Psi = |\Psi|^2 v, \quad (7.35)$$

так как  $p/m = v$  — скорость частицы. Таким образом, ток вероятности для свободной частицы равен просто произведению плотности вероятности этой частицы на ее скорость. Уравнение (7.28) сохранения вероятности может быть теперь записано в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} |\Psi|^2 dx = |\Psi|_{x_1}^2 v_1 - |\Psi|_{x_2}^2 v_2. \quad (7.36)$$

Это более знакомый вид уравнения; точно такой вид имеет одно из основных уравнений механики жидкостей, соответствующее теореме сохранения, только в нем вместо плотности вероятности  $|\Psi|^2$  стоит массовая плотность  $\rho$ .

Почему же нельзя использовать выражение (7.35) вместо выражения (7.34) в качестве более общего определения тока вероятности? Дело в том, что выражение (7.35) получено с помощью волновой функции для свободной частицы, т. е. для частицы, потенциальная энергия которой



$V(x, t)$  постоянна. В этом случае на частицу не действуют никакие силы, ее скорость  $v$  в точках  $x_1$  и  $x_2$  одинакова, и обе части уравнения (7.36) равны нулю независимо от выбора  $x_1$  и  $x_2$ . Когда же потенциальная энергия  $V(x, t)$  изменяется при изменении  $x$  и  $t$ , энергия частицы  $E$  и ее импульс  $p$  зависят от  $x$  и  $t$ , и их частные производные нужно учитывать при оценке  $\partial\Psi/\partial x$ ,  $\partial\Psi^*/\partial x$ . Конечно, если  $V(x, t)$  слабо зависит от  $x$  и  $t$ , то при оценке  $\partial\Psi/\partial x$  и  $\partial\Psi^*/\partial x$  можно пренебречь производными  $E$  и  $p$  и в этом случае выражение (7.35) будет довольно точным приближением. Соотношение же (7.34) справедливо при любых условиях.

## § 7.6. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ

Решив уравнение Шредингера для частицы, находящейся в конкретных физических условиях, мы получаем волновую функцию  $\Psi(x, y, z, t)$ , которая содержит всю информацию о частице (в рамках принципа неопределенности). Эта информация выражается в виде вероятностей, а не в виде конкретных чисел, за исключением тех случаев, когда некоторые переменные являются квантованными. Вычислим в качестве примера *среднее значение*  $\bar{x}$  положения частицы, описываемой волновой функцией  $\Psi(x, t)$ . Это значение мы получили бы, если бы в какой-то момент времени  $t$  экспериментально определяли положение большого числа частиц, описываемых одной и той же волновой функцией, и затем усреднили бы результаты.

Чтобы нагляднее представить себе этот прием, ответим сначала на несколько иной вопрос: каково среднее положение  $\bar{x}$  большого числа частиц, расположенных вдоль оси  $x$  так, что  $N_1$  частиц находится в точке  $x_1$ ,  $N_2$  частиц находится в точке  $x_2$  и т. д. В этом случае среднее положение соответствует центру масс распределения частиц

$$\begin{aligned}\bar{x} &= (N_1x_1 + N_2x_2 + N_3x_3 + \dots)/(N_1 + N_2 + N_3 + \dots) = \\ &= \Sigma N_i x_i / \Sigma N_i.\end{aligned}$$

Когда же мы имеем дело с одиночной частицей, мы должны заменить число  $N_i$  частиц в точке  $x_i$  вероятностью  $P_i$  обнаружения частицы в интервале  $dx$  вблизи  $x_i$ . Эта вероятность равна  $P_i = |\Psi_i|^2 dx$ , где  $\Psi_i$  — значение волновой функции частицы при  $x = x_i$ . Сделав эту замену и перейдя от суммирования к интегрированию, получим следующее выражение для среднего значения положения одиночной частицы:

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi|^2 dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_i|^2 dx}. \quad (7.37)$$

Если волновая функция  $\Psi$  нормирована, то знаменатель выражения (7.37) равен вероятности того, что частица находится где-то в интервале от  $x = -\infty$  до  $x = +\infty$ , т. е. он равен единице. Следовательно,

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi|^2 dx. \quad (7.38)$$

Согласно этой формуле  $\bar{x}$  находится в центре масс  $|\Psi|^2$ , иначе говоря, если построить график зависимости  $|\Psi|^2$  от  $x$  и рассмотреть площадь, ограниченную полученной кривой и осью  $x$ , то  $\bar{x}$  будет соответствовать центру равновесия этой площади.

Выражение (7.38) обычно записывают в следующей эквивалентной форме:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x \Psi dx. \quad (7.39)$$

Аналогичный способ можно использовать для вычисления среднего значения  $\overline{G(x)}$  любой величины [например, потенциальной энергии  $V(x)$ ], которая является функцией положения  $x$  частицы, описываемой волновой функцией  $\Psi$ . Это значение равно

$$\overline{G(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* G(x) \Psi dx. \quad (7.40)$$

Эта формула справедлива даже в том случае, если  $G(x)$  зависит от времени, поскольку  $\overline{G(x)}$  всегда нужно вычислять при определенном значении  $t$ , так как сама функция  $\Psi$  зависит от  $t$ .

## § 7.7 ОПЕРАТОРЫ

Описанный способ вычисления средней величины неприменим, однако, к таким динамическим величинам, как импульс частицы  $p$  и ее полная энергия  $E$ . Кажалось бы, средние значения  $p$  и  $E$  можно определить с помощью соотношений

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* p \Psi dx;$$

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* E \Psi dx.$$

Эти формулы слишком прямолинейны; дело в том, что поскольку  $\Psi = \Psi(x, t)$ , то для выполнения интегрирования  $p$  и  $E$  необходимо выразить как функции  $x$  и  $t$ . Но в соответствии с принципом неопределенности таких функций  $p(x, t)$  и  $E(x, t)$  не существует; как только точно определены значения  $x$  и  $t$ , то согласно соотношениям  $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ ,  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$  мы уже, в принципе, не можем определить точно значения  $p$  и  $E$ . Также нельзя точно определить значения  $t$  и  $x$ , если точно известны значения  $E$  и  $p$  (как это имеет место, например, в случае стационарных состояний, таких, как энергетические уровни в атомах).

В классической физике таких ограничений не существует, поскольку в макроскопическом мире принципом неопределенности можно пренебречь. В квантовой физике, решив задачу о движении частицы с по-

мощью уравнения Шредингера, можно определить только волновую функцию. Описание движения частицы, так же как и ее начального состояния, носит вероятностный характер, а не выражается языком конкретных цифр.

К способу оценки  $\bar{p}$  и  $\bar{E}$  можно прийти, дифференцируя по  $x$  и  $t$  волновую функцию свободной частицы:

$$\Psi = A \exp[-(i/\hbar)(Et - px)].$$

В результате дифференцирования получим

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p \Psi; \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi.$$

Эти выражения можно переписать в более удобном виде:

$$p \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi; \quad (7.41)$$

$$E \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (7.42)$$

Теперь видно, что динамическая величина  $p$  в некотором смысле соответствует дифференциальному оператору  $(\hbar/i)\partial/\partial x$ , а динамическая величина  $E$  — дифференциальному оператору  $(i\hbar)\partial/\partial t$ .

Обычно операторы обозначают буквами со шляпкой. Так, импульсу  $p$  соответствует оператор  $\hat{p}$ , а полной энергии  $E$  — оператор  $\hat{E}$ . Согласно (7.41) и (7.42), эти операторы имеют следующий вид:

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad (7.43)$$

$$\hat{E} = i \hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (7.44)$$

Хотя мы показали только, что соотношения (7.43) и (7.44) справедливы для свободных частиц, они справедливы и в более общем случае так же, как и уравнение Шредингера. Для подтверждения заменим уравнение для полной энергии частицы  $E = T + V$  операторным уравнением

$$\hat{E} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (7.45)$$

Поскольку кинетическую энергию можно выразить через импульс  $T = p^2/2m$ , имеем

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (7.46)$$

и уравнение (7.45) приобретает вид

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V. \quad (7.47)$$

Умножив тождество  $\Psi = \Psi$  почленно на уравнение (7.47), получим уравнение

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi,$$

которое является уравнением Шредингера. Таким образом, постулирование соотношений (7.43) и (7.44) равносильно постулированию уравнения Шредингера. Поскольку в уравнении  $p$  и  $E$  можно заменить соответствующими им операторами, мы можем использовать эти операторы для вычисления средних значений  $p$  и  $E$ . Следовательно, среднее значение  $p$  равно

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{p} \Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx, \quad (7.48)$$

а среднее значение  $E$  равно

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{E} \Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left( i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi dx = i \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} dx. \quad (7.49)$$

Эти значения можно вычислить для любой приемлемой волновой функции  $\Psi(x, t)$ .

Выражения для вычисления средних значений, включающие операторы, должны иметь следующий вид:  $\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{p} \Psi dx$ . При записи

этого выражения в другом виде мы бы пришли к следующему:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{p} \Psi^* \Psi dx = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} (\Psi^* \Psi) dx = \frac{\hbar}{i} [\Psi^* \Psi]_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

поскольку  $\Psi^*$  и  $\Psi$  должны равняться 0 при  $x = \pm \infty$ . Не имеет смысла также и другая запись

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi \hat{p} dx = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi \frac{\partial}{\partial x} dx.$$

При работе с алгебраическими величинами, такими, как  $x$  и  $V(x)$ , порядок сомножителей в подынтегральном выражении не играет роли, но при работе с дифференциальными операторами нужно соблюдать правильный порядок сомножителей.

Каждую наблюдаемую величину  $G$ , характеризующую физическую систему, можно представить соответствующим оператором  $\hat{G}$ . Чтобы установить вид этого оператора, нужно выразить  $G$  через  $x$  и  $p$  и затем заменить  $p$  на  $(\hbar/i)(\partial/\partial x)$ . Если волновая функция системы известна, то среднее значение  $G(x, p)$  равно

$$\bar{G}(x, p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{G} \Psi dx. \quad (7.50)$$

Этот результат подтверждает сделанное выше заявление о том, что с помощью  $\Psi$  может быть получена вся информация о системе в рамках принципа неопределенности.

### § 7.8. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Часто потенциальная энергия частицы явным образом не зависит от времени. Силы, действующие на частицу, а следовательно, и  $V$  зависят только от положения частицы. В этих случаях уравнение Шредингера можно упростить, исключив всякую зависимость от  $t$ . Напомним, что одномерную волновую функцию  $\Psi$  свободной частицы можно записать следующим образом:

$$\Psi = A \exp[-(i/\hbar)(Et - px)] = A \exp[-(iE/\hbar)t] \exp[+(ip/\hbar)x] = \psi \exp[-(iE/\hbar)t]. \quad (7.51)$$

Таким образом,  $\Psi$  является произведением двух функций, одна из которых зависит от времени,  $\exp[-(iE/\hbar)t]$ , а другая — от положения частицы,  $\psi$ . Как правило, временная зависимость *всех* функций, характеризующих частицы, на которые действуют стационарные силы, имеет такой же характер, как и в случае свободных частиц. Подставив в зависящее от времени уравнение Шредингера выражение для  $\Psi$  в виде (7.51), получим

$$-E\psi \exp[-(iE/\hbar)t] = \frac{\hbar^2}{2m} \exp[-(iE/\hbar)t] \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - V\psi \exp[-(iE/\hbar)t].$$

Разделим обе части на общий экспоненциальный множитель:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0. \quad (7.52)$$

Уравнение (7.52) называется *уравнением Шредингера для стационарных состояний*. В случае трех измерений уравнение имеет следующий вид:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0. \quad (7.53)$$

Уравнение Шредингера для стационарных состояний можно получить и другим способом. Выразим полную энергию частицы  $E = T + V$  через операторы  $\hat{E}$ ,  $\hat{T}$  и  $\hat{V}$ . Так как потенциальная энергия  $V$  не зависит от времени, то полная энергия  $E$  постоянна и оператор  $\hat{E}$  будет просто числом  $\hat{E} = E$ . Оператор потенциальной энергии будет, как и раньше, иметь вид  $\hat{V} = V$ , так как  $V = V(x)$ , а оператор кинетической энергии  $\hat{T}$  [см. уравнение (7.46)] равен

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Таким образом, при постоянной энергии  $E$  соотношению  $E = T + V$  соответствует операторное уравнение

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V. \quad (7.54)$$

Умножим тождество  $\psi = \psi$  на это операторное уравнение. В результате получим уравнение

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi, \quad (7.55)$$

точно такое, как (7.52).

### § 7.9. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

Оператор полной энергии

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2) + V \quad (7.56)$$

называют *оператором Гамильтона* потому, что он напоминает функцию Гамильтона в классической механике, выражающую полную энергию системы только через координаты и импульсы. Очевидно, что уравнение Шредингера для стационарных состояний можно записать в следующем простом виде:

$$E\psi = \hat{H}\psi. \quad (7.57)$$

Вообще говоря, уравнение Шредингера для стационарных состояний можно решить только для определенных значений энергии  $E$ . Вероятно, это связано не только со сложностью преодоления возникающих математических трудностей, но с чем-то более фундаментальным. Решить уравнение Шредингера для данной системы — значит найти волновую функцию  $\psi$ , которая не только удовлетворяет уравнению и поставленным граничным условиям, но которая отвечает также требованиям, предъявляемым к волновой функции, а именно: сама функция и ее производные должны быть непрерывны, конечны и однозначны. Если такую функцию найти нельзя, то система не может находиться в стационарном состоянии. Таким образом, оказывается, что квантование энергии в волновой механике является естественным элементом теории, а квантование энергии в физическом мире является свойством, характерным для *всех* устойчивых систем.

Квантование энергии, возникающее при решении уравнения Шредингера, имеет знакомую и довольно близкую аналогию в виде появления стоячих волн в натянутой струне длиной  $L$ , закрепленной с обоих концов. Только здесь вместо одиночной волны, неограниченно распространяющейся в одном направлении, волны одновременно распространяются в обоих  $+x$  и  $-x$  направлениях, удовлетворяя условию, согласно которому смещения  $y$  на обоих концах струны всегда должны быть равны нулю. Принятая функция, описывающая смещение  $y(x, t)$ , должна вместе со своими производными удовлетворять тем же требованиям

непрерывности, конечности и однозначности, что и  $\Psi$  функция, кроме того, она должна быть вещественной, так как является величиной, поддающейся прямому измерению. Решениями волнового уравнения  $\partial^2 y / \partial x^2 = (1/v^2) (\partial^2 y / \partial t^2)$ , которые отвечают перечисленным выше требованиям, являются только те, которым соответствуют длины волн, определяемые соотношением

$$\lambda_n = 2L / (n + 1), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

как это показано на рис. 7.4. Именно сочетание волнового уравнения и условий, которым должно удовлетворять его решение, приводит нас к заключению, что решение  $y(x, t)$  может существовать только при определенных значениях длин волн  $\lambda_n$ .

Значения энергии  $E_n$ , при которых уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет решение, называются *собственными значениями*, а соответствующие им волновые функции  $\psi_n$  — *собственными волновыми функциями*.

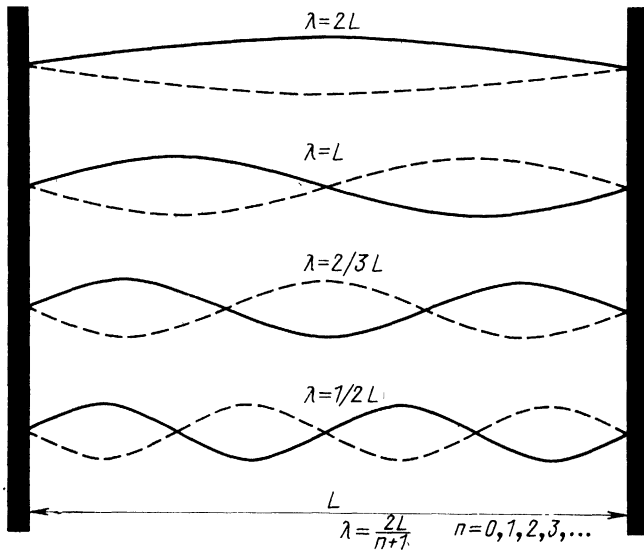
Примером набора собственных значений являются дискретные уровни энергии атома водорода

$$E_n = -(me^4 / 32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2) (1/n^2), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

В гл. 9 показано, почему только при этих выделенных значениях энергии получаются нужные волновые функции электрона в атоме водорода.

Собственные значения связаны не только с энергией. Уравнение

Рис. 7.4. Стоячие волны в натянутой нити, закрепленной с обоих концов.



Шредингера для стационарных состояний можно переписать в следующем виде:

$$E_n \psi_n = \hat{H} \psi_n. \quad (7.58)$$

Из уравнения (7.58) видно, что различные  $E_n$  представляют собой собственные значения оператора Гамильтона  $\hat{H}$ . Такая связь между собственными значениями и квантовомеханическими операторами является общей. Условие, согласно которому некоторая динамическая переменная  $G$  может принимать только дискретные значения  $G_n$ , или, иначе говоря,  $G$  — квантована, заключается в том, что волновые функции  $\psi_n$  системы должны удовлетворять соотношению

$$\hat{G} \psi_n = G_n \psi_n, \quad (7.59)$$

где  $\hat{G}$  — оператор, соответствующий  $G$ , а каждое из  $G_n$  — реальное число. Один из основных постулатов квантовой механики (пожалуй, самый основной) заключается в следующем: если волновые функции системы удовлетворяют уравнению (7.59), то при любом измерении  $G$  можно получить только одно из значений  $G_n$ . Если измерения  $G$  проводятся в большом количестве одинаковых систем, находящихся в состояниях, описываемых определенной функцией  $\psi_k$ , то в результате каждого из измерений будет получаться единственное значение  $G_k$ .

Важным примером динамической переменной, которая квантуется в устойчивых системах, является момент количества движения  $L$ . В атоме водорода собственные значения величины полного момента количества движения определяются с помощью соотношения  $L_l = \sqrt{l(l+1)} \hbar$  [ $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ]. Конечно, динамическая переменная  $G$  может и не удовлетворять уравнению (7.59), а следовательно, она и не будет квантоваться. В этом случае при измерении  $G$  в большом количестве одинаковых систем результат не одинаков, а имеет место некоторый разброс значений, причем среднее значение равно  $G = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{G} \psi dx$ . На-

пример, положение электрона в атоме водорода — не квантованная величина, поэтому следует считать, что электрон находится вблизи ядра с некоторой вероятностью  $|\psi(x, y, z)|^2$  на единицу объема, но он не имеет заранее определенного положения или орбиты в классическом смысле. Это вероятностное утверждение не противоречит опытам с атомами водорода, в которых всегда оказывается, что атомы содержат по одному целому электрону, а не 27% электрона в одном месте и 73% где-то еще. Эта вероятностность относится к возможности обнаружения электрона, и в пространстве как-то распределена вероятность, а не сам электрон.

### Задачи

1. Покажите, что все решения волнового уравнения  $\partial^2 y / \partial x^2 = (1/v^2) (\partial^2 y / \partial t^2)$  должны иметь вид  $y = F(t \pm x/v)$ , как это утверждается в § 7.3.



2. Покажите, что размерность  $|\Psi|^2$  должна быть  $m^{-3}$ , чтобы она правильно изображала плотность вероятности.

3. Покажите, что если каждая из функций  $\Psi_1(x, t)$  и  $\Psi_2(x, t)$  является решением уравнения Шредингера с данным потенциалом  $V(x)$ , то и их линейная комбинация  $\Psi = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2$ , где  $a_1$  и  $a_2$  — произвольные константы, тоже является решением этого уравнения. (Такой результат согласуется, например, с экспериментальным наблюдением интерференции волн де Бройля в опыте Дэвиссона — Джермера, описанном в гл. 4.)

4. Покажите, что комплексное уравнение Шредингера можно заменить двумя действительными уравнениями путем замены  $\Psi(x, t) = \Psi_1(x, t) + i\Psi_2(x, t)$  (где  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  — действительные функции) и последующего выделения действительной и мнимой частей. Дает ли это какой-нибудь выигрыш?

5. Момент количества движения относительно оси  $z$  для частицы, движущейся в плоскости  $x, y$ , равен  $L_z = x p_y - y p_x$ . Покажите, что  $\hat{L}_z = (\hbar/i)(\partial/\partial\varphi)$ , где  $\varphi$  — угол между осью  $x$  и радиусом-вектором частицы.

6. Покажите, что средние значения  $\overline{p_x}$  и  $\overline{x p}$  связаны соотношением  $\overline{p_x} - \overline{x p} = \hbar/i$ . Такое соотношение между ними непосредственно связано с принципом неопределенности, согласно которому  $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ .

7. Для вычисления среднего значения произведения  $p_x$  пользуются формулой  $(x p + p x)/2$ . Покажите, что при этом всегда получается действительное число в отличие от результата, получающегося при вычислении  $\overline{p_x}$  и  $\overline{x p}$ .

8. Уравнение Шредингера для стационарных состояний в случае свободной частицы, связанной с осью  $x$ , имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0.$$

а) Покажите, что функция

$$\psi = A \exp(i \sqrt{2mE} x/\hbar) + B \exp(-i \sqrt{2mE} x/\hbar),$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, является решением этого уравнения. ( $B$  действительности оно — общее решение уравнения.)

б) Покажите с помощью вычисления импульса частицы, что  $A^2/(A^2 + B^2)$  есть вероятность того, что частица движется в направлении  $x$ , а  $B^2/(A^2 + B^2)$  есть вероятность того, что частица движется в направлении  $-x$ .

в) Покажите, что величина импульса частицы не зависит от направления ее движения.

## ПРИЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Для решения уравнения Шредингера даже в его простейшем виде (уравнение для стационарных состояний) требуется сложный математический аппарат. Поэтому, как правило, студенты начинают изучать квантовую механику только тогда, когда они хорошо владеют математическим аппаратом. Но поскольку квантовая механика является теорией, результаты которой тесно связаны с действительностью, нужно знать методы этой теории и их приложения, чтобы в какой-то мере понять современную физику. Как мы увидим ниже, даже при довольно ограниченной математической подготовке можно проследить за ходом рассуждений, которые привели квантовую механику к ее величайшим достижениям.

### § 8.1. ЧАСТИЦА В ЯЩИКЕ: КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИИ

Вначале используем уравнение Шредингера для решения задачи о частице, движущейся назад и вперед между стенками ящика (рис. 8.1). В этой задаче нас интересуют три момента: 1) как решается уравнение Шредингера, когда на движение частицы накладываются ограничения; 2) характерные свойства решений этого уравнения, например, такие, как ограничение энергии частицы только некоторыми определенными значениями; 3) сравнение результатов, которые получаются при решении задачи с помощью квантовой механики и с помощью ньютоновской механики.

Движение частицы можно определить следующим образом. Пусть частица движется вдоль оси  $x$ , причем в точках  $x = 0$  и  $x = L$  ее движение ограничено бесконечно твердыми стенками. При столкновении с такими стенками частица не теряет энергии, поэтому ее полная энергия остается постоянной. Формально, с точки зрения квантовой механики, потенциальная энергия  $V$  частицы у обеих стенок ящика бесконечно велика, а между стенками она постоянна и для удобства можно считать, что она равна 0. Так как энергия частицы не может быть бесконечной, то это значит, что частица не может находиться вне ящика, поэтому ее волновая функция  $\psi = 0$  при  $x \leq 0$  и  $x \geq L$ . Найдем значение функции  $\psi$  внутри ящика, а именно между точками  $x = 0$  и  $x = L$ .

Внутри ящика уравнение Шредингера имеет следующий вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0, \quad (8.1)$$

поскольку там  $V = 0$ . (Вместо частной производной  $\partial^2\psi/\partial x^2$  употребляется полная производная  $d^2\psi/dx^2$ , потому что в данном случае  $\psi$  является функцией только  $x$ .) Уравнение (8.1) имеет два возможных решения:

$$\psi = A \sin \sqrt{2mE/\hbar^2}x; \quad (8.2)$$

$$\psi = B \cos \sqrt{2mE/\hbar^2}x. \quad (8.3)$$

Это можно проверить, подставив эти значения  $\psi$  в уравнение (8.1); сумма этих решений также является решением уравнения.  $A$  и  $B$  — константы, значения которых нужно определить. Эти решения должны удовлетворять основному граничному условию:  $\psi = 0$  при  $x = 0$  и  $x = L$ . Так как  $\cos 0^\circ = 1$ , то второе решение не может описывать частицу, поскольку оно не удовлетворяет требованию, чтобы  $\psi = 0$  при  $x = 0$ . Следовательно,  $B$  должно быть равно 0. Так как  $\sin 0^\circ = 0$ , то первое решение удовлетворяет требованию, чтобы  $\psi = 0$  при  $x = 0$ , но  $\psi$  может быть равно 0 при  $x = L$ , только когда

$$\sqrt{2mE/\hbar^2}L = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.4)$$

Этот результат объясняется тем, что синусы углов  $\pi, 2\pi, 3\pi, \dots$  равны 0.

Из соотношения (8.4) видно, что энергия частицы может принимать только определенные значения, которые являются собственными значениями (см. гл. 7). Эти собственные значения, образующие систему энергетических уровней, равны

$$E_n = n^2\pi^2\hbar^2/2mL^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.5)$$

Целое число  $n$ , соответствующее уровню с энергией  $E_n$ , называется квантовым числом этого уровня. Частица, заключенная в ящике, не может иметь произвольную энергию: из-за ограничения ее движения волновая функция частицы должна удовлетворять определенным требованиям, в результате чего она может иметь только значения энергий, определяемые соотношением (8.5).

Существен тот факт, что электрон не может иметь нулевую энергию. Если бы энергия электрона была равна 0, то и его волновая функция  $\psi$  всюду внутри ящика была бы равна 0, что означало бы, что электрон не может находиться в ящике. Этот факт, а также ограничение возможных значений энергии  $E$  набором определенных дискретных значений являются квантовомеханическими результатами, не имеющими аналога

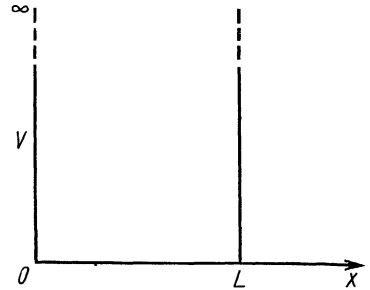
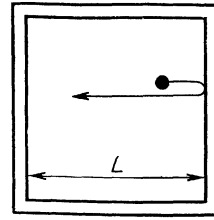


Рис. 8.1. Частица заключена в ящик шириной  $L$ .

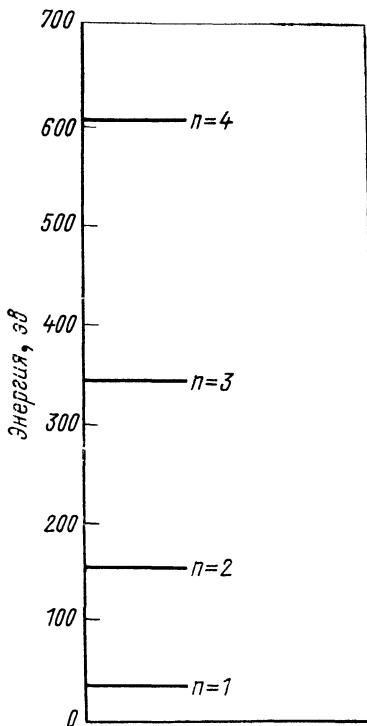


Рис. 8.2. Энергетические уровни электрона, заключенного в ящик шириной 1 Å.

для шарика массой 10 г, находящегося в ящике шириной 10 см.

В первом случае  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг и  $L = 1 \text{ Å} = 10^{-10}$  м, поэтому допустимые уровни энергии электрона есть

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \cdot (1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек})^2}{8 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (10^{-10} \text{ м})^2} = 6 \cdot 10^{-18} n^2 \text{ Дж} = 38 n^2 \text{ эВ}.$$

Минимальная энергия, которую может иметь электрон, равна 38 эВ, она соответствует  $n = 1$ . Следующие значения его энергии  $E_2 = 152 \text{ эВ}$ ,  $E_3 = 342 \text{ эВ}$ ,  $E_4 = 608 \text{ эВ}$  и т. д. (рис. 8.2). Эти уровни энергии расположены довольно далеко друг от друга, так что квантование энергии электрона в таком ящике было бы весьма заметным, если бы такой ящик действительно существовал.

Во втором случае  $m = 10$  г и  $L = 10$  см, так что допустимые уровни энергии

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \cdot (1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек})^2}{8 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot (10^{-1} \text{ м})^2} = 5,5 \cdot 10^{-64} n^2 \text{ Дж}.$$

в классической механике, где энергия может принимать любые значения, в том числе и равные 0. Согласно принципу неопределенности значение энергии  $\bar{E} = 0$  также неприемлемо. Поскольку частица заключена в ящике, неопределенность ее положения равна  $\Delta x = L$  — ширине ящика. Следовательно, неопределенность ее импульса должна быть  $\Delta p \geq \hbar/L$ , что не согласуется со значением  $\bar{E} = 0$ . Поскольку энергия частицы в ящике полностью кинетическая, импульс, соответствующий энергии  $E_1$ , равен  $p_1 = \pm \sqrt{2mE_1} = \pm \hbar/L$ , что вполне согласуется с принципом неопределенности.

Почему же мы не замечаем квантования энергии в нашей повседневной жизни? Мраморный шарик, катающийся взад и вперед между стенками расположенного горизонтально ящика с гладким дном, конечно, может иметь любую скорость и, следовательно, любую энергию, которую мы сообщим ему, в том числе и равную нулю. Чтобы убедиться в том, что соотношение (8.5), будучи справедливым в микромире, не противоречит нашим непосредственным наблюдениям, вычислим допустимые уровни энергии

для электрона в ящике шириной 1 Å и для шарика массой 10 г, находящегося в ящике шириной 10 см.

Минимальная энергия, которую может иметь шарик, равна  $5,5 \cdot 10^{-64}$  дж и соответствует  $n = 1$ . Скорость шарика с такой кинетической энергией была бы всего  $3,3 \cdot 10^{-31}$  м/сек и, следовательно, его нельзя было бы отличить от неподвижного шарика. Разумная скорость, которую может иметь шарик, например  $1/3$  м/сек, соответствует энергетическому уровню с квантовым числом  $n = 10^{30}$ ! При этом допустимые уровни энергии расположены настолько близко, что никак нельзя определить, занимает ли шарик один из уровней энергии, описываемых соотношением (8.5), или имеет какую-то другую энергию. Таким образом, в нашей повседневной жизни квантовые эффекты незаметны, чем и объясняется успех ньютоновской механики.

## § 8.2. ЧАСТИЦА В ЯЩИКЕ: ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

В предыдущем параграфе мы установили, что в ящике волновая функция частицы, имеющей энергию  $E$ , выглядит следующим образом:

$$\psi = A \sin \sqrt{2mE/\hbar^2} x.$$

Поскольку возможные значения энергии равны

$$E_n = n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2,$$

то, подставив  $E_n$  вместо  $E$ , получим:

$$\psi_n = A \sin(n\pi x/L). \quad (8.6)$$

Такой вид имеют собственные функции, соответствующие собственным значениям энергии  $E_n$ . Легко показать, что эти собственные функции удовлетворяют всем требованиям, о которых мы говорили выше: каждому квантовому числу  $n$  соответствует  $\psi_n$  однозначная функция  $x$ , и  $\psi_n$  и  $d\psi_n/dx$  являются непрерывными функциями. Кроме того, интеграл от  $|\psi|^2$  по всему пространству имеет конечное значение, как это видно из интегрирования  $|\psi_n|^2 dx$  от  $x = 0$  до  $x = L$  (так как местонахождение частицы по предположению ограничено этими пределами):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 dx = \int_0^L |\psi_n|^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2 \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx = A^2 \frac{L}{2}. \quad (8.7)$$

Для нормировки  $\psi$  нужно выбрать такое значение  $A$ , при котором величина  $|\psi_n|^2$  равна вероятности  $P$  обнаружения частицы в точке  $x$ , а не просто пропорциональна этой вероятности. Если значение  $|\psi_n|^2$  равно  $P$ , то должно быть справедливо соотношение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 dx = 1, \quad (8.8)$$

так как  $\int_{-\infty}^{+\infty} P dx = 1$ . Это соответствует математическому утверждению, что частица всегда где-то находится. Сравнивая соотношения (8.7) и

(8.8), мы видим, что волновые функции частицы в ящике нормированы, если

$$A = \sqrt{2/L}. \tag{8.9}$$

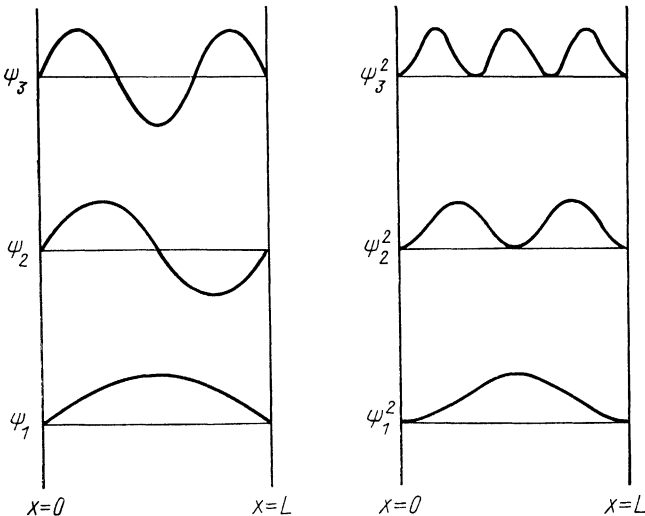
Таким образом, нормированные волновые функции частицы имеют следующий вид:

$$\psi_n = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L). \tag{8.10}$$

Нормированные волновые функции  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $\psi_3$  вместе с плотностями вероятностей  $|\psi_1|^2$ ,  $|\psi_2|^2$  и  $|\psi_3|^2$  изображены на рис. 8.3. В то время как  $\psi_n$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения, величина  $|\psi_n|^2$  всегда положительна, поскольку ее значение при данном  $x$  равно вероятности  $P$  обнаружения там частицы (так как  $\psi_n$  нормирована). В любом случае на границах ящика при  $x = 0$  и  $x = L$   $|\psi_n|^2 = 0$ . Вероятность нахождения частицы в определенной точке внутри ящика может сильно меняться при разных квантовых числах. Например, в середине ящика  $|\psi_1|^2$  имеет максимальное значение, равное  $L/2$ , в то время как  $|\psi_2|^2$  равно нулю. Частица на самом низком энергетическом уровне с  $n = 1$  имеет большую вероятность нахождения в середине ящика, в то время как в следующем более высоком состоянии с  $n = 2$  частица *никогда* не может находиться в этом месте! Согласно классической физике вероятность нахождения частицы в любой точке внутри ящика одинакова.

Волновые функции, изображенные на рис. 8.3, похожи на возможные колебания струны, закрепленной с обоих концов, и аналогичны колебаниям натянутой струны, изображенным на рис. 7.4. Это следствие

Рис. 8.3. Волновые функции и плотности вероятностей частицы, заключенной в ящик с жесткими стенками.



того факта, что волны, возникающие в натянутой струне, и волны, соответствующие движущейся частице, удовлетворяют волновым уравнениям одинакового вида, поэтому когда на каждый вид волн накладываются одинаковые ограничения, то и решения получаются одинаковые.

### § 8.3. ЧАСТИЦА В ЯЩИКЕ: КВАНТОВАНИЕ ИМПУЛЬСА

Вычислим в качестве примера среднее значение  $\bar{p}$  импульса частицы, захваченной в одномерный ящик. Так как

$$\psi_n^* = \psi_n = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L),$$

а

$$d\psi/dx = \sqrt{2/L}(n\pi/L)\cos(n\pi x/L),$$

имеем

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p} \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \psi dx = \frac{\hbar}{i} \frac{2}{L} \frac{n\pi}{L} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx.$$

Заметим, что

$$\int \sin ax \cos ax dx = \frac{1}{2a} \sin^2 ax,$$

так что в нашем случае при  $a = n\pi/L$

$$\bar{p} = \frac{\hbar}{iL} \left[ \sin^2 \frac{n\pi x}{L} \right]_0^L = 0,$$

поскольку  $\sin^2 0 = \sin^2 n\pi = 0$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  Среднее значение  $\bar{p}$  импульса частицы равно 0.

На первый взгляд такой вывод кажется странным, но  $E = p^2/2m$  и мы должны иметь в виду, что

$$p_n = \pm \sqrt{2mE_n} = \pm n\pi\hbar/L. \quad (8.11)$$

Объяснение кроется в знаке  $\pm$ : частица движется назад и вперед, поэтому *среднее* значение ее импульса при любом  $n$  равно

$$p_{\text{ср}} = [(+n\pi\hbar/L) + (-n\pi\hbar/L)]/2 = 0,$$

что согласуется с полученным выше результатом.

Согласно равенству (8.11) каждой собственной функции энергии должны соответствовать две собственные функции импульса, отвечающие двум возможным направлениям движения. Общий метод нахождения собственных значений квантовомеханического оператора, в данном случае  $p$ , заключается в решении уравнения для собственных значений

$$\hat{p}\psi_n = p_n\psi_n, \quad (8.12)$$

где каждое  $p_n$  — действительное число. Это уравнение справедливо только в том случае, если волновые функции  $\psi_n$  являются собственными функциями оператора импульса  $\hat{p}$ . Так как  $\hat{p} = (\hbar/i) \cdot (d/dx)$ , то сразу видно, что собственные функции оператора энергии

$$\psi_n = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$$

не являются собственными функциями оператора импульса, поскольку

$$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{dx} \left( \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \right) = \frac{\hbar n\pi}{iL} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi x}{L} \neq p_n \psi_n.$$

Прежде чем найти собственные функции оператора импульса, вспомним, что

$$\sin \theta = \frac{\exp i\theta - \exp(-i\theta)}{2i} = \frac{1}{2i} \exp i\theta - \frac{1}{2i} \exp(-i\theta).$$

Поэтому каждую собственную функцию оператора энергии можно представить в виде комбинации двух волновых функций:

$$\psi_n^+ = \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{L}} \exp(i n\pi x/L); \quad (8.13)$$

$$\psi_n^- = \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{L}} \exp(-i n\pi x/L). \quad (8.14)$$

Подставив первую из этих волновых функций в уравнение (8.12) для собственных значений, получим

$$\begin{aligned} \hat{p}\psi_n^+ &= p_n^+ \psi_n^+; \\ \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{dx} \psi_n^+ &= \frac{\hbar}{i} \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{i n\pi}{L} \exp(i n\pi x/L) = \frac{n\pi\hbar}{L} \psi_n^+ = p_n^+ \psi_n^+, \end{aligned}$$

откуда

$$p_n^+ = +n\pi\hbar/L.$$

Аналогичным образом с помощью волновой функции  $\psi_n^-$  получаются собственные значения оператора импульса

$$p_n^- = -n\pi\hbar/L.$$

Мы видим, что  $\psi_n^+$  и  $\psi_n^-$  — действительно собственные функции оператора импульса и что соотношение (8.11) дает правильные значения соответствующих собственных значений импульса.

#### § 8.4. ЧАСТИЦА В ЯЩИКЕ С НЕЖЕСТКИМИ СТЕНКАМИ

Интересно решить задачу о частице в ящике для случая, когда стенки ящика уже не считаются бесконечно жесткими. Потенциальная энергия  $V$  такой частицы вне ящика имеет конечное значение (в случае



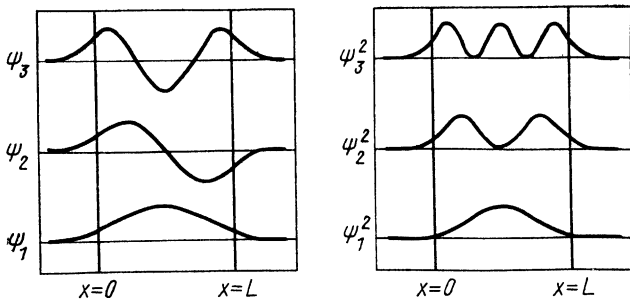


Рис. 8.4. Волновые функции и плотности вероятностей частицы, заключенной в ящик с нежесткими стенками.

колеблющейся струны аналогичная ситуация соответствует нежесткому закреплению струны на обоих концах, при котором концы нити могут немного двигаться). Рассмотрение этой задачи является более сложным и мы здесь просто приведем результаты. (К задаче о частице в ящике с нежесткими стенками мы подойдем по-другому, когда в гл. 22 будем рассматривать теорию дейтрона.) Несколько первых волновых функций для частицы в таком ящике изображены на рис. 8.4. Теперь волновые функции  $\psi_n$  вне ящика *не* равны 0. Даже когда энергия частицы несколько меньше значения  $V$  вне ящика, существует конечная вероятность того, что частица будет обнаружена вне ящика! Иными словами, даже когда энергия частицы недостаточна, чтобы частица могла согласно «здравому смыслу» проникнуть сквозь стенки ящика, она тем не менее все же может как-то проникнуть сквозь них. Эту необычную ситуацию легко понять с точки зрения принципа неопределенности. Поскольку неопределенность  $\Delta p$  в импульсе частицы связана с неопределенностью  $\Delta x$  ее положения соотношением  $\Delta p \Delta x > \hbar$ , то за возможность точного установления того факта, что частица никогда не может быть вне ящика, нужно платить ценой бесконечной неопределенности в импульсе частицы. Если импульс частицы будет иметь бесконечную неопределенность, то ее энергия должна иметь бесконечно большое значение при условии, что вне ящика  $V = \infty$ . Если же вне ящика  $V$  имеет конечное значение, то имеется некоторая вероятность — не обязательно большая, но и не равная 0, что частица «просочится» наружу. Всегда существует некоторая вероятность вылета частицы из ловушки, предсказываемая квантовой механикой, и, как мы увидим в гл. 23, она действительно реализуется при испускании  $\alpha$ -частиц радиоактивными ядрами.

Когда ящик, заключающий в себе частицу, имеет нежесткие стенки, волновая функция  $\psi_n$  частицы у стенок не равна 0. Следовательно, длины волн частицы, которые укладываются в ящике, несколько больше, чем в случае ящика с жесткими стенками, они соответствуют меньшим импульсам частицы, а следовательно, более низким энергетическим уровням.

Условие, согласно которому потенциальная энергия  $V$  вне ящика должна быть конечна, приводит еще к одному следствию: теперь частица может иметь энергию  $E$ , превышающую  $V$ . Такая частица не будет удерживаться внутри ящика, поскольку ее энергия достаточна для того, чтобы частица могла в любой момент покинуть его. Кроме того, ее энергия не квантуется, но может иметь любое значение, превышающее  $V$ . Однако кинетическая энергия частицы  $E - V$  вне ящика всегда меньше ее кинетической энергии внутри ящика, равной  $E$ , поскольку согласно нашему начальному определению внутри ящика  $V = 0$ . Меньшей энергии соответствует большая длина волны, таким образом,  $\psi$  вне ящика имеет большую длину волны, чем внутри него.

В случае световых волн в оптике легко наблюдать, что когда свет достигает области, где меняется его длина волны (т. е. области с другим коэффициентом преломления), имеет место как пропускание, так и отражение света. Поэтому мы видим свое отражение в витринах магазинов. Этот эффект характерен для всех типов волн, и можно показать математически, что он вытекает из требования непрерывности волновой переменной (напряженности  $E$  электрического поля в случае электромагнитных волн, давления  $p$  в случае звуковых волн, высоты волны  $h$  в случае волн на воде и т. д.) и ее первой производной на границе, где изменяется длина волны. Точно такое же положение имеет место в случае волновой функции  $\psi$ . Длина волны, соответствующая волновой функции частицы, влетающей в область с другим значением потенциальной энергии, уменьшается, если потенциальная энергия  $V$  в этой области меньше, и увеличивается, если потенциальная энергия  $V$  больше, чем вне этой области. В обоих случаях на границах области будет происходить «частичное» отражение. Что мы имеем в виду под «частичным» отражением, когда рассматриваем движение отдельной частицы? Поскольку функция  $\psi$  связана с вероятностью обнаружения частицы в определенном месте пространства, то частичное отражение означает, что существует вероятность того, что частица отразится. Это утверждение дополняет картину возможной «утечки» частиц, заключенных в ящике, даже в том случае, когда их энергия недостаточна для проникновения сквозь стенки ящика. Оба эти положения характерны только для квантовой механики и не имеют аналога в классической физике. Подтверждение этих положений в многочисленных экспериментах в атомной и ядерной физике (см. § 22.1 и 23.4) говорит о справедливости квантовомеханического рассмотрения.

## § 8.5. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Гармонические колебания имеют место в том случае, когда какая-либо система колеблется около положения равновесия. Такой системой может быть любой предмет, поддерживаемый пружиной или плавающий в жидкости; им может быть также двухатомная молекула или атом в кристаллической решетке — можно привести бесчисленное множество примеров как из области макромира, так и из области микромира. Условием существования гармонических колебаний является

наличие возвращающей силы, которая стремится вернуть систему, испытывающую возмущение, в положение равновесия. Инерция масс, участвующих в этом процессе, приводит к тому, что система проскакивает положение равновесия и колеблется неопределенно долго, если нет потерь энергии.

В частном случае простых гармонических колебаний возвращающая сила  $F$ , действующая на частицу с массой  $m$ , линейна, т. е. сила  $F$  пропорциональна величине смещения частицы из положения равновесия:

$$F = -kx. \quad (8.15)$$

Это соотношение обычно называют законом Гука. Согласно второму закону движения  $F = ma$ , откуда  $-kx = md^2x/dt^2$ ,

$$(d^2x/dt^2) + (k/m)x = 0. \quad (8.16)$$

Существуют различные формы записи решения уравнения (8.16). Одна из удобных форм следующая:

$$x = A \cos(2\pi vt + \varphi), \quad (8.17)$$

где

$$v = \sqrt{k/m}/2\pi \quad (8.18)$$

есть частота колебаний,  $A$  — их амплитуда, а  $\varphi$  — фазовая константа — величина, зависящая от значения  $x$  при  $t = 0$ . Большая роль, которую играет простой гармонический осциллятор как в классической, так и в современной физике, объясняется не тем, что реальные возвращающие силы строго подчиняются закону Гука (чего, как правило, не бывает), а тем, что при малых смещениях  $x$  возвращающие силы можно, обычно, выразить с помощью закона Гука. Чтобы оценить справедливость такого подхода, заметим, что любую силу, зависящую от  $x$ , можно представить в виде ряда Маклорена вблизи положения равновесия  $x = 0$ :

$$F(x) = F_{x=0} + (dF/dx)_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2} (d^2F/dx^2)_{x=0} \cdot x^2 + \frac{1}{6} (d^3F/dx^3)_{x=0} \cdot x^3 + \dots$$

Поскольку  $x = 0$  соответствует положению равновесия,  $F_{x=0} = 0$ , а при малых  $x$  величины  $x^2$  и  $x^3, \dots$  очень малы по сравнению с  $x$ , поэтому третьим и более высокими членами ряда можно пренебречь. Таким образом, единственным существенным членом при малых  $x$  является второй член. Следовательно,  $F(x) = (dF/dx)_{x=0} \cdot x$ , а это и есть закон Гука, когда величина  $(dF/dx)_{x=0}$  отрицательна, а она действительно отрицательна для любой восстанавливающей силы. Отсюда можно сделать вывод, что *все* колебания, амплитуды которых достаточно малы, являются простыми гармоническими колебаниями.

Функцию потенциальной энергии  $V(x)$ , соответствующую силе, подчиняющейся закону Гука, можно найти, вычислив работу, которую нужно совершить при перемещении частицы из положения  $x = 0$  в положе-

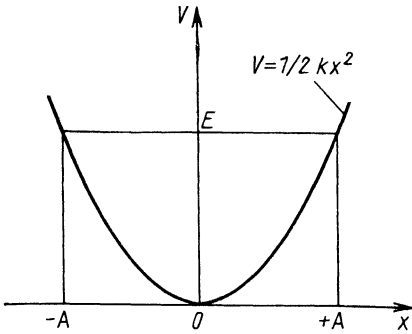


Рис. 8.5. Потенциальная энергия гармонического осциллятора пропорциональна  $x^2$ , где  $x$  — величина смещения из положения равновесия. Амплитуда колебаний определяется полной энергией осциллятора  $E$ , которая в классическом случае может иметь любое значение.

ние  $x = x$ , преодолевая действие восстанавливающей силы. При этом получим

$$V(x) = - \int_0^x F(x) dx = k \int_0^x x dx = \frac{1}{2} kx^2. \quad (8.19)$$

Эта функция изображена на рис. 8.5. Если энергия осциллятора равна  $E$ , то частица колеблется взад и вперед между точками  $x = -A$  и  $x = +A$ , при этом  $E$  и  $A$  связаны соотношением  $E = (1/2)kA^2$ .

Даже не проводя подробных вычислений, можно ожидать, что при квантовомеханическом рассмотрении

будет наблюдаться отличие от классической картины по трем пунктам. Во-первых, будет не непрерывный спектр разрешенных энергий, а дискретный, состоящий из набора определенных значений энергий. Во-вторых, самым нижним разрешенным значением энергии будет не  $E = 0$ , а некоторое определенное минимальное значение  $E = E_0$ . В-третьих, будет существовать конечная вероятность того, что частица «вырвется» из потенциальной ямы и уйдет за пределы  $-A$  или  $+A$ .

Уравнение Шредингера для гармонического осциллятора при  $V = (1/2)kx^2$  имеет следующий вид:

$$d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2) \left( E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0. \quad (8.20)$$

Это уравнение можно записать в более простой форме, вводя безразмерные параметры:

$$y = \left( \frac{1}{\hbar} \sqrt{km} \right)^{1/2} x = \sqrt{2\pi m\nu/\hbar} x \quad (8.21)$$

и

$$\alpha = (2E/\hbar) \sqrt{m/k} = 2E/h\nu, \quad (8.22)$$

где  $\nu$  — классическая частота колебаний, определяемая соотношением (8.18). Проводя такую замену, мы переходим от единиц измерения  $x$  и  $E$  — метров и джоулей — к соответствующим безразмерным. При введении  $y$  и  $\alpha$  уравнение Шредингера приобретает следующий вид:

$$d^2\psi/dy^2 + (\alpha - y^2)\psi = 0. \quad (8.23)$$

Решение уравнения (8.23) мы начнем с выяснения асимптотической формы, которую должна иметь функция  $\psi$  при  $y \rightarrow \pm\infty$ . Если какая-то волновая функция  $\psi$  описывает частицу, локализованную в пространстве, то эта функция должна стремиться к 0 при стремлении  $y$  к беско-

нечности, чтобы интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dy$  имел конечное значение, не равное 0. Перепишем уравнение (8.23) в следующем виде:

$$d^2\psi/dy^2 - (y^2 - \alpha)\psi = 0; \quad d^2\psi/dy^2 = (y^2 - \alpha)\psi; \quad \frac{d^2\psi/dy^2}{(y^2 - \alpha)\psi} = 1.$$

При  $y \rightarrow \infty$ ,  $y^2 \gg \alpha$  и

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{d^2\psi/dy^2}{y^2\psi} = 1. \quad (8.24)$$

Уравнению (8.24) удовлетворяет функция  $\psi_\infty$ , имеющая вид

$$\psi_\infty = \exp(-y^2/2), \quad (8.25)$$

поскольку

$$\lim_{y \rightarrow \infty} d^2\psi_\infty/dy^2 = \lim_{y \rightarrow \infty} (y^2 - 1)\exp(-y^2/2) = y^2 \exp(-y^2/2).$$

Уравнение (8.25) является асимптотической формой  $\psi$ . Теперь можно записать

$$\psi = f(y)\psi_\infty = f(y)\exp(-y^2/2), \quad (8.26)$$

где  $f(y)$  — функция  $y$ , которую нужно найти. Подставляя  $\psi$ , определенное соотношением (8.26), в уравнение (8.23), получим

$$d^2f/dy^2 - 2y(df/dy) + (\alpha - 1)f = 0. \quad (8.27)$$

Это — дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет  $f$ .

Обычный способ решения дифференциальных уравнений типа (8.27) заключается в том, что предполагают, что  $f(y)$  можно разложить в степенной ряд по  $y$ , а именно

$$f(y) = A_0 + A_1y + A_2y^2 + \dots + \sum_{n=0}^{\infty} A_n y^n, \quad (8.28)$$

и затем определяют значение коэффициентов  $A_n$ . Дифференцируя  $f$ , получаем

$$df/dy = A_1 + 2A_2y + 3A_3y^2 + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} nA_n y^{n-1}.$$

Умножим это уравнение на  $y$ :

$$ydf/dy = A_1y + 2A_2y^2 + 3A_3y^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} nA_n y^n. \quad (8.29)$$

Вторая производная функции  $f$  по  $y$  равна

$$d^2f/dy^2 = 1 \cdot 2A_2 + 2 \cdot 3A_3y + 3 \cdot 4A_4y^2 + \dots = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)A_n y^{n-2},$$

ее можно также записать в следующем виде:

$$d^2f/dy^2 = \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)A_{n+2}y^n. \quad (8.30)$$

Вычислив первые члены каждого из рядов, можно проверить, что два последних ряда действительно равны друг другу. Подставим теперь равенства (8.29) — (8.30) в уравнение (8.27), при этом мы получим

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+2)(n+1)A_{n+2} - (2n+1-\alpha)A_n]y^n = 0. \quad (8.31)$$

Для того чтобы это соотношение выполнялось при всех значениях  $y$ , выражение в скобках должно равняться 0 при всех значениях  $n$ . Откуда следует, что

$$(n+2)(n+1)A_{n+2} = (2n+1-\alpha)A_n$$

и

$$A_{n+2} = \frac{2n+1-\alpha}{(n+2)(n+1)} A_n. \quad (8.32)$$

С помощью этой *рекуррентной формулы* можно определить коэффициенты  $A_2, A_3, A_4$  через  $A_0$  и  $A_1$ . [Так как уравнение (8.27) является дифференциальным уравнением второго порядка, то его решение содержит две произвольные постоянные, в данном случае  $A_0$  и  $A_1$ ]. Начиная с  $A_0$  мы получаем последовательность коэффициентов  $A_2, A_4, A_6, \dots$ , а начиная с  $A_1$  — последовательность коэффициентов  $A_3, A_5, A_7, \dots$

### § 8.6. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР: УРОВНИ ЭНЕРГИИ

Нам нужно выяснить поведение функции  $\psi = f(y) \exp(-y^2/2)$  при  $y \rightarrow \infty$ .  $\psi$  может быть волновой функцией, имеющей физический смысл, если только  $\psi \rightarrow 0$  при  $y \rightarrow \infty$ . Поскольку  $f(y)$  умножается на  $\exp(-y^2/2)$ ,  $\psi$  будет удовлетворять указанному требованию при условии, что

$$\lim_{y \rightarrow \infty} f(y) < \exp(y^2/2).$$

(Как мы увидим ниже, не обязательно точно определять, насколько в пределе  $f$  должно быть меньше, чем  $\exp(y^2/2)$ .) Сравнить асимптотическое поведение функций  $f(y)$  и  $\exp(y^2/2)$  можно следующим удобным способом: разложим функцию  $\exp(y^2/2)$  в степенной ряд ( $f$  уже представлена в виде степенного ряда) и найдем затем, чему равно отношение последующих коэффициентов каждого ряда при  $n \rightarrow \infty$ . С помощью рекуррентной формулы (8.32) можно убедиться, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} A_{n+2}/A_n = 2/n.$$

Теперь, поскольку  $e^z = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \dots$ ,

можно разложить  $\exp(y^2/2)$  в степенной ряд следующим образом:

$$\begin{aligned} \exp(y^2/2) &= 1 + \frac{y^2}{2} + \frac{y^4}{2^2 \cdot 2!} + \frac{y^6}{2^3 \cdot 3!} + \dots = \sum_{n=0, 2, 4, \dots}^{\infty} \frac{1}{2^{n/2} \left(\frac{n}{2}\right)!} y^n = \\ &= \sum_{n=0, 2, 4, \dots}^{\infty} B_n y^n. \end{aligned}$$

Отношение последующих коэффициентов при  $y^n$  равно

$$\frac{B_{n+2}}{B_n} = \frac{2^{n/2} \left(\frac{n}{2}\right)!}{2^{(n+2)/2} \left(\frac{n+2}{2}\right)!} = \frac{2^{n/2} \left(\frac{n}{2}\right)!}{2 \cdot 2^{n/2} \cdot \left(\frac{n}{2} + 1\right) \left(\frac{n}{2}\right)!} = \frac{1}{2 \left(\frac{n}{2} + 1\right)} = \frac{1}{n+2}.$$

В пределе при  $n \rightarrow \infty$  это отношение стремится к  $1/n$ :  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{B_{n+2}}{B_n} = \frac{1}{n}$ .

Таким образом, следующие друг за другом коэффициенты степенного ряда, соответствующего функции  $f$ , уменьшаются *медленней*, чем аналогичные коэффициенты степенного ряда, соответствующего функции  $\exp(y^2/2)$ . Это означает, что выражение  $f(y) \exp(-y^2/2)$  не обращается в 0 при  $y \rightarrow \infty$ .

Из создавшегося положения есть простой выход. Если ряд, соответствующий  $f$ , обрывается при некотором значении  $n$ , так что все коэффициенты  $A_n$ , соответствующие значениям  $n$ , большим этого выделенного  $n$ , равны 0, то при  $y \rightarrow \infty$   $\psi$  стремится к нулю из-за множителя  $\exp(-y^2/2)$ . Другими словами, вполне допустимо, чтобы функция  $f$  была полиномом с конечным числом членов, а не бесконечным рядом. Из рекуррентной формулы

$$A_{n+2} = \frac{2n+1-\alpha}{(n+2)(n+1)} A_n$$

видно, что если при некотором значении  $n$

$$\alpha = 2n + 1, \tag{8.33}$$

то

$A_{n+2} = A_{n+4} = A_{n+6} = \dots = 0$ , что нам и нужно.

Равенство (8.33) касается только одной последовательности коэффициентов: или последовательности с четными  $n$ , начинающейся с  $A_0$ , или последовательности с нечетными  $n$ , начинающейся с  $A_1$ . При четных  $n$   $A_1$  должно равняться 0 и в полиноме должны быть только четные степени  $y$ , при нечетных  $n$   $A_0$  должно быть равно 0 и в полиноме должны присутствовать только нечетные степени  $y$ . В табл. 8.1 приведены значения полиномов для различных значений  $n$ .

Выполнение соотношения  $\alpha = 2n + 1$  — необходимое и достаточное условие, при котором волновое уравнение (8.23) имеет решения, удов-

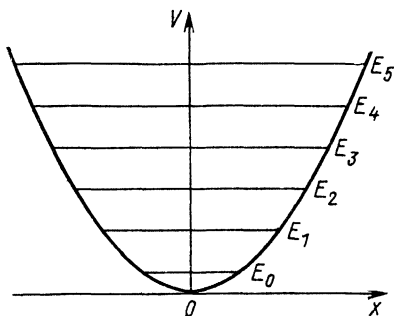


Рис. 8.6. Энергетические уровни гармонического осциллятора в квантовомеханическом случае.

летворяющие всем требованиям, предъявляемым к  $\psi$ . Из соотношения (8.22), определяющего  $\alpha$ , имеем  $\alpha_n = 2E/h\nu = 2n + 1$  или

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.34)$$

Таким образом, энергия гармонического осциллятора квантована с шагом  $h\nu$ , где  $\nu$  — классическая частота колебаний, а  $h$  — постоянная Планка. При этом уровни энергии расположены на одинаковом расстоянии друг от друга

(рис. 8.6), в то время как расстояние между уровнями энергии для частицы в ящике меняется. Видно, что минимальное значение энергии, которое может иметь осциллятор, соответствует  $n = 0$  и равно

$$E_0 = h\nu/2. \quad (8.35)$$

Это значение называется *нулевой энергией* потому, что энергия гармонического осциллятора, находящегося в равновесии с окружающей средой, при приближении температуры к  $0^\circ\text{K}$  стремится к  $E = E_0$ , а не к  $E = 0$ .

### § 8.7. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР: ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Каждому выбранному значению параметра  $\alpha_n$  отвечает своя волновая функция  $\psi_n$ . Каждая функция состоит из полинома  $H_n(y)$  (называемого *полиномом Эрмита*) с четными или нечетными степенями  $y$ , экспоненциального множителя  $\exp(-y^2/2)$  и численного коэффициента, выбранного так, чтобы  $\psi_n$  отвечало условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n|^2 dy = 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Таблица 8.1

Некоторые полиномы Эрмита

$n$	$H_n(y)$	$\alpha_n$	$E_n$	$n$	$H_n(y)$	$\alpha_n$	$E_n$
0	1	1	$\frac{1}{2}h\nu$	3	$8y^3 - 12y$	7	$\frac{7}{2}h\nu$
1	$2y$	3	$\frac{3}{2}h\nu$	4	$16y^4 - 48y^2 + 12$	9	$\frac{9}{2}h\nu$
2	$4y^2 - 2$	5	$\frac{5}{2}h\nu$	5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$	11	$\frac{11}{2}h\nu$



Общий вид  $n$ -й волновой функции следующий:

$$\psi_n = (2m\nu/\hbar)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2} \times H_n(y) \exp(-y^2/2). \quad (8.36)$$

Первые шесть полиномов Эрмита приведены в табл. 8.1, а соответствующие им волновые функции — на рис. 8.7. В каждом случае указана область, в которой была бы заключена частица с той же полной энергией  $E_n$ , испытывающая классические колебания; видно, что частица может проникать в области, запрещенные с классической точки зрения, т. е. ее амплитуда  $A$  с экспоненциально уменьшающейся вероятностью может превышать величину, определяемую энергией, — положение, сходное с тем, которое имело место в случае частицы, заключенной в ящике с жесткими стенками.

Интересно и поучительно сравнить плотности вероятностей классического гармонического осциллятора и квантовомеханического гармонического осциллятора одинаковой энергии. В верхней части рис. 8.8 изображена эта плотность для классического осциллятора: вероятность  $P$  обнаружения частицы — наибольшая в конечных точках ее движения, где она движется медленно, и наименьшая вблизи положения равновесия ( $x = 0$ ), где частица движется быстро. Поведение квантовомеханического осциллятора в его самом нижнем энергетическом состоянии с  $n = 0$  совершенно противоположно. Видно, что плотность вероятности  $|\psi_0|^2$  имеет максимальное значение при  $x = 0$  и уменьшается при удалении в любую сторону от этого положения. Однако при увеличении  $n$  это расхождение становится все менее и менее заметным. При усреднении же по  $x$  величина  $|\psi_0|^2$  ведет себя примерно так же, как и классическая вероятность  $P$ . Это еще один пример принципа соответствия, о котором говорилось в § 6.6. При переходе к большим квантовым числам квантовая физика дает такие же результаты, что и классическая физика.

Можно возразить, что хотя  $|\psi_{10}|^2$  при усреднении действительно приближается к  $P$ , при изменении  $x$   $|\psi_{10}|^2$  часто флуктуирует. Но это возражение имеет смысл только в том случае, если эти флуктуации можно

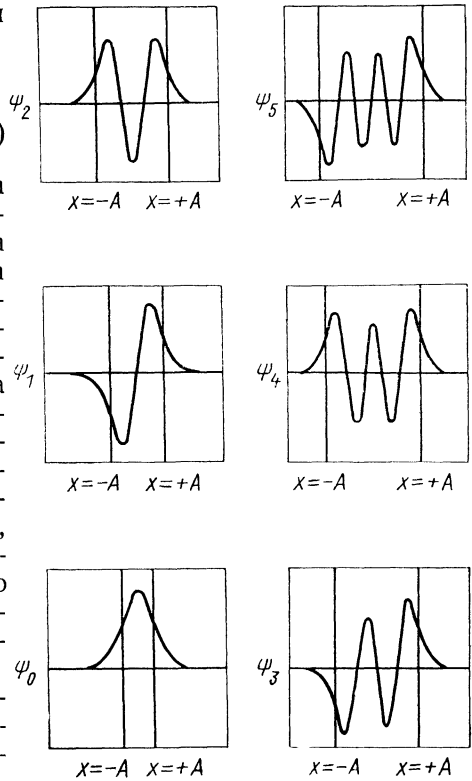


Рис. 8.7. Первые шесть волновых функций гармонического осциллятора. Вертикальные линии соответствуют границам  $+A$  и  $-A$  в которых колебался бы классический осциллятор с той же энергией.

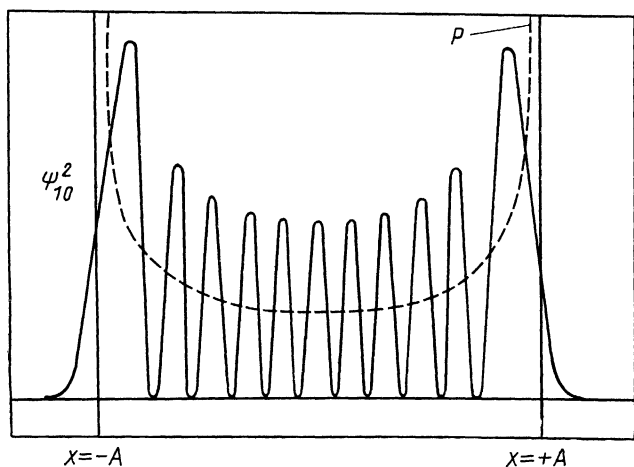
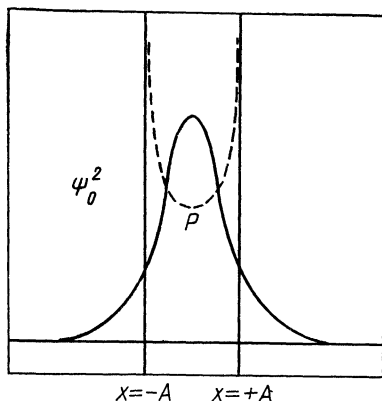


Рис. 8.8. Плотности вероятностей квантовомеханического гармонического осциллятора в состояниях с  $n = 0$  и  $n = 10$ . Пунктирной линией показаны плотности вероятностей для классического гармонического осциллятора с теми же энергиями.

наблюдать, а чем меньше расстояния между пиками и провалами, тем трудней наблюдать их из-за принципа неопределенности, не меняя физического состояния осциллятора. Экспоненциальные «хвосты»  $|\psi|^2$ , выходящие за пределы  $x = \pm A$ , также уменьшаются по величине при увеличении  $n$ .

### § 8.8. ЧАСТИЦА В ТРЕХМЕРНОМ ЯЩИКЕ

Хотя ряд интересных физических задач ограничен одним измерением, другие — в том числе и фундаментальная задача о строении атома — включают в себя три измерения. Рассматривая задачу о частице, заключенной в трехмерный ящик, мы познакомимся со способом решения трехмерного уравнения Шредингера и с общими свойствами его решений.

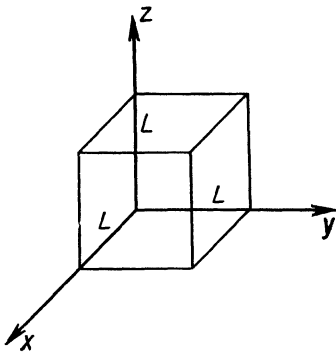


Рис. 8.9. Кубический ящик.

Трехмерное уравнение Шредингера для стационарных состояний имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2 + \\ + (2m/\hbar^2)(E - V)\psi = 0. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Простейшим ящиком, с которым нам удобно иметь дело, является куб с длиной ребра  $L$  и с бесконечно твердыми стенками, параллельными осям координат (рис. 8.9). Такому ящику соответствует функция потенциальной энергии  $V(x, y, z)$ , которая равна 0 внутри ящика и  $\infty$  вне его. Внутри ящика уравнение Шредингера имеет вид

$$\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2 + (2m/\hbar^2)E\psi = 0. \quad (8.38)$$

Мы должны решить его относительно волновой функции  $\psi$ , которая подчиняется граничному условию  $\psi = 0$  на ребрах ящика.

В уравнение (8.38) входят все три координаты  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Чтобы решить его, мы должны сначала разделить его на три независимых уравнения, в каждое из которых входит только одна координата. При этом мы считаем, что волновая функция  $\psi(x, y, z)$  является фактически произведением трех независимых функций:  $\psi_x(x)$ , зависящей только от  $x$ ,  $\psi_y(y)$ , зависящей только от  $y$ , и  $\psi_z(z)$ , зависящей только от  $z$ , т. е.

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z). \quad (8.39)$$

Такое допущение довольно разумно, поскольку при этом предполагается лишь, что изменение  $\psi$ , определяемое одной из координат, не зависит от изменения других координат. Возьмем частные производные от  $\psi = \psi_x\psi_y\psi_z$ :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \psi_y\psi_z \frac{d^2\psi_x}{dx^2};$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = \psi_x\psi_z \frac{d^2\psi_y}{dy^2};$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \psi_x\psi_y \frac{d^2\psi_z}{dz^2}.$$

Подставим эти частные производные вместе с  $\psi = \psi_x\psi_y\psi_z$  в уравнение (8.38)

$$\psi_y\psi_z \frac{d^2\psi_x}{dx^2} + \psi_x\psi_z \frac{d^2\psi_y}{dy^2} + \psi_x\psi_y \frac{d^2\psi_z}{dz^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_x\psi_y\psi_z = 0,$$

разделим полученное уравнение на  $\psi_x\psi_y\psi_z$  и перенесем вправо свободный член, при этом получим

$$\frac{1}{\psi_x} \frac{d^2\psi_x}{dx^2} + \frac{1}{\psi_y} \frac{d^2\psi_y}{dy^2} + \frac{1}{\psi_z} \frac{d^2\psi_z}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (8.40)$$

Все три члена в левой части уравнения (8.40) — функции разных переменных, а в правой части уравнения стоит постоянная, не зависящая от значений  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Поэтому каждый из членов в левой части должен быть по отдельности равен постоянной. Запишем это следующим образом:

$$(1/\psi_x) \cdot (d^2\psi_x/dx^2) = -k_x^2; \quad (8.41)$$

$$(1/\psi_y) \cdot (d^2\psi_y/dy^2) = -k_y^2; \quad (8.42)$$

$$(1/\psi_z) \cdot (d^2\psi_z/dz^2) = -k_z^2, \quad (8.43)$$

где величины  $k$  удовлетворяют следующему условию:

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 2mE/\hbar^2. \quad (8.44)$$

Уравнения (8.41) — (8.43) — обычные дифференциальные уравнения такого же вида, как и уравнение (8.1), и как уравнение (8.1) они могут иметь решение в виде синусов и косинусов. Согласно граничным условиям  $\psi = 0$ , на ребрах ящика — при  $x = 0$  или  $L$ , при  $y = 0$  или  $L$  и при  $z = 0$  или  $L$ . Но только синус равен 0 при значении аргумента, равном 0, поэтому он подходит для решения.

Таким образом, полная волновая функция имеет следующий вид:

$$\psi = \psi_x \psi_y \psi_z = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \quad (8.45)$$

где  $A$  — нормировочная константа, значение которой должно быть таким, чтобы  $\int |\psi|^2 x V = 1$ . Выбрав синусы в качестве решения, обеспечим выполнение условия, согласно которому  $\psi$  должна быть равна 0 при  $x = y = z = 0$ . Определим значения  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$ , при которых будет выполняться условие  $\psi = 0$  при  $x = y = z = L$ :

$$k_x L = n_x \pi, \quad n_x = 1, 2, 3, \dots;$$

$$k_y L = n_y \pi, \quad n_y = 1, 2, 3, \dots;$$

$$k_z L = n_z \pi, \quad n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Таким образом, волновые функции частицы в ящике в виде куба определяются формулой

$$\psi = A \sin(n_x \pi x/L) \sin(n_y \pi y/L) \sin(n_z \pi z/L), \quad n_x = 1, 2, 3, \dots; \\ n_y = 1, 2, 3, \dots; \quad n_z = 1, 2, 3, \dots, \quad (8.46)$$

а возможные значения энергии частицы равны

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2. \quad (8.47)$$

Три квантовых числа, по одному на каждую координату, нужны для того, чтобы определить каждое состояние, в случае же частицы, находившейся в одномерном ящике, для этого нужно было всего одно квантовое число. Это общая особенность трехмерных задач и мы снова столкнемся с ней в следующей главе, когда будем рассматривать атом водорода.

Интересное свойство соотношения (8.47) заключается в том, что один и тот же уровень энергии может относиться к различным квантовым состояниям. Например, частица, заключенная в ящике, имеет энергию  $9\pi^2\hbar^2/2mL^2$  в каждом из трех следующих квантовых состояний:

$$\left\{ \begin{matrix} n_x = 2 \\ n_y = 2 \\ n_z = 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} n_x = 1 \\ n_y = 2 \\ n_z = 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} n_x = 2 \\ n_y = 1 \\ n_z = 2 \end{matrix} \right\}.$$

Энергетические уровни такого типа называются *вырожденными*. Рассмотренный выше энергетический уровень трехкратно вырожден, потому что состояния с этой энергией описывают три различные волновые функции:

$$\psi_{221} = A \sin(2\pi x/L) \sin(2\pi y/L) \sin(\pi z/L);$$

$$\psi_{122} = A \sin(\pi x/L) \sin(2\pi y/L) \sin(2\pi z/L);$$

$$\psi_{212} = A \sin(2\pi x/L) \sin(\pi y/L) \sin(2\pi z/L).$$

Эти состояния отличаются друг от друга физически в других отношениях, например, собственные значения импульсов этих состояний неодинаковы.

## Задачи

1. Определите наименьшую энергию нейтрона, заключенного в кубический ящик с ребром  $10^{-14}$  м. (Такой порядок величины имеют размеры ядра.)
2. Согласно принципу соответствия, при переходе к большим квантовым числам квантовая теория должна давать те же результаты, что и классическая физика. Покажите, что при  $n \rightarrow \infty$  вероятность обнаружения частицы, заключенной в ящике, в промежутке от  $x$  до  $x + dx$  не зависит от  $x$  в соответствии с классическим результатом.
3. Определите энергии пяти самых нижних энергетических уровней частицы, заключенной в кубическом ящике. Какие из этих уровней являются вырожденными?
4. Определите значение нормировочной константы  $A$ , фигурирующей в соотношении (8.46), для волновой функции, заключенной в кубическом ящике, когда  $n_x = 1$ ,  $n_y = 2$  и  $n_z = 3$ .
5. Электрон заключен в кубическом ящике с ребром 1 Å. При какой температуре средняя энергия молекул идеального газа будет такой же, как минимальная энергия электрона в этом ящике?
6. Используя тот факт, что  $\alpha \geq 0$  (так как  $E \geq 0$ ), покажите, что при отрицательных значениях все коэффициенты  $A_n$  в уравнении (8.28) равны 0.
7. Покажите, что первые три волновые функции гармонического осциллятора являются нормированными решениями уравнения Шредингера.
8. Определите (в электронвольтах) нулевую энергию маятника с периодом в 1 сек.
9. Покажите, что средние значения  $\bar{T}$  и  $\bar{V}$  кинетической и потенциальной энергии гармонического осциллятора, находящегося в состоянии с  $n = 0$ , равны  $\bar{T} = \bar{V} = E_0/2$ . (В действительности это соотношение справедливо для всех состояний гармонического осциллятора.) Как сравнить этот результат с классическими значениями  $T$  и  $V$ ?

10. Важное свойство собственных функций оператора заключается в том, что они ортогональны друг другу, это означает, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_m dV = 0, \quad n \neq m.$$

Покажите справедливость этого соотношения для собственных функций частицы, находящейся в одномерном ящике, используя соотношение

$$\sin \theta = [\exp(i \theta) - \exp(-i \theta)]/2i.$$

11. Покажите, что собственные функции гармонического осциллятора ортогональны.

12. Рассмотрите частицу с массой  $m$ , заключенную в двумерный ящик с длиной  $L$ , шириной  $W$ . С помощью уравнения Шредингера покажите, что разрешенные значения энергии частицы в этом случае определяются соотношением

$$E = (\hbar^2/8m) (a^2/L^2 + b^2/W^2),$$

где  $a$  и  $b$  — положительные целые числа.

# Глава 9

## КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ АТОМА ВОДОРОДА

Квантовомеханическая теория атома, которая была развита вскоре после создания самой квантовой механики, стала фундаментальным вкладом в наши знания о физическом мире. Наряду с коренной ломкой взглядов на атомные явления эта теория позволила нам понять такие близкие проблемы, как характер взаимодействия атомов при образовании стабильных молекул, происхождение периодической таблицы элементов и наличие характерных электрических, магнитных и механических свойств у твердых тел. Все эти вопросы мы будем изучать в следующих главах, а сейчас сосредоточим внимание на квантовой теории атома водорода и на возможности интерпретации ее формальных математических результатов на языке близких представлений.

### § 9.1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

Атом водорода состоит из протона — частицы с электрическим зарядом, равным  $+e$ , и электрона — частицы с отрицательным зарядом  $-e$ , которая в 1836 раз легче протона. Для удобства будем считать, что протон покоится, а электрон, удерживаемый электрическим полем протона, движется вблизи него. (Как и в теории Бора, поправку на движение протона легко учесть путем замены массы электрона на приведенную массу  $m'$ .) Трехмерное уравнение Шредингера для электрона, которое мы должны использовать в случае атома водорода, имеет следующий вид:

$$\nabla^2\psi + (2m/\hbar^2)(E - V)\psi = 0,$$

или в декартовых координатах

$$\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2 + (8\pi^2m/\hbar^2)(E - V)\psi = 0. \quad (9.1)$$

В данном случае потенциальная энергия  $V$  представляет собой электростатическую потенциальную энергию заряда  $-e$ , находящегося на расстоянии  $r$  от другого заряда,  $+e$ :

$$V = -e^2/4\pi\epsilon_0 r. \quad (9.2)$$

Поскольку  $V$  является функцией  $r$ , а не  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , мы не можем равенство (9.2) прямо подставить в уравнение (9.1). У нас есть два пути: выра-

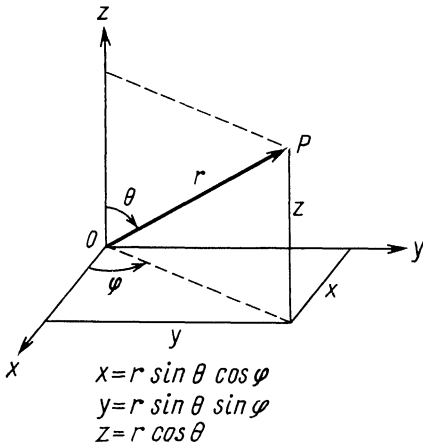


Рис. 9.1. Сферические координаты.

$\varphi = \text{arctg}(y/x)$  — угол между проекцией радиуса-вектора на плоскость  $xy$  и осью  $+x$ , измеренный в направлении, указанном на рисунке (азимутальный угол).

На поверхности сферы с центром в точке  $O$  линии, имеющие постоянный зенитный угол  $\theta$ , подобны параллелям, характеризующим широту на глобусе (следует заметить, что значение  $\theta$  для точки *не эквивалентно* широте; например, экватору соответствует  $\theta = 90^\circ$ , но широта экватора равна  $0^\circ$ ); линии же, имеющие постоянный азимутальный угол  $\varphi$ , подобны меридианам, характеризующим долготу (здесь определения совпадают, если ось глобуса направить по оси  $+z$ , а ось  $+x$  взять за начало отсчета угла  $\varphi$ ).

В сферических координатах уравнение Шредингера приобретает следующий вид:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0. \quad (9.3)$$

Подставив вместо потенциальной энергии  $V$  ее значение, определяемое равенством (9.2), и умножив обе части уравнения на  $r^2 \sin^2 \theta$ , получим

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \times \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \psi = 0. \quad (9.4)$$

Уравнение (9.4) является уравнением в частных производных для волновой функции электрона, находящегося в атоме водорода. Вместе с различными условиями, которым должна удовлетворять функция  $\psi$ , рассмотренными в гл. 7 (например, требованием, согласно которому

здесь  $V$  в декартовых координатах, заменив  $r$  на  $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ , или записать уравнение Шредингера в сферических координатах  $r, \theta, \varphi$ , определенных на рис. 9.1. Оказывается, благодаря симметрии физической картины переход к сферическим координатам существенно упрощает решение задачи.

Сферические координаты точки  $P$ , изображенные на рис. 9.1, имеют следующий смысл:

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  — длина радиуса-вектора от начала координат до точки  $P$ ;

$\theta = \text{arccos} \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$  — угол между радиусом-вектором и осью  $+z$  (зенитный угол);



функция  $\psi$  должна иметь только одно значение в каждой точке  $r, \theta, \varphi$ ), это уравнение полностью определяет поведение электрона. Чтобы узнать, как же ведет себя электрон, нужно решить уравнение (9.4) относительно  $\psi$ .

## § 9.2. РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ

Преимущество записи уравнения Шредингера в сферических координатах при решении задачи об атоме водорода заключается в том, что в таком виде его легко разделить на три уравнения, каждое из которых зависит только от одной координаты. Мы по существу используем прием, который применили в гл. 8 при решении задачи о частице в трехмерном ящике. Будем искать решения, в которых волновая функция  $\psi(r, \theta, \varphi)$  является произведением трех различных функций:  $R(r)$ , зависящей только от  $r$ ;  $\Theta(\theta)$ , зависящей только от  $\theta$ , и  $\Phi(\varphi)$ , зависящей только от  $\varphi$ , т. е. предположим, что

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (9.5)$$

Функция  $R(r)$  характеризует изменение волновой функции электрона вдоль радиуса-вектора при постоянных  $\theta$  и  $\varphi$ . Функция  $\Theta(\theta)$  описывает изменение  $\psi$  в зависимости от зенитного угла  $\theta$  вдоль меридиана на сфере, центром которой служит ядро, при постоянных  $r$  и  $\varphi$ . Функция  $\Phi(\varphi)$  характеризует изменение  $\psi$  в зависимости от азимутального угла  $\varphi$  вдоль параллели на сфере, центром которой служит ядро, при постоянных  $r$  и  $\theta$ . Записав соотношение (9.5) в более простой форме  $\psi = R\Theta\Phi$ , видим, что

$$\partial\psi/\partial r = \Theta\Phi \cdot (\partial R/\partial r); \quad \partial\psi/\partial\theta = R\Phi \cdot (\partial\Theta/\partial\theta); \quad \partial^2\psi/\partial\varphi^2 = R\Theta \cdot (\partial^2\Phi/\partial\varphi^2).$$

Таким образом, подставив  $R\Theta\Phi$  вместо  $\psi$  в уравнение Шредингера для атома водорода и разделив все уравнение на  $R\Theta\Phi$ , получим

$$\begin{aligned} \sin^2\theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} + \\ + \frac{2mr^2 \sin^2\theta}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = 0. \end{aligned} \quad (9.6)$$

Третий член уравнения (9.6) есть функция только азимутального угла  $\varphi$ , другие же члены — функции только  $r$  и  $\theta$ . Перепишем уравнение (9.6) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2\theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) + \frac{2mr^2 \sin^2\theta}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = \\ = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Это соотношение может быть справедливо только в том случае, если обе стороны равны одной и той же постоянной, поскольку они являются функциями различных переменных. Как мы увидим дальше, эту

постоянную удобно обозначить как  $m_l^2$ . Таким образом, дифференциальное уравнение для функции  $\Phi$  принимает следующий вид:

$$-\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m_l^2. \quad (9.8)$$

Подставим  $m_l^2$  в правую часть уравнения (9.7), разделим все уравнение на  $\sin^2\theta$  и затем перегруппируем члены:

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right). \quad (9.9)$$

Снова мы получаем уравнение, в обеих частях которого стоят разные переменные, это значит, что каждая из сторон должна равняться одной и той же постоянной. Снова по причинам, которые будут ясны позднее, обозначим эту постоянную как  $l(l+1)$ . Уравнения для функций  $\Theta$  и  $R$  принимают вид:

$$\frac{m_l^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1); \quad (9.10)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1). \quad (9.11)$$

Уравнения (9.8), (9.10) и (9.11) обычно записывают следующим образом:

$$d^2\Phi/d\varphi^2 + m_l^2\Phi = 0; \quad (9.12)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0; \quad (9.13)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (9.14)$$

Каждое из этих уравнений — простое дифференциальное уравнение для одной функции, зависящей от одной переменной. Таким образом, мы выполнили нашу задачу — упростили уравнение Шредингера для атома водорода, которое вначале было уравнением в частных производных для функции  $\psi$ , зависящей от трех переменных.

### § 9.3. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Первое из рассмотренных выше уравнений (9.12) легко решается:

$$\Phi(\varphi) = A \exp(i m_l \varphi). \quad (9.15)$$

Здесь  $A$  — постоянная интегрирования. Мы уже говорили, что одно из условий, которому должна удовлетворять волновая функция  $\psi$ , — это требование однозначности функции, а следовательно, и  $\Phi$ , которая является частью полной волновой функции в любой точке пространства. Из рис. 9.2 видно, что одной и той же меридиональной плоскости соот-

ветствуют углы  $\varphi$  и  $\varphi + 2\pi$ . Следовательно, должно выполняться соотношение  $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$  или  $A \exp(im_l\varphi) = A \exp[im_l(\varphi + 2\pi)]$ , которое справедливо, только когда  $m_l$  равно 0 или положительному или отрицательному целому числу ( $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ). Постоянную  $m_l$  называют *магнитным квантовым числом* атома водорода.

Дифференциальное уравнение (9.12) для  $\Theta(\theta)$  имеет довольно сложное решение, которое выражается через полиномы, называемые *присоединенными функциями Лежандра*. В данный момент для нас важно знать об этих функциях, что они существуют, только когда постоянная  $l$  является целым числом, равным или большим  $|m_l|$ . Это требование можно записать в виде условия, которому должно удовлетворять  $m_l$ :  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

Постоянная  $l$  называется *орбитальным квантовым числом*. Решение уравнения (9.14) для радиальной части волновой функции атома водорода  $R(r)$  также имеет сложный вид и выражается через полиномы, называемые *присоединенными функциями Лагера*. Уравнение (9.14) имеет решение, только когда энергия  $E$  положительна или имеет одно из отрицательных значений  $E_n$  (означающих, что электрон связан в атоме), определяемых соотношением

$$E_n = - (me^4 / 32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2) \left( \frac{1}{n^2} \right), \quad (9.16)$$

где  $n$  — целое число. Мы видим, что это абсолютно та же самая формула для энергетических уровней атома водорода, которую получил Бор.

Другое условие, которое должно выполняться для того, чтобы уравнение (9.14) имело решение, заключается в том, что  $n$ , известное под названием *главного квантового числа*, должно быть равно или больше чем  $l + 1$ . Это требование можно записать в виде условия, налагаемого на  $l$ , в следующем виде:  $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ . Таким образом, можно составить табличку из трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  вместе с их допустимыми значениями:

$$\left. \begin{aligned} n = 1, 2, 3, \dots & \text{— главное квантовое число;} \\ l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1) & \text{— орбитальное квантовое число;} \\ m_l = 0, \pm 1, 2, \dots, \pm l & \text{— магнитное квантовое число.} \end{aligned} \right\} \quad (9.17)$$

В предыдущей главе было показано, что в случае трехмерного движения три квантовых числа появляются естественным образом, поэтому

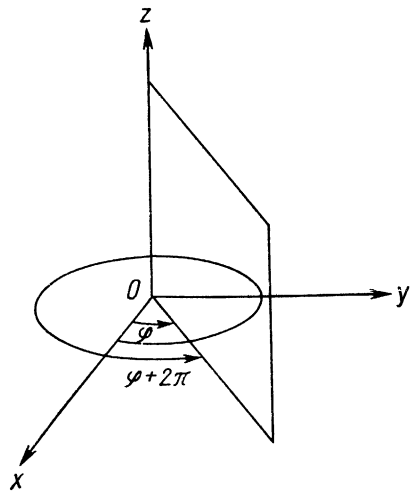


Рис. 9.2. Углы  $\varphi$  и  $\varphi + 2\pi$  отвечают одной и той же меридиональной плоскости.

Таблица 9.1

Нормированные волновые функции атома водорода для  $n = 1, 2$  и 3

(величина  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,53 \text{ \AA}$  равна радиусу самой внутренней боровской орбиты)

$n$	$l$	$m_l$	$\Phi(\varphi)$	$\Theta(\theta)$	$R(r)$	$\psi(r, \theta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a_0^3} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}a_0^3} (2-r/a_0) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}a_0^3} \cdot e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	$\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{+i\varphi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}a_0^3} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{+i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{81\sqrt{3}a_0^3} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi a_0^3}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6}a_0^3} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos \theta$
3	1	$\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{+i\varphi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6}a_0^3} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin \theta e^{+i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\frac{4}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{r^2}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0} e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	$\pm 1$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{+i\varphi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{r^2}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{+i\varphi}$
3	2	$\pm 2$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{+2i\varphi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30}a_0^3} \frac{r^2}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta e^{+2i\varphi}$

не удивительно, что для описания трехмерного движения электрона в атоме водорода тоже нужны три квантовых числа. Следует еще раз обратить внимание на то, как в квантовомеханических теориях частиц, заключенных в определенных областях пространства, неизбежно появляются квантовые числа.

Чтобы показать зависимость  $R$ ,  $\Theta$  и  $\Phi$  от квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , можно записать волновую функцию электрона следующим образом:

$$\psi = R_{nl}\Theta_{lm}\Phi_{m_l} \quad (9.18)$$

Волновые функции  $R$ ,  $\Theta$  и  $\Phi$  вместе с  $\psi$  для значений  $n = 1, 2, 3$  приведены в табл. 9.1.

#### § 9.4. ГЛАВНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

Нельзя ли объяснить квантовые числа атома водорода с точки зрения классической модели атома? Как мы увидели в гл. 5, она аналогична планетарной модели строения солнечной системы, за исключением того, что силы, удерживающие электрон вблизи ядра, обратно пропорциональны квадрату радиуса, — электрические, а не гравитационные. Как удалось показать Ньютону с помощью трех эмпирических законов Кеплера, в планетарном движении *сохраняются*, т. е. остаются постоянными все время две величины: скаляр *полной энергии* и вектор *момента количества движения* каждой планеты. В классическом случае полная энергия может иметь любое значение, но она, конечно, должна быть отрицательна, если планета постоянно связана с солнечной системой. В квантовомеханической теории атома водорода энергия электрона также является постоянной, однако, в то время как она может иметь любые положительные значения, набор отрицательных энергий, которые может иметь электрон, определяется формулой

$$E_n = - (me^4/32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2)(1/n^2). \quad (9.16)$$

Теорию движения планет можно также разработать исходя из уравнения Шредингера, при этом окажется, что на энергию будут накладываться ограничения, аналогичные соотношению (9.16). Однако главное квантовое число  $n$  для любой из планет оказывается настолько огромным, что расстояние между разрешенными уровнями энергии становится практически ненаблюдаемым. Поэтому классическая физика дает правильное описание движения планет, но терпит неудачу при описании атома.

Таким образом, квантование энергии электрона в атоме водорода описывается главным квантовым числом  $n$ .

#### § 9.5. ОРБИТАЛЬНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

Объяснение орбитального квантового числа  $l$  менее наглядно. Рассмотрим дифференциальное уравнение для радиальной части  $R(r)$  волновой функции  $\psi$ :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (9.14)$$

Это уравнение связано только с радиальным движением электрона, т. е. с его движением по направлению к ядру или от него, однако мы видим, что в него входит полная энергия электрона  $E$ . В полную энергию электрона входит кинетическая энергия орбитального движения, которое не должно быть связано с его радиальным движением. Это противоречие можно устранить с помощью следующих рассуждений. Кинетическая энергия электрона имеет две составляющие:  $T_{\text{рад}}$ , связанную с движением электрона к ядру или от него, и  $T_{\text{орб}}$ , связанную с движением электрона вокруг ядра. Потенциальная энергия электрона является электростатической энергией  $V = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ . Таким образом, полная энергия электрона равна

$$E = T_{\text{рад}} + T_{\text{орб}} + V = T_{\text{рад}} + T_{\text{орб}} - e^2/4\pi\epsilon_0 r.$$

Подставив это выражение для  $E$  в уравнение (9.14), после небольшой перегруппировки получим

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ T_{\text{рад}} + T_{\text{орб}} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0. \quad (9.19)$$

Если бы два последних члена в квадратных скобках этого уравнения взаимно уничтожались, то мы получили бы то, что нам нужно: дифференциальное уравнение для  $R(r)$ , в которое входят только функции от радиуса-вектора. Следовательно, нам нужно, чтобы

$$T_{\text{орб}} = \hbar^2 l(l+1)/2mr^2. \quad (9.20)$$

Орбитальная кинетическая энергия электрона есть

$$T_{\text{орб}} = mv_{\text{орб}}^2/2.$$

Так как момент количества движения  $L$  электрона равен  $L = mv_{\text{орб}}r$ , запишем орбитальную кинетическую энергию в следующем виде:  $T_{\text{орб}} = L^2/2mr^2$ . Теперь, используя соотношение (9.20), получаем

$$L^2/2mr^2 = \hbar^2 l(l+1)/2mr^2$$

или

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar. \quad (9.21)$$

Этот результат можно объяснить следующим образом: поскольку орбитальное квантовое число  $l$  может принимать только значения  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ , то электрон может иметь только те значения момента количества движения, которые определяются соотношением (9.21). Как и полная энергия  $E$ , момент количества движения сохраняется и квантуется. При этом величина  $\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек является естественной единицей момента количества движения. Возвращаясь к макроскопическому движению планет, можно отметить, что квантовые числа, соответствующие их моментам количества движения, настолько велики, что экспериментально нельзя увидеть разделение состояний с различными моментами количества движения на дискретный спектр. Например, момент количества движения электрона (или какого-нибудь другого тела) с орбитальным квантовым числом 2 равен

$L = \sqrt{2(2+1)\hbar} = \sqrt{6}\hbar = 2,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек, а орбитальный момент количества движения Земли равен  $2,7 \cdot 10^{40}$  Дж·сек. Обычно состояния с различными моментами количества движения обозначают буквами, при этом  $s$  соответствует  $l = 0$ ,  $p$  соответствует  $l = 1$  и так далее, согласно следующей схеме:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \quad i \dots$$

Эти особые обозначения происходят от эмпирической классификации спектров по сериям, называемым острая (*sharp*), главная (*principal*), диффузная (*diffuse*) и фундаментальная (*fundamental*). Эта классификация существовала еще до создания теории атома. Таким образом, в  $s$ -состоянии момент количества движения отсутствует, момент количества движения  $p$ -состояния равен  $\sqrt{2}\hbar$  и т. д. Комбинация главного квантового числа с буквой, характеризующей орбитальный момент количества движения, является удобным и широко распространенным способом обозначения атомных состояний. При этом обозначении, например, состояние с  $n = 2$  и  $l = 0$  есть  $2s$ -состояние, а с  $n = 4$  и  $l = 2$ — $4d$ -состояние. В табл. 9.2 приведены обозначения состояний атома водорода вплоть до  $n = 6$  и  $l = 5$ .

Т а б л и ц а 9.2

Условное обозначение атомных состояний водорода

$n$	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$
1	1s					
2	2s	2p				
3	3s	3p	3d			
4	4s	4p	4d	4f		
5	5s	5p	5d	5f	5g	
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h

## § 9.6. МАГНИТНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

Орбитальное квантовое число  $l$  определяет величину момента количества движения электрона. Однако момент количества движения, как и импульс, является векторной величиной, и для того чтобы его описать полностью, нужно задать как его величину, так и *направление*. (Напомним, что вектор  $\mathbf{L}$  перпендикулярен плоскости, в которой происходит вращательное движение, и его направление определяется правилом правой руки: когда пальцы правой руки направлены в сторону движения, большой палец указывает направление  $\mathbf{L}$ . Это правило поясняется рис. 9.3.)

Каковы же возможные направления  $\mathbf{L}$  в случае атома водорода? Ответ на этот вопрос станет ясен, если мы представим себе, что электрон, вращающийся вокруг ядра, является микроскопической петлей

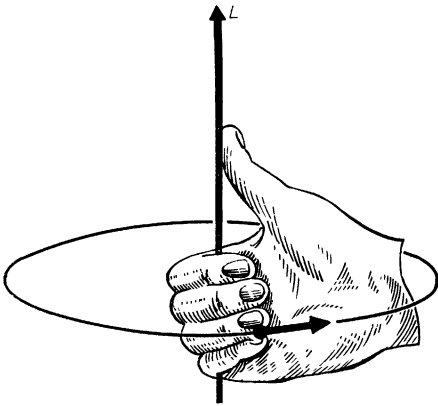


Рис. 9.3. Правило правой руки для момента количества движения.

лелен или антипараллелен направлению поля. Чтобы вычислить потенциальную энергию  $V_M$ , условимся сначала об исходном положении, в котором по определению  $V_M = 0$ . (Так как на опыте всегда наблюдают только за *изменениями* потенциальной энергии, то выбор исходного положения произволен.) Удобно считать, что  $V_M = 0$ , когда  $\theta = 90^\circ$ , т. е. когда вектор  $\mu$  перпендикулярен  $\mathbf{B}$ . Потенциальная энергия при любой другой ориентации  $\mu$  равна внешней работе, которую нужно совершить, чтобы повернуть диполь из положения, соответствующего  $\theta = 90^\circ$ , до положения, соответствующего новой ориентации и, следовательно, новому углу  $\theta$ . Таким образом,

$$V_M = \int_{90^\circ}^{\theta} \tau d\theta = \mu B \int_{90^\circ}^{\theta} \sin \theta d\theta = -\mu B \cos \theta. \quad (9.22)$$

Когда направления  $\mu$  и  $\mathbf{B}$  совпадают, потенциальная энергия имеет минимальное значение  $V_M = -\mu B$ . Это естественное следствие того, что магнитный диполь стремится принять направление вдоль внешнего магнитного поля.

Поскольку магнитный момент орбитального электрона в атоме водорода определяется его моментом количества движения  $\mathbf{L}$ , то величина магнитного вклада в полную энергию атома, находящегося в магнитном поле, зависит как от величины  $\mathbf{L}$ , так и от его ориентации относительно поля. Магнитный момент петли с током  $\mu = iA$ , где  $i$  — ток, а  $A$  — площадь, охватываемая петлей. Электрон, вращающийся со скоростью  $v$  об/сек по круговой орбите радиусом  $r$ , эквивалентен току  $-ev$  (поскольку заряд электрона  $-e$ ); следовательно, его магнитный момент равен  $\mu = -ev\pi r^2$ . Линейная скорость  $v$  электрона равна  $2\pi\nu r$ , откуда его момент количества движения  $L = mvr = 2\pi m\nu r^2$ .

Сравнивая выражения для магнитного момента  $\mu$  и момента количества движения  $L$ , видим, что для орбитального электрона

$$\mu = -(e/2m)\mathbf{L}. \quad (9.23)$$

тока и подобно магнитному диполю обладает магнитным полем. Во внешнем магнитном поле  $\mathbf{B}$  магнитный диполь обладает потенциальной энергией  $V_M$ , величина которой зависит как от величины  $\mu$  его магнитного момента, так и от ориентации этого момента относительно поля (рис. 9.4). Вращающий момент  $\tau$ , действующий на магнитный диполь в магнитном поле с индукцией  $\mathbf{B}$ , равен  $\tau = \mu B \sin \theta$ , где  $\theta$  — угол между  $\mu$  и  $\mathbf{B}$ . Этот момент максимален, когда диполь перпендикулярен к направлению поля, и равен 0, когда он парал-



Величина  $(-e/2m)$ , в которую входят только заряд и масса электрона, называется его *гиромангнитным отношением*. Знак минус означает, что направление  $\mu$  противоположно направлению  $L$ . Несмотря на то что приведенное выше выражение для магнитного момента орбитального электрона получено классическим способом, квантовая механика дает такой же результат. Таким образом, магнитная потенциальная энергия атома в магнитном поле равна

$$\mu V_M = (e/2m)LB \cos \theta \quad (9.24)$$

и является функцией  $B$  и  $\theta$ . Мы уже знаем, что величина  $L$  момента количества движения  $L$  орбитального электрона квантуется и, являясь функцией орбитального квантового числа  $l$ , определяется формулой  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ . Следовательно, не удивительно, что и *направление*  $L$  по отношению к внешнему магнитному полю также квантуется. Это явление часто называют *пространственным квантованием*. Магнитное квантовое число  $m_l$  характеризует направление  $L$ , определяя компоненту  $L$  в направлении поля. Если считать, что направление магнитного поля параллельно направлению оси  $z$ , то компонента  $L$  в этом направлении равна

$$L_z = m_l \hbar. \quad (9.25)$$

Возможные значения  $m_l$  при данном  $l$  лежат в пределах от  $+l$  до  $-l$ , проходя через 0, так что число возможных ориентаций вектора момента количества движения  $L$  в магнитном поле равно  $2l + 1$ . Когда  $l = 0$ ,  $L_z$  имеет только одно значение, равное 0. Это означает, что  $L$  перпендикулярно  $B$  (и  $V_M = 0$ ). При  $l = 1$   $L_z$  может быть равно  $\hbar$ , 0 или  $-\hbar$ ; при  $l = 2$   $L_z$  может принимать значение  $2\hbar$ ,  $\hbar$ , 0,  $-\hbar$  или  $-2\hbar$  и т. д. Мы видим, что  $L$  никогда не может быть строго параллельно или антипараллельно  $B$ , поскольку  $L_z$  всегда меньше, чем величина  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  полного момента количества движения.

Пространственное квантование орбитального момента количества движения атома водорода изображено на рис. 9.5. Мы должны считать, что атом, характеризующийся некоторым значением  $m_l$ , во внешнем магнитном поле имеет определенную ориентацию момента количества движения  $L$  относительно этого поля.

Рис. 9.5. Пространственное квантование орбитального момента количества движения.

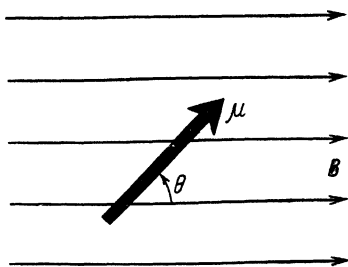
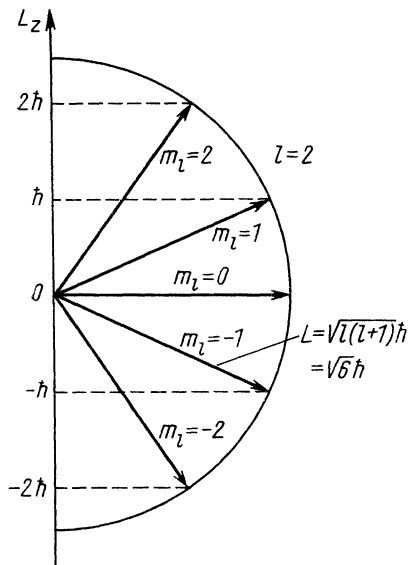


Рис. 9.4. Магнитный дипольный момент  $\mu$  расположен под углом  $\theta$  к направлению магнитного поля.

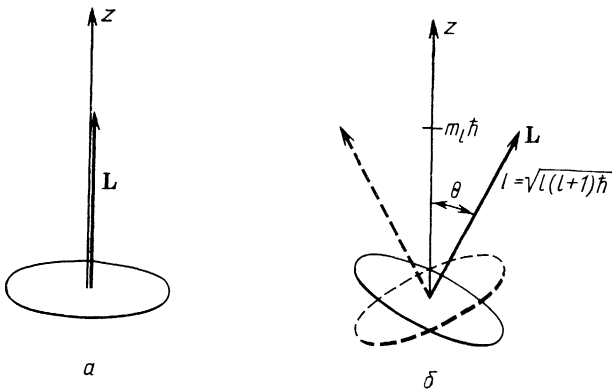
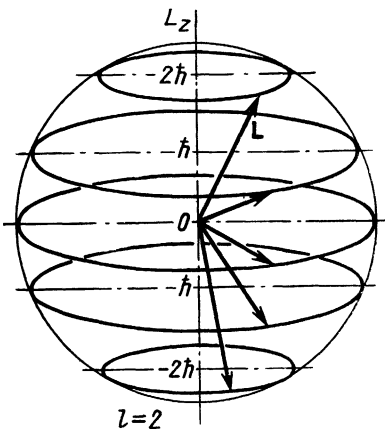


Рис. 9.6. Согласно принципу неопределенности вектор  $\mathbf{L}$  момента количества движения не может иметь определенного направления в пространстве.

В отсутствие внешнего магнитного поля направление оси  $z$  совершенно произвольно. Поэтому можно с полным основанием считать, что компонента  $\mathbf{L}$  в любом выбранном нами направлении равна  $m_l \hbar$  (роль внешнего магнитного поля заключается в том, что оно является экспериментально задаваемым опорным направлением, относительно которого можно измерять  $L_z$ ).

Почему квантуется только одна компонента  $\mathbf{L}$ ? Это связано с тем обстоятельством, что  $\mathbf{L}$  никогда не может занимать определенного положения относительно оси  $z$ , а вычерчивает в пространстве конус таким образом, что проекция  $L_z$  равна  $m_l \hbar$ . Причина этого явления заключается в принципе неопределенности: если бы вектор  $\mathbf{L}$  имел определенное направление в пространстве, то  $L_x$ ,  $L_y$  и  $L_z$  имели бы вполне определенные значения и электрон находился бы в определенной плоскости. На-

Рис. 9.7. Вектор  $\mathbf{L}$  момента количества движения постоянно прецессирует вокруг оси  $z$ .



пример, если бы вектор  $\mathbf{L}$  был направлен вдоль оси  $z$ , то электрон все время находился бы в плоскости  $xy$  (рис. 9.6, а). Это могло бы быть только в том случае, если бы компонента  $p_z$  импульса электрона в направлении  $z$  имела бы бесконечно большую неопределенность, что, конечно, невозможно, если электрон является частью атома водорода. Однако, поскольку в действительности определенные значения имеют только одна компонента вектора  $\mathbf{L}$ , а именно  $L_z$ , и его величина  $L$  и  $|\mathbf{L}| > |L_z|$ , то положение электрона не ограничено одной плоскостью (рис. 9.6, б), а характеризуется некоторой неопределенностью, как и в случае координат электрона. Направление  $\mathbf{L}$  постоянно меняется, как показано на рис. 9.7, так что

средние значения  $L_x$  и  $L_y$  равны 0, хотя  $L_z$  все время имеет определенное значение  $m_l \hbar$ .

### § 9.7. НОРМАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА

Из рис. 9.5 видно, что угол  $\theta$  между  $\mathbf{L}$  и осью  $z$  может принимать только некоторые значения, определяемые соотношением

$$\cos \theta = m_l / \sqrt{l(l+1)},$$

в то же время допустимые значения  $L$  определяются соотношением

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar.$$

Для определения магнитной энергии, которой обладает атом с магнитным квантовым числом  $m_l$ , помещенный в магнитное поле  $\mathbf{B}$ , подставим выражение для  $\cos \theta$  и  $L$  в равенство (9.24), при этом получим

$$V_m = m_l (e \hbar / 2m) B. \quad (9.26)$$

Величина  $e \hbar / 2m$  называется *магнетоном Бора* и равна  $9,27 \times 10^{-24}$  Дж/вб  $\cdot$  м<sup>2</sup>. Таким образом, энергия определенных атомных состояний в магнитном поле зависит как от величины  $m_l$ , так и от величины  $l$ . Когда атом находится в магнитном поле, состояние с главным квантовым числом распадается на несколько подсостояний с энергиями, несколько большими или несколько меньшими энергии этого состояния в отсутствие магнитного поля. Это явление приводит к «расщеплению» отдельных спектральных линий атома, излучающего в магнитном поле, на изолированные линии, причем степень расщепления зависит от величины магнитного поля. Явление расщепления спектральных линий в магнитном поле называется *эффектом Зеемана* по имени датского физика Зеемана, который впервые наблюдал его в 1896 г. Эффект Зеемана является наглядным подтверждением пространственного квантования.

### § 9.8. МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

В § 9.5 и 9.6 показано, что момент количества движения  $\mathbf{L}$  атома водорода квантуется по величине и по направлению, при этом

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (9.21)$$

и

$$L_z = m_l \hbar. \quad (9.25)$$

Для дальнейшего рассмотрения удобнее переписать выражение (9.21) в эквивалентной форме

$$L^2 = l(l+1) \hbar^2 \quad (9.27)$$

(при этом видно, что  $L^2$  — квадрат модуля  $\mathbf{L}$  — квантуется). Поскольку  $L_z$  и  $L^2$  ограничены некоторыми определенными значениями,  $L_z$  и  $L^2$

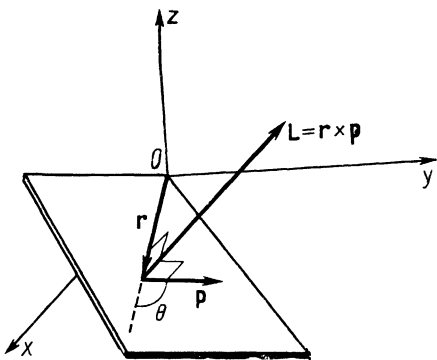


Рис. 9.8. Момент количества движения  $\mathbf{L}$  частицы, которая характеризуется радиусом-вектором  $\mathbf{r}$  и импульсом  $\mathbf{p}$ , перпендикулярен плоскости, в которой расположены  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$ , и равен  $rp \sin \theta$ .

должны быть собственными значениями, соответствующими операторам момента количества движения  $\hat{L}_z$  и  $\hat{L}^2$ , и волновые функции атома водорода должны быть собственными функциями этих операторов. Убедимся, что это действительно так.

Чтобы получить операторы  $\hat{L}_z$  и  $\hat{L}^2$  в явном виде, поступим согласно рекомендациям § 7.7: сначала выразим  $L_z$  и  $L^2$  через координаты  $x, y, z$  и компоненты импульса  $p_x, p_y, p_z$ , а потом заменим их соответствующими дифференциальными операторами:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x};$$

$$\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial y};$$

$$\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial z}.$$

Момент количества движения  $\mathbf{L}$  частицы с импульсом  $\mathbf{p}$ , находящейся в точке  $\mathbf{r}$ , определяется векторной формулой  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  (рис. 9.8).

Согласно определению векторного произведения компоненты вектора в декартовых координатах есть

$$L_x = yp_z - zp_y; \quad L_y = zp_x - xp_z; \quad L_z = xp_y - yp_x,$$

откуда соответствующие операторы имеют следующий вид:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \quad (9.28)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad (9.29)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (9.30)$$

В сферических координатах эти операторы выглядят так:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (9.31)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (9.32)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (9.33)$$

Квадрат модуля  $\mathbf{L}$  есть

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

или

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x \hat{L}_x + \hat{L}_y \hat{L}_y + \hat{L}_z \hat{L}_z.$$

Подставив сюда значения  $L_x$ ,  $L_y$  и  $L_z$ , определяемые выражениями (9.31) — (9.33), и выполнив дифференцирование, получим

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (9.34)$$

Теперь подействуем оператором  $\hat{L}_z$  на волновую функцию атома водорода:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (9.35)$$

Получим

$$\hat{L}_z \psi = \frac{\hbar^2}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \frac{\hbar}{i} R \Theta \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}. \quad (9.36)$$

Согласно выражению (9.15) функция  $\Phi(\varphi)$  имеет вид

$$\Phi = A \exp(i m_l \varphi), \quad (9.15)$$

откуда

$$d\Phi/d\varphi = i m_l A \exp(i m_l \varphi) = i m_l \Phi.$$

При этом соотношение (9.36) приобретает следующий вид:

$$\hat{L}_z \psi = \frac{\hbar}{i} m_l \cdot i R \Theta \Phi = m_l \hbar \psi. \quad (9.37)$$

Отсюда видно, что в атоме водорода допустимы только значения  $L_z$ , определяемые величиной  $m_l \hbar$ . Таким образом, уравнение (9.37) подтверждает установленную ранее связь магнитного квантового числа  $m_l$  с пространственным квантованием момента количества движения. Подействуем оператором  $\hat{L}^2$  на волновую функцию  $\psi = R\Theta\Phi$ , получим

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi &= \hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] R \Theta \Phi = \\ &= -\hbar^2 R \left[ \frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right]. \end{aligned}$$

Дифференцируя  $\Phi = A \exp(i m_l \varphi)$  дважды по  $\varphi$ , получаем

$$d^2 \Phi / d\varphi^2 = i^2 m_l^2 \Phi = -m_l^2 \Phi,$$

откуда

$$\hat{L}^2 \psi = -\hbar^2 R \Theta \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \Theta \right]. \quad (9.38)$$

Функция  $\Theta(\theta)$  является решением уравнения (9.13)

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0. \quad (9.13)$$

Если мы перепишем уравнение (9.13) в виде

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin \theta} \Theta = -l(l+1)\Theta,$$

то увидим, что величина, стоящая в квадратных скобках в уравнении (9.38), равна  $-l(l+1)\Theta$ , откуда

$$\hat{L}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 R\Theta\Phi = l(l+1)\hbar^2 \psi. \quad (9.39)$$

Таким образом, единственно возможными значениями  $L^2$  в атоме водорода являются значения, определяемые  $l(l+1)\hbar^2$ , т. е. мы пришли, хотя и несколько иным путем, к тому же выводу, который был получен нами в § 9.5.

Итак, волновые функции  $\psi_{nlm_l}$  атома водорода удовлетворяют трем уравнениям для собственных значений:

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n; \quad (9.40)$$

$$\hat{L}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi; \quad (9.41)$$

$$\hat{L}_z \psi = m_l \hbar \psi. \quad (9.42)$$

Следует отметить, что этим трем уравнениям удовлетворяют волновые функции всех систем, для которых уравнение Шредингера в полярных координатах можно разбить на три уравнения, каждое из которых зависит только от одной координаты. Таким образом, если при подстановке  $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$  вместо  $\psi(r, \theta, \varphi)$  мы получим одно уравнение для  $R(r)$ , другое для  $\Theta(\theta)$  и третье для  $\Phi(\varphi)$ , то  $\psi$  будет собственной функцией операторов  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$ . При этом значения  $E$ ,  $L^2$  и  $L_z$  будут квантованы. Собственные значения операторов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$  определяются уравнениями (9.41) и (9.42), а собственные значения оператора  $\hat{H}$  зависят от конкретного вида функции потенциальной энергии  $V$ .

В каких же случаях в уравнении Шредингера в сферических координатах

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{d\psi}{d\theta} \right) + \\ + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi = 0 \end{aligned} \quad (9.3)$$

можно произвести разделение переменных описанным выше способом? В § 9.2 показано, что, когда потенциальная энергия  $V$  зависит только от  $r$ , т. е. когда частица находится в сферически симметричном силовом поле, подстановка  $R\Theta\Phi$  вместо  $\psi$  всегда приводит к разделению уравнений для  $R$ ,  $\Theta$  и  $\Phi$ . В гл. 8 мы видели, как в различных ситуациях естественным образом происходит квантование энергии и импульса; теперь

мы видим, что во многих случаях, представляющих физический интерес, также квантуется и момент количества движения. В последующих главах мы еще столкнемся с примерами квантования момента количества движения.

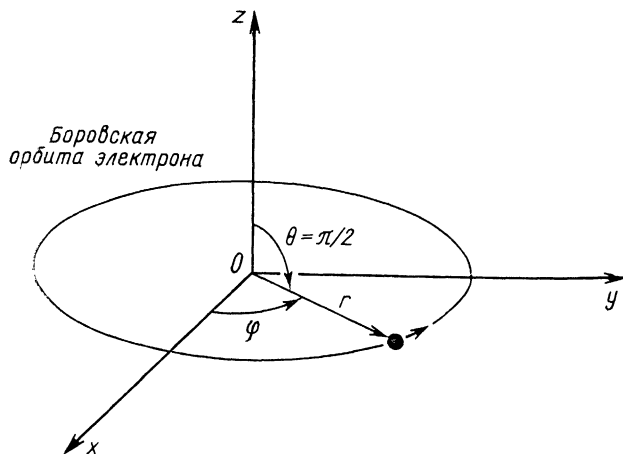
### § 9.9. ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНА

В боровской модели атома водорода электрон вращается вокруг ядра по окружности (рис. 9.9). Согласно такому представлению при постановке соответствующего эксперимента электрон всегда будет обнаружен на расстоянии  $r = n^2 a_0$  от ядра ( $n$  — квантовое число орбиты, а  $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$  — радиус самой внутренней орбиты) в экваториальной плоскости, соответствующей  $\theta = 90^\circ$ , при этом его азимутальный угол  $\varphi$  будет меняться со временем.

В квантовой теории атома водорода такое прямое предсказание боровской модели претерпевает двойное изменение. Во-первых, величины  $r$ ,  $\theta$  или  $\varphi$  не могут иметь определенных значений, а можно говорить только об относительных вероятностях обнаружения электрона в элементах объема в различных местах пространства. Эта неточность является, конечно, следствием волновой природы электрона. Во-вторых, мы не можем даже представлять себе электрон движущимся вокруг ядра в обычном смысле, поскольку плотность вероятности  $|\psi|^2$  не зависит от времени, а может существенно изменяться от места к месту.

Волновая функция электрона в атоме водорода есть  $\psi = R\Theta\Phi$ , где функция  $R = R_{nl}(r)$  описывает зависимость  $\psi$  от  $r$  при значениях главного и орбитального квантовых чисел, равных  $n$  и  $l$  соответственно; функция  $\Theta = \Theta_{lm}(\theta)$  описывает зависимость  $\psi$  от  $\theta$  при значениях

Рис. 9.9. Боровская модель атома водорода в сферической системе координат.



магнитного и орбитального квантовых чисел, равных  $l$  и  $m_l$  соответственно, и, наконец, функция  $\Phi = \Phi_{m_l}(\varphi)$  характеризует зависимость  $\psi$  от  $\varphi$  при значении магнитного квантового числа, равном  $m_l$ . Следовательно, плотность вероятности  $|\psi|^2$  можно записать следующим образом:  $|\psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2$ . Легко показать, что азимутальная плотность вероятности  $|\Phi|^2$ , которая характеризует величину вероятности обнаружения электрона при определенном значении азимутального угла  $\varphi$ , является постоянной и совсем не зависит от  $\varphi$ .

В начале этой главы мы установили, что

$$\Phi = A \exp(i m_l \varphi), \quad (9.15)$$

где  $A$  — постоянная интегрирования. Функция, комплексно сопряженная  $\Phi$ , есть

$$\Phi^* = A \exp(-i m_l \varphi), \quad (9.43)$$

откуда

$$|\Phi|^2 = \Phi\Phi^* = A^2 \exp(i m_l \varphi - i m_l \varphi) = A^2.$$

Этот результат означает, что электронная плотность вероятности симметрична относительно оси  $z$ , независимо от квантового состояния, в котором находится электрон, так что вероятность обнаружения электрона при одном или другом значении угла  $\varphi$  одинакова.

Чтобы определить  $A$ , нужно использовать тот факт, что интеграл от  $|\Phi|^2$  по всем углам должен быть равен 1, поскольку электрон должен где-то находиться:

$$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi A^2 = 1$$

и  $A = 1/\sqrt{2\pi}$ . Следовательно, нормированная азимутальная функция имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i m_l \varphi). \quad (9.44)$$

В отличие от  $\Phi$  радиальная часть  $R$  волновой функции зависит от  $r$ , причем для каждой комбинации квантовых чисел  $n$  и  $l$  (см. табл. 9.1) она меняется различным образом. На рис. 9.10 приведены графики зависимости  $R$  от  $r$  для  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$  и  $3d$ -состояний атома водорода. Очевидно, что для всех  $s$ -состояний функция  $R$  максимальна при  $r = 0$ , т. е. в самом ядре, и она равна нулю при  $r = 0$  для всех состояний, обладающих моментом количества движения.

Электронная плотность вероятности на расстоянии  $r$  от ядра пропорциональна  $|R|^2$ , но действительная вероятность  $P$  обнаружения электрона пропорциональна  $|R|^2 dV$ , где  $dV$  — бесконечно малый элемент объема между  $r$  и  $dr$ . (Мы видим аналогию с плотностью массы, плотность воды равна  $1 \text{ г/см}^3$ , но ее масса зависит от величины рассматриваемого объема воды). Пусть  $dV$  есть объем сферической оболочки



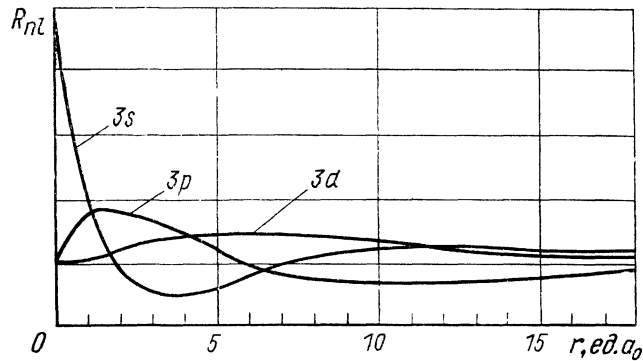
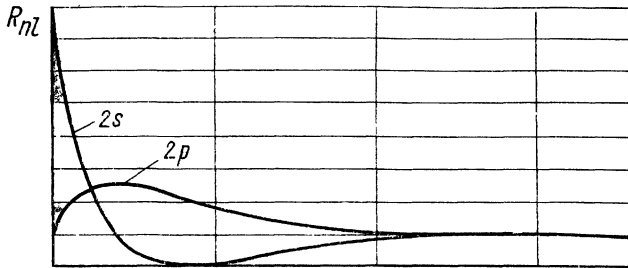
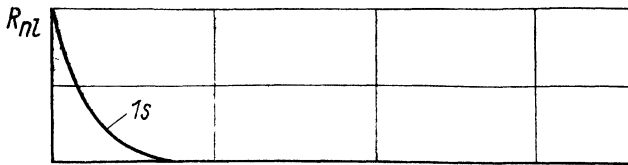


Рис. 9.10. Изменение радиальной части волновой функции электрона в атоме водорода в зависимости от расстояния до ядра в различных квантовых состояниях. Величина  $a_0 = \hbar^2/m_e^2 = 0,53 \text{ \AA}$  является радиусом первой боровской орбиты.

с внутренним и внешним радиусами  $r$  и  $r + dr$  соответственно, как это показано на рис. 9.11:

$$dV = 4\pi r^2 dr. \quad (9.45)$$

Если  $R$  — нормированная функция, то действительная величина вероятности  $P$  обнаружения электрона в атоме водорода на расстоянии от  $r$  до  $r + dr$  от ядра равна

$$P = 4\pi r^2 |R_{nl}|^2 dr. \quad (9.46)$$

На рис. 9.12 изображена вероятность  $P$  для тех состояний, радиальные функции  $R$  которых представлены на рис. 9.10, кривые в основном сильно отличаются друг от друга. Интересно отметить, что для  $s$ -состояний

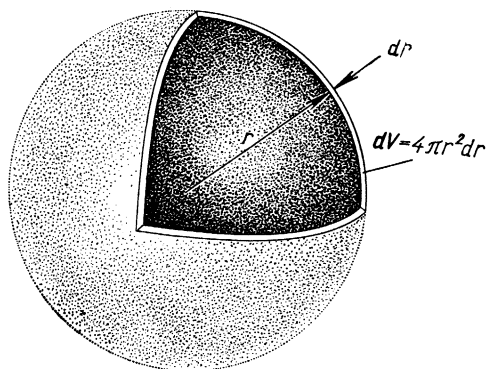


Рис. 9.11. Объем сферической оболочки.

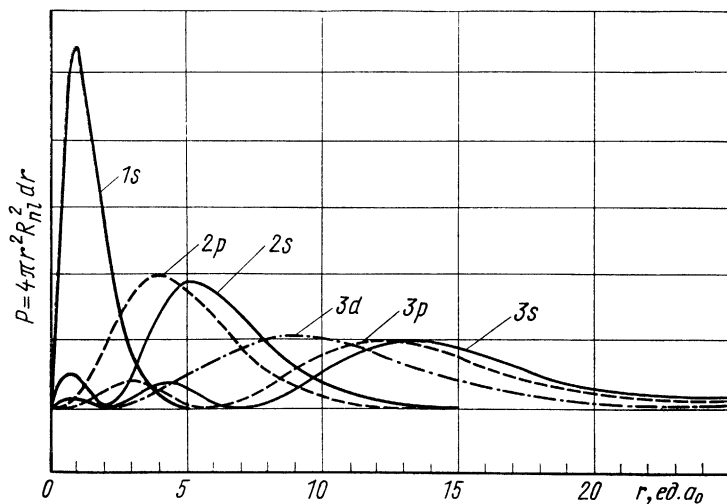
вероятность  $P$  (в отличие от  $R$ ) достигает максимального значения не на ядре, а на некотором конечном расстоянии от него.

Довольно любопытно, что наиболее вероятное значение  $r$  для  $1s$ -электрона в точности равно  $a_0$  — радиусу орбиты, соответствующей основному состоянию электрона в модели Бора. Однако *среднее* значение  $r$  для  $1s$ -электрона равно  $1,5 a_0$ , что на первый взгляд кажется непонятным, поскольку как в квантовой механической, так и в боровской

модели атома энергии этих уровней одинаковы. Это кажущееся различие исчезает, как только мы вспомним, что энергия электрона зависит от  $1/r$ , а не от  $r$ , а среднее значение величины  $1/r$  для  $1s$ -электрона точно равно  $1/a_0$ .

Функция  $\Theta$  зависит от величины зенитного угла  $\theta$  при всех квантовых числах  $l$  и  $m_l$ , за исключением значений  $l = m_l = 0$ , соответствующих  $s$ -состояниям. Плотность вероятности  $|\Theta|^2$  постоянна для  $s$ -состояния (и равна  $1/2$ ). Значит на данном расстоянии  $r$  электронная плотность  $|\psi|^2$  во всех направлениях одинакова, так как величина  $|\varphi|$  тоже постоянна. Однако в других состояниях угловые распределения электронов неизотропны и иногда довольно сложны. Это видно из табл. 9.1 и более наглядно на рис. 9.13, где изображены электронные плотности

Рис. 9.12. Вероятность обнаружения электрона в атоме водорода на расстоянии от  $r$  до  $r + dr$  от ядра для квантовых состояний, указанных на рис. 9.10.



вероятностей в зависимости от  $r$  и  $\theta$  для нескольких атомных состояний. (На рисунке изображена величина  $|\psi|^2$ , а не  $|\psi|^2 dV$ .) Поскольку  $|\psi|^2$  не зависит от  $\varphi$ , то трехмерные представления  $|\psi|^2$  можно получить, вращая каждое из изображений, представленных на рис. 9.13, вокруг вертикальной оси. Если проделать эту операцию, то будет видно, что плотности вероятностей для  $s$ -состояний сферически симметричны, чего не наблюдается в других случаях. Ярко выраженные лепестковые формы, характерные для многих состояний, имеют большое значение для химии, так как с их помощью можно судить о характере взаимодействия соседних атомов в молекулах (см. гл. 13).

Квантовомеханические состояния, изображенные на рис. 9.13, очень похожи на состояния, описываемые моделью Бора. Например, распределение электронной плотности вероятности для  $2p$ -состояния с  $m_l = \pm 1$  похоже на баранку, в центре экваториальной плоскости которой расположено ядро. Расчеты показывают, что в этом случае наиболее вероятное расстояние электрона от ядра равно  $4a_0$ , т. е. точное значение радиуса боровской орбиты с тем же главным квантовым числом. Аналогичное соответствие имеет место для  $3d$ -состояний с  $m_l = \pm 2$ ,  $4f$ -состояний с  $m_l = \pm 3$  и т. д. Иными словами, для состояний, обладающих максимально возможным моментом количества движения, соответствующим рассматриваемому уровню, для которых, кроме того, вектор момента количества движения расположен как можно ближе к оси  $z$ , плотность вероятности максимальна вблизи экваториальной плоскости. Таким образом, модель Бора предсказывает наиболее вероятное расположение электрона в *одном* из возможных состояний, отвечающих каждому уровню энергии.

## Задачи

1. Покажите, что уравнения (9.1) и (9.3) эквивалентны.
  2. Покажите, что функция  $\Theta_{20}(\theta) = (\sqrt{10}/4)(3 \cos^2 \theta - 1)$  является решением уравнения (9.13) и что она нормирована
  3. Покажите, что функция  $R_{10}(r) = (2/a_0^{3/2}) \exp(-r/a_0)$  является решением уравнения (9.14) и что она нормирована.
  4. Проверьте с помощью рис. 9.1 правильность преобразования уравнений (9.28) — (9.30) в уравнения (9.31) — (9.33). Учтите при этом, что  $\partial/\partial x = (\partial r/\partial x)(\partial/\partial r) + (\partial\theta/\partial x)(\partial/\partial\theta) + (\partial\varphi/\partial x)(\partial/\partial\varphi)$ . Аналогичные соотношения справедливы для  $\partial/\partial y$  и для  $\partial/\partial z$ .
  5. Проверьте правильность уравнения (9.34).
  6. Покажите, что в случае атома водорода  $\hat{L}_x \psi \neq k_1 \psi$ ,  $\hat{L}_y \psi \neq k_2 \psi$ , где  $k_1$  и  $k_2$  — постоянные. Какой смысл имеет этот результат?
  7. Вероятность обнаружения атомного электрона, описываемого радиальной функцией  $R(r)$ , вне сферы с радиусом  $r_0$ , в центре которой находится ядро атома, равна  $\int_{r_0}^{\infty} |R(r)|^2 4\pi r^2 dr$ . Волновая функция  $R_{10}(r)$ , приведенная в задаче 3, соответствует основному состоянию атома водорода, причем  $a_0$  — радиус боровской орбиты, отвечающей этому состоянию.
- а) Вычислите вероятность обнаружения электрона, находящегося в основном состоянии в атоме водорода на расстоянии, большем, чем  $a_0$ , от ядра.

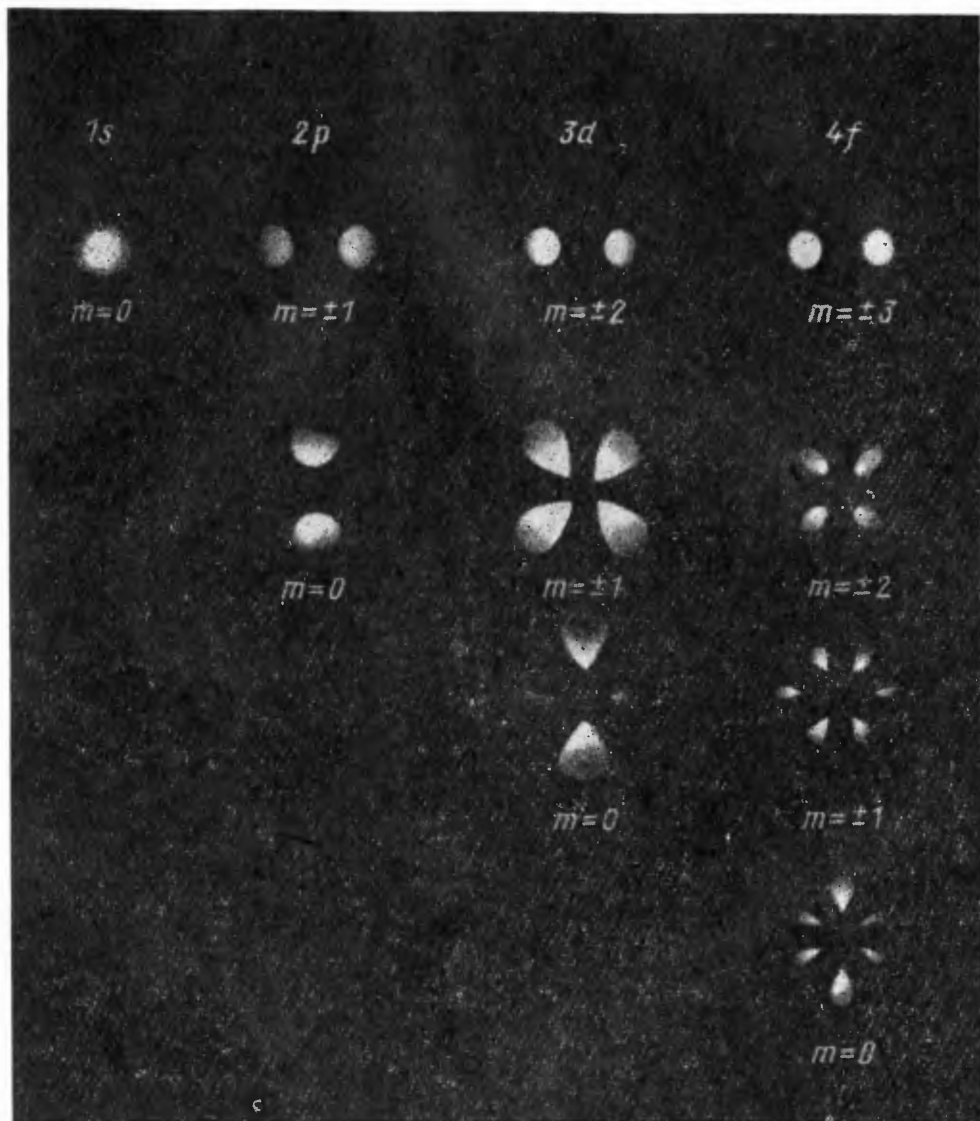
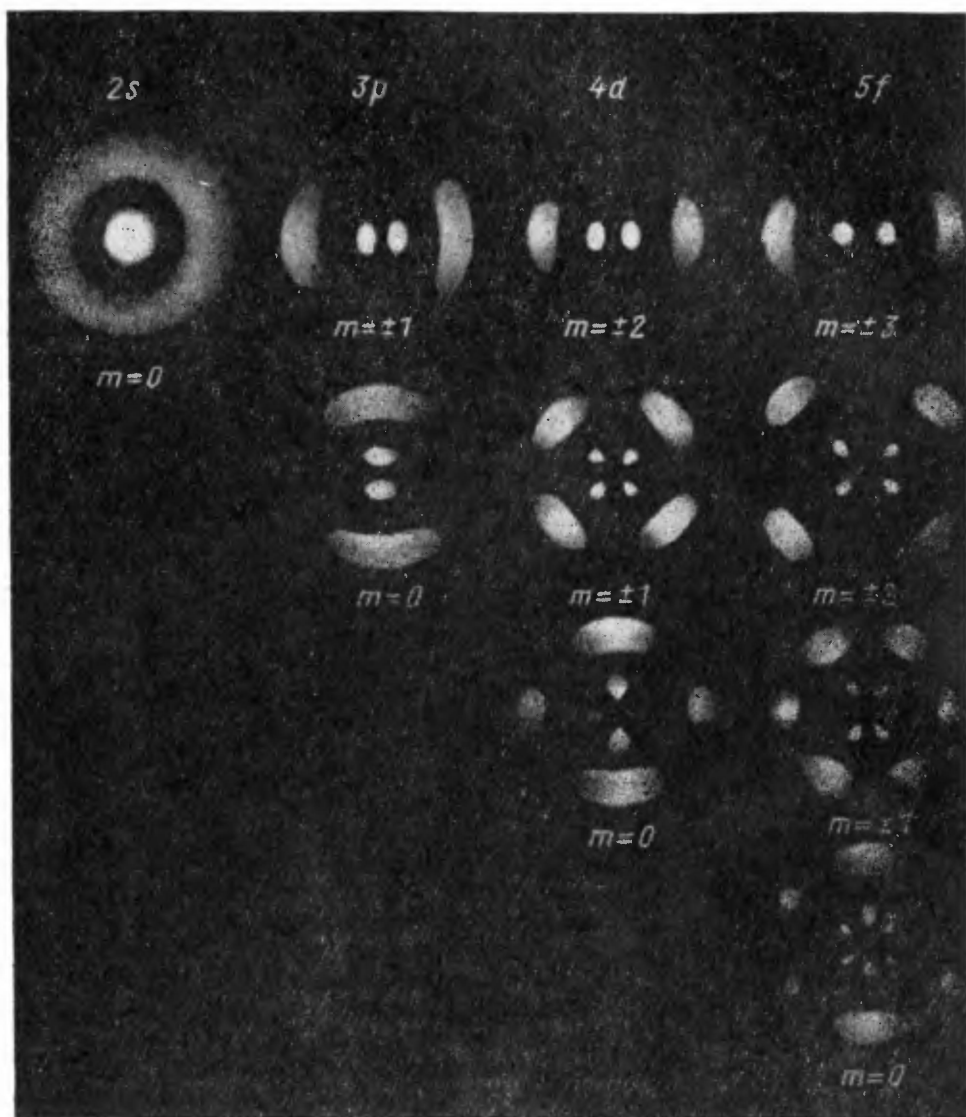


Рис. 9.13. Фотографические изображения распределений электронной плотности ривать как поперечный разрез распределений плоскостью листа, содержащей сунку.



вероятности  $|\psi|^2$  для нескольких энергетических состояний. Их можно рассмат-  
 вертикально расположенную полярную ось. Масштаб меняется от рисунка к ри-

б) Когда электрон, находящийся в основном состоянии в атоме водорода, расположен на расстоянии  $2a_0$  от ядра, то вся его энергия является потенциальной энергией. Согласно классической физике, электрон не может отойти на расстояние  $2a_0$  от ядра. Найдите вероятность обнаружения электрона, находящегося в основном состоянии в атоме водорода на расстоянии  $r > 2a_0$ .

8. Согласно *теореме Унсолда*, при любом значении орбитального квантового числа  $l$  плотности вероятностей, просуммированные по всем возможным состояниям от  $m_l = -l$  до  $m_l = +l$ , дают постоянную величину, не зависящую от углов  $\theta$  или  $\varphi$ , т. е.

$$\sum_{m_l=-l}^{+l} |\Theta|^2 |\Phi|^2 = \text{const.}$$

Эта теорема означает, что каждая замкнутая подболочка

атома или иона (см § 10.4) характеризуется сферически симметричным распределением электрического заряда. Проверьте теорему Унсолда при  $l = 0$ ,  $l = 1$  и  $l = 2$ , используя данные табл. 9.1.

# Глава 10

## МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Несмотря на точность, с которой квантовая теория объясняет некоторые свойства атома водорода, красоту и простоту этой теории, она не может дать полного описания этого или других атомов без привлечения дополнительной гипотезы о спине электрона и связанного с ним принципа Паули. В настоящей главе мы познакомимся с ролью электронного спина в атомных явлениях и узнаем, почему принцип Паули служит ключом к пониманию строения сложных атомных систем.

### § 10.1. СПИН ЭЛЕКТРОНА

Вспомним два наиболее существенных недостатка теории, развитой в предыдущей главе. Первый из них заключается в экспериментальном факте, согласно которому многие спектральные линии в действительности состоят из двух отдельных близко расположенных линий. Примером такой *тонкой структуры* может служить первая линия серии Бальмера в водороде, структура которой проявляется в атомах водорода при переходах между уровнями с  $n = 3$  и  $n = 2$ . Согласно теории в этом случае должна появляться одиночная линия с длиной волны  $6563 \text{ \AA}$ . Однако на самом деле возникают две линии с расстоянием  $1,4 \text{ \AA}$  между ними — эффект небольшой, но свидетельствующий о существенном недостатке теории.

Второе серьезное расхождение между простой квантовой теорией и экспериментальными данными заключается в эффекте Зеемана, о котором мы кратко упомянули в § 9.7. Атом водорода с магнитным квантовым числом  $m_l$ , помещенный в магнитное поле с индукцией  $B$ , обладает магнитной энергией:

$$V_m = m_l(e\hbar/2m)B. \quad (10.1)$$

Но  $m_l$  может принимать  $2l + 1$  значений от  $-l$  до  $+l$ , проходя через 0, поэтому при нахождении атома в магнитном поле состояние с определенным орбитальным числом  $m_l$  расщепляется на  $2l + 1$  подсостояний, отличающихся друг от друга по энергии на величину  $(e\hbar/2m)$ . Однако, поскольку изменения  $m_l$  ограничены значениями  $\Delta m_l = 0 \pm 1$  (см. гл. 11), определенная спектральная линия, возникающая при переходе между двумя состояниями с различными  $l$ , расщепляется только на три компо-

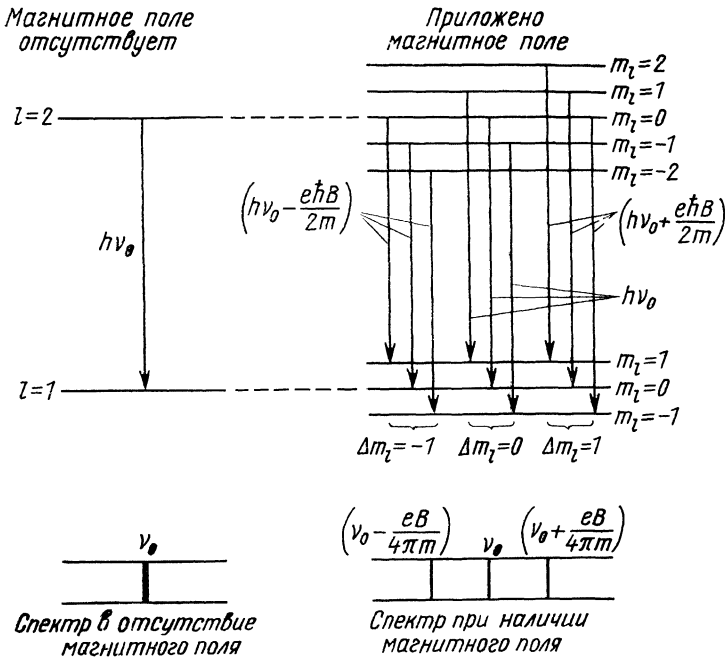


Рис. 10.1. Нормальный эффект Зеемана.

менты, как показано на рис. 10.1. Таким образом, нормальный эффект Зеемана заключается в расщеплении спектральной линии с частотой  $\nu_0$  на три компоненты, частоты которых равны

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 - (e\hbar/2m)(B/h) = \nu_0 - (e/4\pi m)B; \\ \nu_2 &= \nu_0; \\ \nu_3 &= \nu_0 + (e\hbar/2m)(B/h) = \nu_0 + (e/4\pi m)B. \end{aligned} \right\} \quad (10.2)$$

Несмотря на то что при некоторых условиях в спектрах нескольких элементов действительно наблюдается нормальный эффект Зеемана, чаще этого не происходит: может появиться четыре, шесть и даже большее число компонент. В случае же, когда присутствуют три компоненты, расстояние между ними может не совпадать с тем, которое дает уравнение (10.2). На рис. 10.2 показано несколько примеров аномального эффекта Зеемана и расщепления, описываемые уравнениями (10.2).

Чтобы объяснить тонкую структуру спектральных линий и аномальный эффект Зеемана, Гаудсмит и Уленбек в 1925 г. высказали предположение, что электрон, независимо от орбитального момента количества движения, который он может иметь, обладает собственным моментом количества движения и связанным с ним определенным магнитным моментом. Гаудсмит и Уленбек представляли себе электрон классически, как заряженную сферу, вращающуюся вокруг своей оси. При вра-



щении появляется момент количества движения, а поскольку электрон заряжен отрицательно, он обладает магнитным моментом  $\mu_s$ , направление которого противоположно направлению его вектора  $L_s$ -момента количества движения. Введение понятия *спина электрона* оказалось весьма успешным не только при объяснении тонкой структуры и аномального эффекта Зеемана, но и при рассмотрении широкого круга других атомных эффектов. Конечно, представление электронов в виде вращающихся заряженных сфер вряд ли согласуется с квантовой механикой. Но в 1928 г. Дираку удалось показать с помощью релятивистского, квантовотеретического рассмотрения, что частицы, обладающие массой и зарядом электрона, должны иметь собственный момент количества движения и магнитный момент, которые приписывали им Гаудсмит и Уленбек.

Для описания спинового момента количества движения электрона используется квантовое число  $s$ , которое имеет единственное значение  $s = 1/2$ . Это ограничение следует из теории Дирака и, как мы увидим ниже, может быть также получено эмпирически из спектральных данных. Величина  $S$  момента количества движения, обусловленного спином электрона, выражается через спиновое квантовое число следующей формулой:

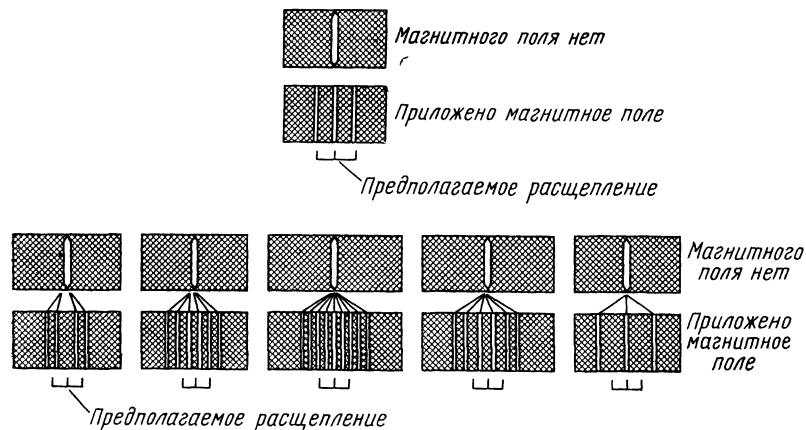
$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3/2}\hbar. \quad (10.3)$$

Эта формула аналогична формуле, определяющей величину  $L$  орбитального момента количества движения через орбитальное квантовое число  $l$ :

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar.$$

Пространственное квантование спина электрона характеризуется магнитным квантовым числом  $m_s$ . Так же как вектор орбитального момен-

Рис. 10.2. Нормальный и аномальный эффекты Зеемана для различных спектральных линий.



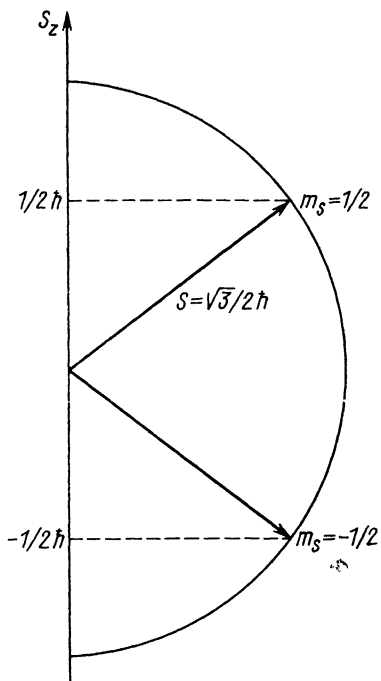


Рис. 10.3. Две возможные ориентации вектора спинного момента количества движения.

та количества движения может иметь  $2l + 1$  ориентаций в магнитном поле от  $-l$  до  $+l$ , вектор спинного момента количества движения может иметь  $2s + 1 = 2$  ориентаций, определяемых  $m_s = \pm 1/2$  (рис. 10.3). Компонента  $S_z$  спинного момента количества движения электрона при направлении магнитного поля вдоль оси  $z$  определяется спиновым магнитным квантовым числом

$$S_z = m_s \hbar = \pm \hbar/2. \quad (10.4)$$

Гиромангнитное отношение, связанное со спином электрона, почти точно вдвое больше гиромангнитного отношения, связанного с его орбитальным движением. Считая, что это отношение равно 2, получим следующую связь между спиновым магнитным моментом  $\mu_s$  электрона и его спиновым моментом количества движения  $S$ :

$$\mu_s = \frac{e}{m} S. \quad (10.5)$$

Таким образом, возможные значения проекций  $\mu_s$  на любую ось, например на ось  $z$ , равны

$$\mu_{sz} = \pm e\hbar/2m, \quad (10.6)$$

где величина  $(e\hbar/2m)$  — магнетон Бора.

Впервые пространственное квантование было наглядно продемонстрировано Штерном и Герлахом в 1921 г. Они пропустили пучок вылетающих из печи нейтральных атомов серебра через систему щелей, а затем через неоднородное магнитное поле, как это показано на рис. 10.4. На фотографической пластинке было получено изображение пучка после его прохождения через поле. Магнитный момент атома серебра, находящегося в нормальном состоянии, полностью обусловлен спином одного из его электронов. В однородном магнитном поле на такой диполь действовал бы вращающий момент, стремящийся сориентировать его вдоль поля. В неоднородном же поле каждый «полюс» диполя испытывает действие сил разной величины, вследствие чего результирующая сила, приложенная к диполю, изменяется в зависимости от его ориентации относительно поля.

С классической точки зрения в пучке атомов должны быть представлены все ориентации, что проявилось бы в появлении широкого пятна на фотографической пластинке вместо узкой линии, характерной для отсутствия магнитного поля. Однако Штерн и Герлах обнаружили, что первичный пучок расщепляется на две различные части, соответствующую

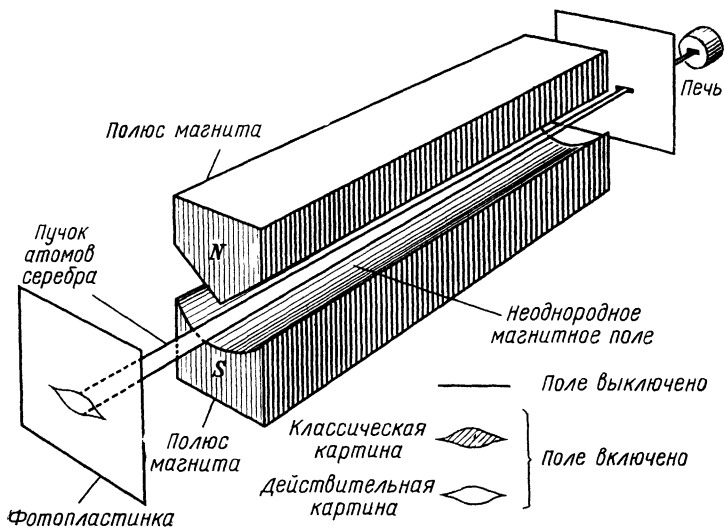


Рис. 10.4. Опыт Штерна — Герлаха.

щие двум противоположным ориентациям спина в магнитном поле, обусловленным пространственным квантованием.

## § 10.2. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Появление тонкой структуры, выражающейся в раздвоении спектральных линий, объясняется магнитным взаимодействием между спиновым и орбитальными моментами количества движения атомных электронов. Это спин-орбитальное взаимодействие можно понять с помощью простой классической модели. Электрон, вращающийся вокруг протона, находится в магнитном поле, поскольку в его собственной системе отсчета протон вращается вокруг него. Это магнитное поле, действующее на спиновый магнитный момент электрона, приводит к появлению своего рода внутреннего эффекта Зеемана. Как известно, энергия  $V_m$  магнитного дипольного момента  $\mu$  в магнитном поле с индукцией  $\mathbf{B}$  равна

$$V_m = -\mu B \cos \theta, \quad (10.7)$$

где  $\theta$  — угол между  $\mu$  и  $\mathbf{B}$ . Величина  $\mu \cos \theta$  есть составляющая вектора  $\mu$ , параллельная  $\mathbf{B}$ ; для спинового магнитного момента электрона она равна  $\mu_{sz}$ . Отсюда, полагая  $\mu \cos \theta = \mu_{sz} = \pm \hbar/2m$ , получаем

$$V_m = \pm (\hbar/2m) B. \quad (10.8)$$

Таким образом, энергия электрона, находящегося в определенном квантовом состоянии в атоме, в зависимости от ориентации его вектора спина будет на величину  $(\hbar/2m)B$  больше или меньше его энергии в случае отсутствия спин-орбитальной связи. В результате этого происходит

расщепление каждого квантового состояния (за исключением  $s$ -состояния) на два отдельных подсостояния и, следовательно, расщепление каждой спектральной линии на две составляющие.

Наблюдаемое на опыте раздвоение спектральных линий, приводящее к появлению тонкой структуры, можно объяснить, только приняв величину  $s$  равной  $1/2$ . Тот факт, что одиночные линии оказываются двойными, еще раз подтверждает справедливость предположения о том, что число  $2s + 1$  возможных ориентаций вектора спинового момента количества движения  $S$  должно быть равно 2, т. е.  $2s + 1 = 2$ ,  $s = 1/2$ . Чтобы убедиться, действительно ли наблюдаемая тонкая структура спектральных линий соответствует энергетическому сдвигу, описываемому выражением (10.8), вычислим величину магнитного поля  $B$ , действующего на атомные электроны. Круговая проволочная петля радиусом  $r$  с током  $i$  создает магнитное поле с индукцией в центре  $B = \mu_0 i / 2r$ . В системе отсчета, связанной с орбитальным электроном, например в атоме водорода, вокруг электрона вращается протон с зарядом  $+e$  со скоростью  $f$  об/сек, создавая поле с индукцией  $B = \mu_0 e f e / 2r$ . Согласно Бору, в атоме, находящемся в основном состоянии,  $f \approx 7 \cdot 10^{15}$ , а  $r \approx 5 \cdot 10^{-11}$  м, откуда  $B \approx 14$  вб/м<sup>2</sup>. Это очень сильное магнитное поле. Величина магнетона Бора равна  $e\hbar/2m = 9,27 \cdot 10^{-24}$  дж/(вб/м<sup>2</sup>), откуда магнитная энергия  $V_m$  электрона согласно (10.8) есть

$$V_m = (e\hbar/2m)B \approx 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ дж/(вб/м}^2) \times 14 \text{ вб/м}^2 \approx 1,3 \cdot 10^{-22} \text{ дж.}$$

Изменение длины волны, соответствующее такому сдвигу по энергии, составляет около  $2 \text{ \AA}$  для спектральной линии, которой в отсутствие возмущения отвечает длина волны  $6563 \text{ \AA}$ . Это несколько больше, чем расщепление, наблюдаемое для линии, возникающей при переходе  $n = 3 \rightarrow n = 2$ . Но такое расхождение можно объяснить тем, что индукция магнитного поля на более высоких орбитах меньше, чем на орбитах, соответствующих основным состояниям.

### § 10.3. ПРИНЦИП ПАУЛИ

В атоме водорода, находящемся в основном состоянии, электрон занимает самое нижнее квантовое состояние. Какая же картина соответствует основным состояниям более сложных атомов? Занимают ли все 92 электрона в атоме урана один и тот же квантовый уровень, вращаясь при этом вокруг ядра по одной переполненной боровской орбите? Ряд фактов опровергает это предположение. Один из них — большое различие химических свойств некоторых элементов, атомы которых отличаются друг от друга всего на один электрон (например, элементами с атомными номерами 9, 10 и 11 являются соответственно газ фтор из группы галоидов, инертный газ неон и щелочной металл натрий). Поскольку электронное строение атома определяет характер его взаимодействия с другими атомами, трудно понять, почему химические свойства элементов должны так резко меняться при небольшом изменении

атомного номера, если считать, что все электроны атома находятся в одном и том же квантовом состоянии.

В 1925 г. Вольфганг Паули открыл фундаментальный закон, которому подчиняются электронные конфигурации атомов, имеющих более одного электрона. *Принцип Паули* гласит, что **никаких два электрона в атоме не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии**. Каждый электрон в атоме должен иметь свой набор квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ . Паули пришел к этому заключению в результате изучения атомных спектров. По спектру атома можно различать его состояния и определять квантовые числа этих состояний. В спектрах всех элементов, кроме водорода, имеются *выпадающие* линии. Они соответствуют переходам с уровня с определенными наборами квантовых чисел или переходам с этих уровней. Так, в гелии не наблюдается переходов в основное состояние и из него, при которых спины обоих электронов имеют одинаковые направления, давая суммарный спин 1, в то же время наблюдаются переходы в основное состояние и из него, при которых спины имеют противоположные направления, давая суммарный спин 0. В ненаблюдаемом состоянии квантовые числа электронов были бы равны  $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = 1/2$ , в то же время в наблюдаемом состоянии один из электронов имеет  $m_s = 1/2$ , а другой  $m_s = -1/2$ . Паули показал, что каждому ненаблюдаемому атомному состоянию соответствует два или большее число электронов с одинаковыми квантовыми числами. (Принцип Паули, таким образом, является утверждением эмпирического факта.)

Прежде чем изучить роль принципа Паули в определении структуры атомов, рассмотрим его квантовомеханические следствия; из предыдущей главы мы знаем, что полную волновую функцию электрона в атоме водорода можно представить в виде произведения трех отдельных волновых функций, каждая из которых зависит от одной из координат  $r, \theta, \varphi$ . Аналогичным образом можно показать, что полную волновую функцию  $\psi(1, 2, 3, \dots, n)$  системы  $n$  частиц в том же силовом поле можно представить в виде произведения волновых функций  $\psi(1), \psi(2), \psi(3), \dots, \psi(n)$  отдельных частиц:

$$\psi(1, 2, 3, \dots, n) = \psi(1)\psi(2)\psi(3)\dots\psi(n). \quad (10.9)$$

Используем этот результат при рассмотрении типов волновых функций, которые используются для описания системы из двух одинаковых частиц.

Предположим, что одна из частиц находится в квантовом состоянии  $a$ , а другая — в квантовом состоянии  $b$ . Так как частицы одинаковы, то плотность вероятности системы не изменится, если частицы поменять местами — частицу, находящуюся в состоянии  $a$ , поместить в состояние  $b$  и наоборот, т. е. мы утверждаем, что

$$|\psi|^2(1, 2) = |\psi|^2(2, 1). \quad (10.10)$$

Таким образом, волновая функция  $\psi(2, 1)$ , отвечающая обмену частиц, может иметь вид

$$\psi(2, 1) = \psi(1, 2) \quad (10.11)$$

или

$$\psi(2, 1) = -\psi(1, 2), \quad (10.12)$$

причем обе они удовлетворяют уравнению (10.10). Сама по себе волновая функция системы — величина неизмеримая, поэтому при перестановке частиц она может изменить знак. Волновые функции, на которые не влияет перестановка частиц, называются *симметричными*, а функции, которые при такой перестановке меняют знак, называются *антисимметричными*.

Если частица 1 находится в состоянии  $a$ , а частица 2 в состоянии  $b$ , то волновая функция такой системы в соответствии с выражением (10.9) будет иметь вид

$$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2). \quad (10.13a)$$

Если же частица 2 находится в состоянии  $a$ , а частица 1 в состоянии  $b$ , то вид волновой функции будет следующим:

$$\psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1). \quad (10.13b)$$

Поскольку две частицы фактически неразличимы, то неизвестно, какая из функций  $\psi_I$  или  $\psi_{II}$  описывает систему в любой момент. Вероятность того, что в некоторый момент система описывается функцией  $\psi_I$ , равна вероятности, что система может в этот момент описываться функцией  $\psi_{II}$ . Таким образом, можно сказать, что система проводит половину времени в состоянии, которое описывается волновой функцией  $\psi_I$ , а другую половину — в состоянии, описываемом волновой функцией  $\psi_{II}$ . Следовательно, система описывается линейной комбинацией функций  $\psi_I$  и  $\psi_{II}$ . Имеются две такие комбинации, одна из них симметричная

$$\psi_S = [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]/\sqrt{2}, \quad (10.14)$$

а другая — антисимметричная

$$\psi_A = [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]/\sqrt{2}. \quad (10.15)$$

Коэффициент  $1/\sqrt{2}$  нужен для нормировки  $\psi_S$  и  $\psi_A$ . При перестановке частиц 1 и 2 функция  $\psi_S$  не меняется, а  $\psi_A$  меняет знак. Обе функции  $\psi_S$  и  $\psi_A$  удовлетворяют уравнению (10.10).

Имеется ряд существенных различий в поведении частиц в системах с симметричными волновыми функциями и в системах с антисимметричными волновыми функциями. Очевидно, что в первом случае обе частицы 1 и 2 могут одновременно находиться в одном и том же состоянии, при  $a = b$ , а во втором случае, при  $a = b$ , оказывается, что  $\psi_A = 0$ : две частицы *не могут* находиться в одном и том же квантовом состоянии. Сравнивая этот квантовомеханический вывод с эмпирическим принципом Паули, согласно которому никаких два электрона в атоме не могут находиться в одинаковом квантовом состоянии, мы приходим к выводу, что системы, состоящие из электронов, описываются волновыми функциями, которые меняют знак при перестановке любой пары частиц.

Результаты различных экспериментов показывают, что *все* частицы со спином  $1/2$  описываются волновыми функциями, антисимметричными по отношению к перестановке любой пары этих частиц. Такие частицы, как протон, нейтрон, электрон, подчиняются принципу Паули, когда они находятся в одной системе. Например, когда они движутся в общем силовом поле, все члены системы должны находиться в разных квантовых состояниях. Частицы со спином  $1/2$  часто называют *ферми-частицами*, или *фермионами*, потому что (см. гл. 16) поведение совокупностей таких частиц подчиняется закону статистического распределения, открытому Ферми и Дираком.

Частицы со спином, равным 0 или целому числу, описываются волновыми функциями, симметричными к перестановке любой пары из них. Эти частицы не подчиняются принципу Паули. Частицы со спином 0 или целым спином часто называют *бозе-частицами*, или *бозонами*, поскольку закон статистического распределения, описывающий поведение совокупностей таких частиц, был открыт Бозе и Эйнштейном. К бозе-частицам относятся фотоны,  $\alpha$ -частицы и атомы гелия.

Кроме принципа Паули существуют другие важные следствия, вытекающие из свойств симметрии или антисимметрии волновых функций частиц. Именно из-за этих следствий оказалось удобным классифицировать частицы соответственно характеру их волновых функций, а не просто по тому, подчиняются или нет они принципу Паули.

#### § 10.4. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

Электронная структура многоэлектронных атомов определяется двумя основными правилами: 1) система частиц стабильна, когда ее полная энергия минимальна; 2) в каждом отдельном квантовом состоянии в атоме может находиться только один электрон.

Прежде чем применить эти правила к реальным атомам, посмотрим, как энергия электронов зависит от квантовых состояний. Несмотря на то что в действительности различные электроны в сложном атоме взаимодействуют друг с другом, для простоты будем считать, что каждый электрон находится в постоянном среднем силовом поле. Для отдельного электрона это поле примерно равно электрическому полю, создаваемому ядерным зарядом  $Ze$ , частично ослабленному экранировкой рассматриваемого электрона другими электронами, расположенными ближе к ядру. Можно считать, что все электроны с одинаковым квантовым числом находятся в среднем почти на одинаковом расстоянии от ядра. Таким образом, эти электроны взаимодействуют фактически с одинаковым электрическим полем и имеют одинаковые энергии. О таких электронах удобно говорить, что они занимают одну атомную *оболочку*. Оболочки обозначаются прописными буквами согласно следующей схеме:

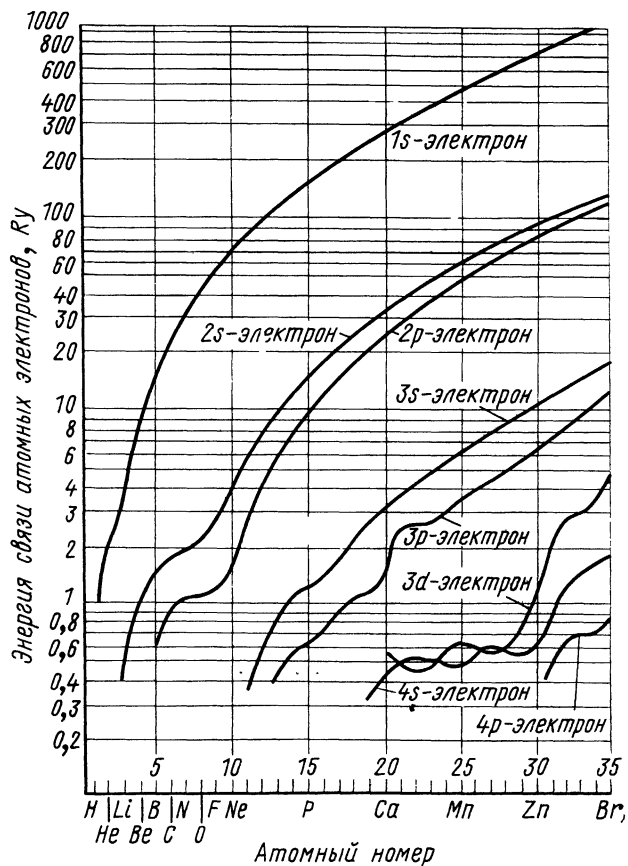
$$n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad \dots$$

$$K \quad L \quad M \quad N \quad O \quad \dots$$

Энергия электрона, находящегося на определенной оболочке, зависит также от орбитального квантового числа  $l$  электрона, хотя и в меньшей степени, чем от  $n$ . В сложном атоме степень экранировки полного заряда ядра расположенными ближе к ядру электронными оболочками для данного электрона зависит от распределения его плотности вероятности. Когда  $l$  велико, контуры распределения являются почти круговыми линиями, при малых  $l$  контуры — эллиптические. Следовательно, при малых  $l$  электрон можно обнаружить вблизи ядра (где экранирующее действие других электронов мало) с большей вероятностью, чем при больших  $l$  (см. рис. 9.12). В первом случае его полная энергия будет меньше (а энергия связи больше). Энергия электронов в каждой оболочке увеличивается при увеличении  $l$  (рис. 10.5).

Об электронах, которые входят в состав оболочки и характеризуются определенным значением  $l$ , говорят, что они занимают одну *подоболочку*.

Рис. 10.5. Энергии связи атомных электронов.





*лочки*. Все электроны в подоболочке имеют почти одинаковые энергии, поскольку зависимость энергии электронов от  $m_l$  и  $m_s$  слабая.

Заполнение различных подоболочек в атоме записывается обычно с помощью обозначений, введенных в предыдущей главе при описании квантовых состояний атома водорода. Согласно табл. 9.2 каждая подоболочка обозначается соответствующим ей главным квантовым числом  $n$ , за которым следует буква, обозначающая ее орбитальное квантовое число. Верхний индекс после буквы означает число электронов, находящихся в подоболочке. Например, электронная конфигурация натрия записывается следующим образом:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Эта запись означает, что  $1s$  ( $n = 1, l = 0$ )- и  $2s$  ( $n = 2, l = 0$ )-подоболочки содержат по два электрона;  $2p$  ( $n = 2, l = 1$ )-подоболочка содержит 6 электронов и  $3s$  ( $n = 3, l = 0$ )-подоболочка содержит один электрон.

## § 10.5. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА

Если элементы расположить в порядке возрастания атомных номеров, то элементы с одинаковыми химическими и физическими свойствами повторяются через определенные интервалы. Эта эмпирическая закономерность, известная под названием *периодического закона*, была впервые установлена Д. И. Менделеевым более ста лет назад. Таблица, в которой элементы расположены таким образом, что наглядно видна эта повторяемость свойств, называется *периодической системой*.

Элементы со сходными свойствами образуют *группы*, показанные в табл. 10.1\* вертикальными колонками. Например, группа I состоит из водорода и щелочных металлов, все они очень активны в химическом отношении и обладают валентностью +1. Группа VII состоит из галогенов — летучих, активных неметаллов, которые имеют валентность — I и образуют двухатомные молекулы в газообразном состоянии. Группа VIII состоит из инертных газов, элементов, настолько неактивных, что они не только почти никогда не образуют соединений с другими элементами, но их атомы даже не объединяются в молекулы, как атомы других газов.

Горизонтальные ряды в табл. 10.1 называют *периодами* и обозначают арабскими цифрами. Внутри каждого периода наблюдается более или менее равномерный переход от активных металлов через менее активные металлы и слабоактивные неметаллы к очень активным неметаллам и, наконец, к инертным газам. Внутри каждой колонки также наблюдается регулярное изменение свойств, но значительно менее заметное, чем внутри периодов. Например, увеличение атомного номера щелочных металлов сопровождается повышением химической активности, в случае галогенов наблюдается обратная картина.

---

\* Число над символом каждого элемента является его атомным номером, а под символом — атомной массой. Элементы, атомные массы которых даны в скобках, в природе не встречаются, а получают искусственно с помощью ядерных реакций. В этом случае атомной массой является массовое число наиболее долгоживущего изотопа этого элемента.



В каждом периоде, начиная с четвертого, между II и III группами элементов находятся ряды *переходных элементов*. Переходные элементы являются металлами с очень схожими химическими свойствами, но не очень близкими по свойствам к элементам основных групп. Пятнадцать переходных элементов 6-го периода практически неразличимы по своим свойствам, они известны под названием *лантаноидов* (или *редкоземельных*). Аналогичная группа очень сходных металлов — *актиноидов* имеется в 7-м периоде.

Обозначение электронных оболочек и подоболочек полностью соответствует структуре периодической системы, которая точно отображает атомное строение элементов.

Принцип Паули накладывает определенные ограничения на число электронов, которое может находиться на данной подоболочке. Подоболочка характеризуется главным квантовым числом  $n$  и орбитальным квантовым числом  $l$ , которое может принимать значения  $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ . Каждому значению  $l$  соответствует  $2l + 1$  различных значений магнитных квантовых чисел  $m_l$ , поскольку  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , а каждому значению  $m_l$  отвечают два возможных значения спинового магнитного квантового числа  $m_s (+1/2$  и  $-1/2)$ . Таким образом, в каждой подоболочке может находиться максимум  $2(2l + 1)$  электронов, а максимальное число электронов в каждой оболочке равно

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) &= 2[1 + 3 + 5 + \dots + 2(n - 1) + 1] = \\ &= 2[1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1]. \end{aligned}$$

Величина в скобках состоит из  $n$  членов, среднее значение которых равно  $1/2[1 + (2n - 1)]$ , откуда

$$[1 + 3 + 5 + \dots + 2n - 1] = n \times \frac{1}{2} [1 + (2n - 1)],$$

и максимальное число электронов на  $n$ -й оболочке равно

$$2 \times \frac{n}{2} [1 + (2n - 1)] = 2n^2.$$

Атомные оболочки и подоболочки, которые содержат максимально допустимое число электронов, называют *замкнутыми*. Замкнутая  $s$ -подоболочка ( $l = 0$ ) содержит 2 электрона, замкнутая  $p$ -подоболочка ( $l = 1$ ) содержит 6 электронов, в замкнутой  $d$ -подоболочке ( $l = 2$ ) находится 10 электронов и т. д.

Полные орбитальный и спиновый моменты количества движения электронов, находящихся в замкнутых подоболочках, равны нулю, а распределения их эффективных зарядов абсолютно симметричны (см. задачу 8 к гл. 9). Электроны, заполняющие замкнутую оболочку, сильно связаны, так как положительный заряд довольно велик по сравнению с отрицательным зарядом внутренних экранирующих электронов (рис. 10.6). Поскольку атом, состоящий только из замкну-

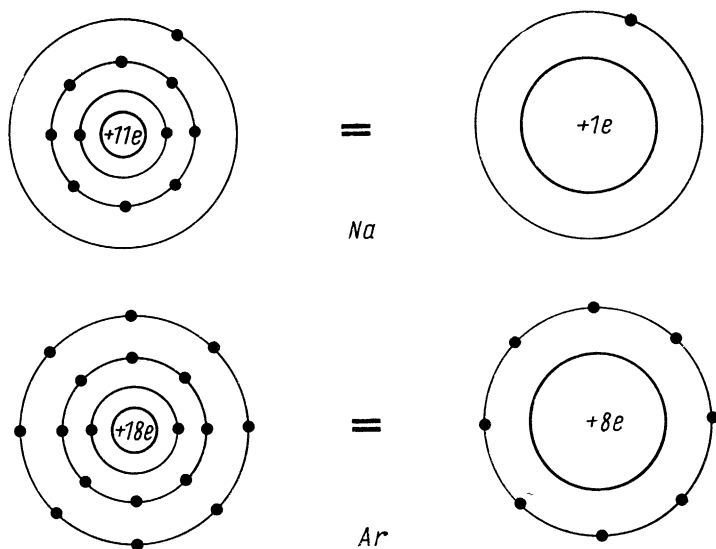


Рис. 10.6. Электронная экранировка в натрии и аргоне. На каждый внешний электрон в атоме Ar действует эффективный заряд, в 8 раз больший, чем эффективный заряд, действующий на внешний электрон в атоме Na, хотя в обоих случаях внешние электроны находятся в  $M$ -оболочке ( $n = 3$ ).

тых оболочек, не имеет дипольного момента, он не притягивает электронов и от него трудно отрывать электроны. Можно ожидать, что такие атомы будут химически пассивными, как, например, инертные газы. И действительно, оказывается, что все инертные газы имеют полностью замкнутые электронные оболочки.

Атомы, имеющие в наружной оболочке по одному электрону, могут легко терять его, так как он расположен сравнительно далеко от ядра и из-за экранировки внутренними электронами испытывает действие эффективного ядерного заряда, равного всего лишь  $+e$ . К этому типу атомов относятся водород и щелочные металлы, валентность которых равна соответственно  $+1$ . Атомы, у которых в наружной оболочке не хватает по одному электрону для того, чтобы она оказалась заполненной, стремятся приобрести этот электрон с помощью притяжения, создаваемого неполностью экранированным сильным ядерным зарядом. Этим, например, объясняется химическое поведение галогенов. Подобным образом можно объяснить сходство свойств элементов, образующих различные группы периодической таблицы.

В табл. 10.2 показано электронное строение элементов. Возникновение переходных элементов обусловлено, вероятно, более тесной связью  $s$ -электронов, чем  $d$ - или  $f$ -электронов в сложных атомах, рассмотренных в предыдущем параграфе. Первым элементом, в котором наблюдается такой эффект, является калий, в атоме которого наружный электрон находится не в  $3d$ -подсостоянии, а в  $4s$ . Из строения атомов хрома и меди видно, что разница в энергиях связи  $3d$ - и  $4s$ -электронов не очень



Продолжение табл. 10.2

Элемент	K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d 5f	P 6s 6p 6d	Q 7s
<sup>33</sup> As	2	2	2	2			
<sup>34</sup> Se	2	2	6	3			
<sup>35</sup> Br	2	2	6	4			
<sup>36</sup> Kr	2	2	6	5			
<sup>37</sup> Rb	2	2	6	6			
<sup>38</sup> Sr	2	2	6	6	1		
<sup>39</sup> Y	2	2	6	6	2		
<sup>40</sup> Zr	2	2	6	2	2		
<sup>41</sup> Ni	2	2	6	4	1		
<sup>42</sup> Mo	2	2	6	5	1		
<sup>43</sup> Te	2	2	6	6	2		
<sup>44</sup> Ru	2	2	6	7	1		
<sup>45</sup> Rh	2	2	6	8	1		
<sup>46</sup> Pd	2	2	6	10	1		
<sup>47</sup> Ag	2	2	6	10	1		
<sup>48</sup> Cd	2	2	6	10	2		
<sup>49</sup> In	2	2	6	10	2		
<sup>50</sup> Sn	2	2	6	10	2		
<sup>51</sup> Sb	2	2	6	10	3		
<sup>52</sup> Te	2	2	6	10	4		
<sup>53</sup> J	2	2	6	10	5		
<sup>54</sup> Xe	2	2	6	10	6		
<sup>56</sup> Cs	2	2	6	10	6		
<sup>56</sup> Ba	2	2	6	10	6	1	
<sup>57</sup> La	2	2	6	10	6	2	
<sup>58</sup> Ce	2	2	6	10	6	2	
<sup>59</sup> Pr	2	2	6	10	6	2	
<sup>60</sup> Nd	2	2	6	10	6	2	
<sup>61</sup> Pm	2	2	6	10	6	2	
<sup>62</sup> Sm	2	2	6	10	6	2	
<sup>63</sup> Eu	2	2	6	10	6	2	
<sup>64</sup> Gd	2	2	6	10	6	2	
<sup>65</sup> Tb	2	2	6	10	6	2	
<sup>66</sup> Dy	2	2	6	10	6	2	

Элемент	K		L		M		N				O				P		Q	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
67Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	6	2	2			
68Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	6	2	2			
69Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	6	2	2			
70Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2	2			
71Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2	2			
72Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	1	2			
73Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	3	2			
74W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	4	2			
75Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	5	2			
76Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	6	2			
77Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	7	2			
78Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	9	1			
79Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	1			
80Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
81Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
82Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
83Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
84Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
85At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
86Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
87Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
88Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
89Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
90Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
91Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
92U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
93Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
94Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
95Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
96Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
97Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
98Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
99Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
100Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
101Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
102No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			
103Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	10	2			

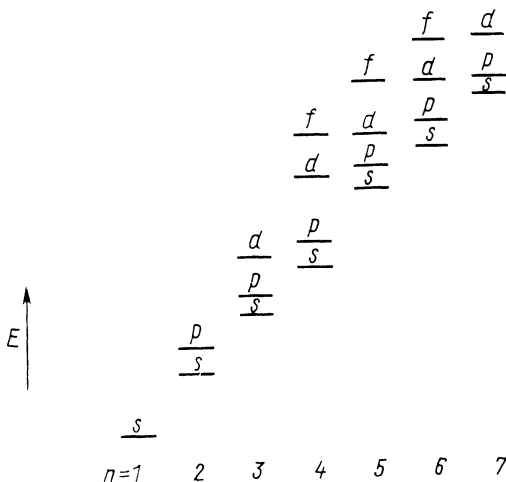


Рис. 10.7. Последовательность квантовых состояний в атоме (не в масштабе).

велика. В обоих этих элементах имеется дополнительный  $3d$ -электрон при вакансии в  $4s$ -подоболочке.

Из табл. 10.2 и рис. 10.7 видно, что порядок заполнения электронных подолочек в атомах следующий:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 6d, 7s$ . Исходя из этой последовательности легко понять замечательное сходство химических свойств лантаноидов и актиноидов. Все лантаноиды имеют одинаковое строение  $5s^2 5p^6 6s^2$  и незаполненную  $4f$ -подоболочку. Добавление  $4f$ -электронов фактически не влияет на химические свойства лантаноидов, поскольку эти свойства определяются наружными электронами. Аналогичным образом все актиноиды имеют строение  $6s^2 6p^6 7s^2$  и отличаются только числом  $5f$ - и  $6d$ -электронов.

Эти нерегулярности в энергиях связи атомных электронов являются причиной не полностью заполненных наружных оболочек у более тяжелых инертных газов. Гелий ( $z = 2$ ) и неон ( $z = 10$ ) имеют заполненные  $K$ - и  $L$ -оболочки соответственно, а аргон ( $z = 18$ ) только 8 электронов в  $M$ -оболочке, соответствующие заполненным  $3s$ - и  $3p$ -подоболочкам.  $3d$ -Подоболочка заполняется после заполнения  $4s$ -подоболочки, так как энергия связи  $4s$ -электронов больше энергии связи  $3d$ -электронов. Поэтому в калии и кальции вначале заполняется  $4s$ -подоболочка. Наряду с заполнением  $3d$ -подоболочки при последовательном переходе от одного переходного элемента к другому у них имеется еще один или два наружных  $4s$ -электрона, которые обеспечивают химическую активность. Этот ряд заканчивается очередным инертным газом криптоном ( $z = 36$ ), и далее вновь следуют элементы с незаполненной внешней оболочкой, но с заполненными  $4s$ - и  $4p$ -подоболочками. За криптоном следует рублидий ( $z = 37$ ), в котором скачком через  $4d$ - и  $4f$ -подоболочки появляется  $5s$ -электрон. Следующий инертный газ — ксенон ( $z =$



= 54), у него заполнены  $4d$ -,  $5s$ -, и  $5p$ -подоболочки, но теперь не заполнена даже такая внутренняя подоболочка, как  $4f$ , наряду с пустыми  $5d$ - и  $5f$ -подоболочками. Аналогичная картина имеет место и в случае последнего инертного газа.

Мы кратко ознакомились лишь с некоторыми физическими и химическими свойствами элементов, исходя из их электронного строения, хотя с помощью такого подхода можно качественно объяснить более широкий круг вопросов.

### § 10.6. ПРАВИЛО ХУНДА

В большинстве случаев электроны в атоме остаются неспаренными, т. е. они имеют параллельные спины, когда это возможно. Эта закономерность называется *правилом Хунда*. Ферромагнетизм железа, кобальта и никеля является следствием правила Хунда:  $3d$ -подоболочки этих элементов заполнены только частично и электроны в них не спарены, при этом их спиновые магнитные моменты не компенсируются. В железе, например, пять из шести  $3d$ -электронов имеют параллельные спины, поэтому каждый атом железа имеет большой результирующий магнитный момент. В гл. 13, рассматривая молекулярную связь, мы познакомимся с другими следствиями правила Хунда.

Правило Хунда обусловлено взаимным отталкиванием атомных электронов, из-за которого энергия атома тем меньше, чем дальше друг от друга расположены электроны в атоме. Электроны, находящиеся в одной подоболочке и имеющие одинаковые направления спинов, должны иметь разные значения  $m_l$  и соответственно должны описываться волновыми функциями с различными пространственными распределениями. Таким образом, электроны с параллельными спинами разнесены в пространстве дальше, чем спаренные электроны, а такая система, обладая меньшей энергией, более устойчива.

### § 10.7. ПОЛНЫЙ МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Каждый электрон в атоме имеет определенный орбитальный момент количества движения  $L$  и определенный спиновый момент количества движения  $S$ . Оба они вносят вклад в полный момент количества движения атома  $J$ . Как и все моменты количества движения, момент  $J$  квантован и его величина определяется соотношением

$$J = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (10.16)$$

а проекция  $J_z$  на направление  $z$  равна

$$J_z = M_J\hbar, \quad (10.17)$$

где  $J$  и  $M_J$  — квантовые числа, определяющие  $J$  и  $J_z$ .

Исследуем свойства  $J$  с помощью полуклассической *векторной модели атома*, позволяющей более наглядно представить себе соотношения

между моментами количества движения, чем это возможно при квантовомеханическом рассмотрении.

Рассмотрим сначала атом, полный момент количества движения которого обусловлен одним электроном. Атомами такого вида являются элементы I группы периодической таблицы: водород, литий, натрий и т. д., поскольку все они имеют по одному электрону сверх заполненных внутренних оболочек (за исключением водорода, у которого нет внутренних электронов), а в соответствии с принципом Паули полный момент количества движения и магнитный момент замкнутых оболочек равны нулю. К этой же группе относятся ионы  $\text{He}^+$ ,  $\text{Be}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{V}^{++}$ ,  $\text{Al}^{++}$  и т. д.

Величина  $L$  орбитального момента количества движения  $\mathbf{L}$  атомного электрона определяется его орбитальным квантовым числом  $l$  согласно формуле

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar. \quad (10.18)$$

При этом проекция  $\mathbf{L}$  на ось  $z$  определяется магнитным квантовым числом  $m_l$  с помощью следующей формулы:

$$L_z = m_l \hbar. \quad (10.19)$$

Аналогично величина  $S$  спинового момента количества движения  $\mathbf{S}$  определяется спиновым квантовым числом  $s$  (которое имеет единственное значение  $1/2$ ) следующим образом:

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (10.20)$$

а проекция  $\mathbf{S}$  на ось  $z$  — магнитным спиновым квантовым числом  $m_s$

$$S_z = m_s \hbar. \quad (10.21)$$

Сумма  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  образует полный момент количества движения  $\mathbf{J}$ :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (10.22)$$

Для описания  $J$  и  $J_z$  отдельного электрона обычно используют символы  $j$  и  $m_j$ , при этом

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar; \quad (10.23)$$

$$J_z = m_j \hbar. \quad (10.24)$$

Для того чтобы получить соотношение между различными квантовыми числами моментов количества движения, проще начать с проекции на ось  $z$  векторов  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ . Поскольку  $J_z$ ,  $L_z$  и  $S_z$  — скаляры, то

$$J_z = L_z \pm S_z;$$

$$m_j \hbar = m_l \hbar \pm m_s \hbar$$

и

$$m_j = m_l \pm m_s. \quad (10.25)$$

Возможные значения  $m_l$  лежат в пределах от  $+l$  до  $-l$ , включая нулевое значение, возможные значения для  $m_s$  есть  $\pm s$ . Квантовое чис-

ло  $l$  всегда целое или равно 0, а  $s = 1/2$ , поэтому  $m_j$  должно быть всегда полуцелым. Возможные значения  $m_j$  лежат в пределах от  $+j$  до  $-j$ , меняясь на целую величину, и для любого значения

$$j = l \pm s. \quad (10.26)$$

Как и  $m_j$ ,  $j$  всегда полуцелое. Поскольку  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  квантуются и одновременно, они могут быть ориентированы друг относительно друга только некоторыми вполне определенными способами. Это общее правило. В случае одноэлектронного атома возможны только две относительные ориентации. Одна из них отвечает  $j = l + s$ , при этом  $J > L$ , а другая —  $j = l - s$ , тогда  $J < L$ .

На рис. 10.8 показаны два способа ориентации  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  при  $l = 1$ . Ясно, что векторы орбитального и спинового моментов количества движения никогда не могут быть в точности параллельны или антипараллельны друг другу или вектору полного момента количества движения.

Как мы уже узнали в § 10.2, моменты количества движения  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  испытывают магнитное взаимодействие, приводящее к возникновению крутящих моментов. В отсутствие внешнего магнитного поля полный момент количества движения сохраняется по величине и по направлению, а действие собственных вращающих моментов может привести

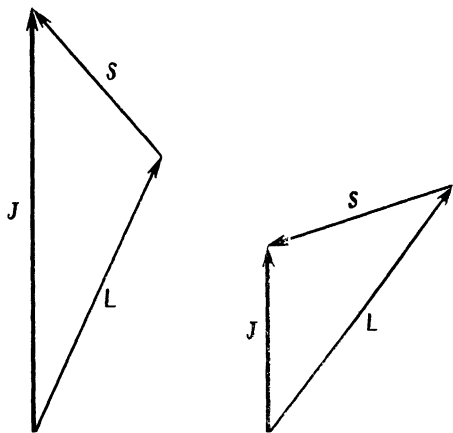


Рис. 10.8. Два возможных способа сложения  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ , приводящие к образованию  $\mathbf{J}$  в случае, когда  $l = 1$ ,  $s = 1/2$ .

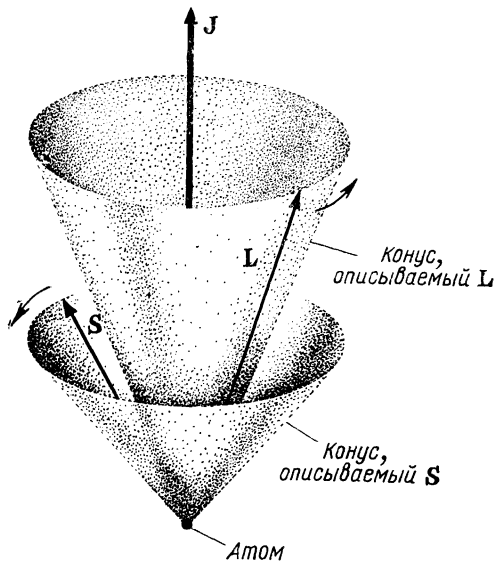


Рис. 10.9. Согласно векторной модели атома векторы орбитального  $\mathbf{L}$  и спинового  $\mathbf{S}$  моментов количества движения прецессируют вокруг  $\mathbf{J}$ .

только к прецессии  $L$  и  $S$  вокруг направления их равнодействующей  $J$  (рис. 10.9). Однако при наличии внешнего магнитного поля  $B$   $J$  прецессирует вокруг направления  $B$ , а  $L$  и  $S$  продолжают при этом прецессировать вокруг  $J$ , как это показано на рис. 10.10. Возможность различных ориентаций  $J$  относительно  $B$  является причиной аномального эффекта Зеемана, поскольку разным относительным ориентациям отвечают несколько разные энергии.

Как мы увидим в гл. 22, атомные ядра также имеют собственные моменты количества движения и магнитные моменты, которые вносят вклад в полный момент количества движения и в магнитный момент атома. Эти вклады малы, так как ядерные магнитные моменты составляют  $10^{-3}$  величины электронных моментов, они приводят к появлению *сверхтонкой структуры* спектральных линий с характерным расстоянием между компонентами  $\sim 10^{-2}$  Å (для тонкой структуры типично расстояние в несколько ангстрем).

### § 10.8. LS-СВЯЗЬ

Когда свой вклад (в виде орбитального и спинового моментов количества движения) в полный момент количества движения атома вносит не один электрон, то  $J$  все еще остается векторной суммой этих отдельных моментов. Поскольку рассматриваемые электроны взаимодействуют друг с другом, то способ сложения  $L_i$  и  $S_i$  подчиняется определенным правилам, зависящим от конкретных условий. Обычный способ сложения, имеющий место во всех случаях, за исключением самых тяжелых атомов, заключается в том, что орбитальные моменты количества движения  $L_i$  различных взаимодействующих электронов, объединяются в один результирующий момент  $L$ , и независимо от них спиновые моменты количества движения  $S_i$  объединяются в другой результирующий момент  $S$ . Моменты  $L$  и  $S$ , испытывая спин-орби-

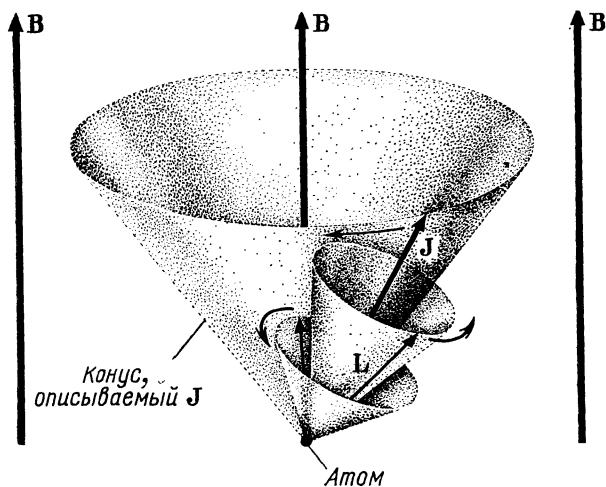


Рис. 10.10. Согласно векторной модели атома при наличии внешнего магнитного поля  $B$  вектор полного момента количества движения прецессирует вокруг  $B$ .

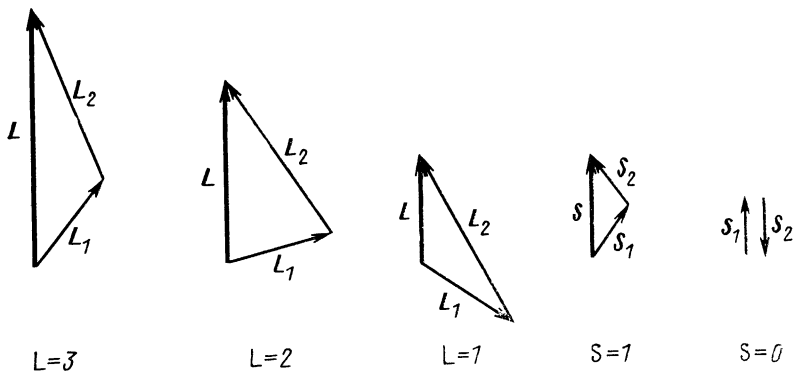


Рис. 10.11. Когда  $J_1 = 1$ ,  $S_1 = 1/2$  и  $J_2 = 2$ ,  $S_2 = 1/2$ , имеются три способа сложения  $L_1$  и  $L_2$ , приводящие к образованию  $L$ , и два способа сложения  $S_1$  и  $S_2$ , приводящие к образованию  $S$ .

тальное магнитное взаимодействие, образуют полный момент количества движения  $J$ . Эту схему, называемую  $LS$ -связью, можно представить следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{L} &= \Sigma \mathbf{L}_i; \\ \mathbf{S} &= \Sigma \mathbf{S}_i; \\ \mathbf{J} &= \mathbf{L} + \mathbf{S}. \end{aligned} \right\} \quad (10.27)$$

Как обычно,  $L$ ,  $S$ ,  $J$ ,  $L_z$ ,  $S_z$  и  $J_z$  квантованы и им соответствуют квантовые числа  $L$ ,  $S$ ,  $J$ ,  $M_L$ ,  $M_S$  и  $M_J$ . При этом

$$L = \sqrt{L(L+1)}\hbar; \quad (10.28)$$

$$L_z = M_L\hbar; \quad (10.29)$$

$$S = \sqrt{S(S+1)}\hbar; \quad (10.30)$$

$$S_z = M_S\hbar; \quad (10.31)$$

$$J = \sqrt{J(J+1)}\hbar; \quad (10.32)$$

$$J_z = M_J\hbar; \quad (10.33)$$

$L$  и  $M_L$  — всегда целые или равные нулю числа, другие же квантовые числа полуцелые, если число рассматриваемых электронов нечетное, и целые или равны нулю, если это число четное.

В качестве примера рассмотрим два электрона: один с  $l_1 = 1$ , а другой с  $l_2 = 2$ . Есть три способа (рис. 10.11) сложения векторов  $\mathbf{L}_1$  и  $\mathbf{L}_2$ , приводящих к образованию одного вектора  $\mathbf{L}$ , который квантуется согласно формуле (10.28). Они соответствуют значениям  $L = 1, 2$  и  $3$ , так как  $L$  может принимать значение от  $l_1 + l_2$  до  $l_1 - l_2$ . Спиновое квантовое число  $s$  всегда равно  $s = +1/2$ , поэтому есть две возможности сложения  $S_1$  и  $S_2$ , изображенные на рис. 10.11 и отвечающие  $S = 0$  и  $S = 1$ . Заметим, что  $\mathbf{L}_1$  и  $\mathbf{L}_2$  никогда не могут быть параллельны  $\mathbf{L}$ , так же как и  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$  не могут быть параллельны  $\mathbf{S}$ , за исключением

случаев, когда векторная сумма равна 0. Квантовое число  $J$  может принимать любые значения от  $L + S$  до  $L - S$  (в нашем случае это означает, что  $J$  может быть равно 0, 1, 2, 3 или 4). При выборе возможных значений  $L$ ,  $S$  и  $J$  в многоэлектронном атоме нужно иметь в виду, что принцип Паули ограничивает возможные наборы квантовых чисел электронов.

Существование  $LS$ -связи обусловлено заметным действием электростатических сил, приводящих к объединению отдельных орбитальных моментов количества движения в один общий момент  $L$  и отдельных спиновых моментов количества движения в один общий момент  $S$ . Происхождение этих сил довольно любопытно. Взаимодействие между орбитальными моментами количества движения можно понять, вернувшись к рис. 9.13, на котором показано, как меняется в пространстве электронная плотность вероятности  $|\psi|^2$  в различных квантовых состояниях атома водорода. Несомненно, что соответствующие картины, характеризующие распределение электронов в более сложных атомах, будут иметь несколько иной вид, но и в этих случаях, как правило, распределение  $|\psi|^2$  не будет сферически симметричным, за исключением  $s$ -состояний. (В последнем случае  $l = 0$  и электрон не вносит вклада в орбитальный момент количества движения.)

Из-за асимметричного распределения плотности зарядов электростатические силы, действующие между электронами в системе, изменяются в зависимости от относительной ориентации их векторов моментов количества движения, при этом устойчивыми являются только некоторые определенные относительные ориентации. Эти устойчивые конфигурации отвечают полному моменту количества движения, который квантуется согласно формуле  $L = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ . Характер взаимодействия между различными  $L_i$  таков, что для конфигурации с наименьшей энергией значение  $L$  максимально. Это легко понять, если представить себе два электрона, находящихся на одной и той же бортовой орбите. Из-за взаимного электростатического отталкивания электроны стремятся вращаться вокруг ядра в одном направлении, что приводит к увеличению  $L$ . Если бы электроны вращались в противоположных направлениях (что приводило бы к уменьшению  $L$ ), они чаще проходили бы мимо друг друга, при этом энергия системы была бы больше.

Причину сильного взаимодействия электронных спинов представить себе трудней, поскольку это чисто квантовомеханический эффект, не имеющий классической аналогии. (Следует отметить, что прямое взаимодействие между собственными магнитными моментами электронов слишком мало и им нельзя объяснить связь между спиновыми моментами количества движения электронов.) Основная идея заключается в следующем: полная волновая функция  $\psi(1, 2, \dots, n)$  системы из  $n$  электронов является произведением двух волновых функций, одна из которых  $u(1, 2, \dots, n)$  зависит от координат электронов, а другая спиновая функция  $s(1, 2, \dots, n)$  зависит от ориентации их спинов. В § 10.3 мы узнали, что полная волновая функция  $\psi(1, 2, \dots, n)$  должна быть анти-

симметричной, а это означает, что функция  $u(1, 2, \dots, n)$  зависит от функции  $s(1, 2, \dots, n)$ . Таким образом, изменение относительных ориентаций векторов спиновых моментов количества движения электронов должно сопровождаться изменением электронной конфигурации атома, а следовательно, и изменением электростатической потенциальной энергии атома. Переход от одного полного спинового момента количества движения  $\mathbf{S}$  к другому сопровождается изменением строения атома, а следовательно, происходит с участием больших электрических сил наряду со слабыми магнитными силами, которые обуславливают изменение направлений спиновых моментов количества движения  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{S}_n$ . Именно это положение и имеют в виду, когда говорят, что между спиновыми моментами существует сильная электростатическая связь. Сложение  $\mathbf{S}_i$  всегда приводит к конфигурации, соответствующей основному состоянию, в котором значение  $S$  максимально. Эта картина служит иллюстрацией правила Хунда. Как уже говорилось выше, электроны с параллельными спинами имеют различные значения  $m_l$  и описываются различными волновыми функциями. Это означает, что среднее расстояние между электронами в пространстве больше, а общая энергия соответственно меньше. Итак, хотя мы и не старались доказать, но обнаружили, что сочетания  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ , отвечающие *минимальному* значению  $J$ , соответствуют наименьшей энергии системы.

### § 10.9. *jj*-СВЯЗЬ

В легких атомах электростатические силы, которые объединяют векторы  $\mathbf{L}_i$  в один вектор  $\mathbf{L}$ , а векторы  $\mathbf{S}_i$  в  $\mathbf{S}$ , сильнее магнитных спин-орбитальных сил, под действием которых векторы  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  объединяются в вектор  $\mathbf{J}$ , они доминируют даже при наложении умеренных внешних полей. (В последнем случае скорость прецессии  $\mathbf{J}$  вокруг  $\mathbf{B}$  меньше, чем скорость прецессии  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  вокруг  $\mathbf{J}$ .) Однако в тяжелых атомах заряд ядра становится настолько большим, что обусловленные им спин-орбитальные взаимодействия между  $\mathbf{L}_i$  и между  $\mathbf{S}_i$  сравнимы по величине с электростатическими взаимодействиями, что приводит к нарушению схемы *LS*-связи. Аналогичное нарушение возникает и в сильных магнитных полях (порядка  $\sim 10$  вб/м<sup>2</sup>), оно приводит к возникновению эффекта Пашена — Бака в атомных спектрах. При полном нарушении *LS*-связи непосредственно складываются полные моменты  $\mathbf{J}_i$  количества движения отдельных электронов, образуя момент количества движения всего атома, в этом случае говорят о *jj*-связи, поскольку каждое  $\mathbf{J}_i$  описывается квантовым числом  $j$  (см. § 10.7). Таким образом,

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i; \quad \mathbf{J} = \sum \mathbf{J}_i. \quad (10.34)$$

Состояния с различными моментами количества движения обычно обозначаются строчными буквами, при этом  $s$  соответствует  $l = 0$ ,  $p \rightarrow l = 1$ ,  $d \rightarrow l = 2$  и т. д. Аналогичным образом с помощью прописных букв обозначаются электронные состояния атома в соответствии с

величиной квантового числа  $L$ , отвечающего полному орбитальному моменту количества движения:

$$L=0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \dots$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad J \quad \dots$$

Число сверху перед буквой (например,  ${}^2P$ ) ставится для обозначения кратности состояния — числа возможных различных ориентаций  $L$  и  $S$ , а следовательно, и числа возможных различных значений  $J$ . Обычно, когда  $L > S$ , кратность состояния равна  $2S + 1$ , поскольку  $J$  меняется от  $L + S$  до  $L - S$ , включая нулевое значение. Например, когда  $S = 0$ , кратность состояния равна 1 (*синглетное состояние*) и  $J = L$ ; когда  $S = 1/2$ , кратность равна 2 (*дублетное состояние*) и  $J = L \pm 1/2$ ; когда  $S = 1$ , кратность равна 3 (*триплетное состояние*) и  $J = L + 1$ ,  $L$  или  $L - 1$  и т. д. (В случае конфигурации, когда  $S > L$ , кратность равна  $2L + 1$ .) Квантовое число  $J$ , отвечающее полному моменту количества движения, ставится в качестве подстрочного индекса после буквы. Так,  ${}^2P_{3/2}$ -состояние (читается как «дублет  $P$  три вторых») обозначает электронную конфигурацию, в которой  $\hat{S} = 1/2$ ,  $L = 1$  и  $J = 3/2$ . По историческим причинам эти обозначения называют символами термов.

В том случае, когда момент количества движения атома обусловлен лишь одним наружным электроном, главное квантовое число этого электрона может ставиться вперед: например, основное состояние атома натрия обозначается как  $3^2S_{1/2}$ , поскольку в его электронной структуре сверх заполненных  $n = 1$  и  $n = 2$  оболочек имеется один электрон с  $n = 3$ ,  $l = 0$  и  $s = 1/2$  (а значит, и с  $j = 1/2$ ). Чтобы не нарушать принятой системы, лучше обозначать рассмотренное выше состояние как  $3^2S_{1/2}$  с использованием индекса 2, указывающего на дублетный характер состояния, хотя и  $J$  может принимать только одно значение, поскольку  $L = 0$ .

## Задачи

1. Какое число элементов могли бы составить атомы, содержащие электроны с главными квантовыми числами вплоть до  $n = 6$ ?
2. Почему энергии ионизации элементов с атомными номерами от 20 до 29 очень близки, а в случае других последовательностей элементов наблюдаются значительные изменения энергий ионизации?
3. Определите значения  $S$ ,  $L$  и  $J$ , отвечающие каждому из следующих состояний:  $1S_0$ ,  ${}^3P_2$ ,  ${}^2D_{3/2}$ ,  ${}^5F_5$ ,  ${}^6H_{5/2}$ .
4. В атоме углерода сверх заполненной внутренней оболочки имеются два  $2s$ - и два  $2p$ -электрона. Его основное состояние  ${}^3P_0$ . Какими могут быть символы термов других разрешенных состояний? Почему можно считать  ${}^3P_0$  основным состоянием?
5. Атом лития имеет один  $2s$ -электрон сверх заполненной внутренней оболочки. Его основным состоянием является  ${}^2S_{1/2}$ . Какими могут быть символы термов других разрешенных состояний? Почему можно считать, что  ${}^2S_{1/2}$ -состояние основное?
6. Атом магния имеет два  $3s$ -электрона сверх заполненных внутренних оболочек. Определите символ термина его основного состояния.
7. Атом алюминия имеет два  $3s$ -электрона и один  $3p$ -электрон сверх заполненных внутренних оболочек. Определите символ термина его основного состояния.



8. Много лет назад было замечено, что атомные номера благородных газов определяются по следующей схеме:

$$Z(\text{He}) = 2(1^2) = 2;$$

$$Z(\text{Ne}) = 2(1^2 + 2^2) = 10;$$

$$Z(\text{Ar}) = 2(1^2 + 2^2 + 2^2) = 18;$$

$$Z(\text{Kr}) = 2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2) = 36;$$

$$Z(\text{Xe}) = 2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2) = 54;$$

$$Z(\text{Rn}) = 2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2) = 86.$$

Объясните происхождение этой схемы с точки зрения атомной теории.

9. Пучок электронов влетает в однородное магнитное поле с индукцией  $1,2 \text{ вб/м}^2$ . Определите разность энергий электронов, спины которых параллельны и антипараллельны направлению поля.

10. Каким образом согласие между наблюдаемым нормальным эффектом Зеемана и теорией этого эффекта подтверждает существование электронов как независимых объектов внутри атомов?

11. Образец элемента помещен в магнитное поле с индукцией  $0,3 \text{ вб/м}^2$ . Каково будет расстояние между зеемановскими компонентами спектральной линии с  $\lambda = 4500 \text{ \AA}$ .

12. Почему нормальный эффект Зеемана имеет место только в атомах с четным числом электронов?

13. Спин-орбитальный эффект приводит к расщеплению  $3P \rightarrow 3S$  перехода в натрия (который служит источником желтого света в лампах с парами натрия, освещающих шоссе) на две линии:  $5890 \text{ \AA}$  — соответствующей  $3P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}$  переходу и  $5896 \text{ \AA}$  — соответствующей  $3P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$  переходу. С помощью этих длин волн вычислите магнитную индукцию, действующую на наружный электрон в атоме натрия и обусловленную его орбитальным движением.

14. Магнитный момент  $\mu_J$  атома, в котором действует  $LS$ -связь, имеет значение  $\mu_J = \sqrt{\hat{J}(\hat{J}+1)} g_J \mu_B$ , где  $\mu_B = e \hbar / 2m$  — магнетон Бора, а

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

есть  $g$ -фактор Ланде.

а) Получите этот результат с помощью закона косинусов, исходя из того, что при усреднении по времени в  $\mathbf{J}$  вносят вклад только компоненты  $\mu_L$  и  $\mu_S$ , параллельные  $\mu_J$ .

б) Пусть атом, в котором действует  $LS$ -связь, помещен в слабое магнитное поле  $\mathbf{B}$ , в котором эта связь сохраняется. Сколько подсостояний имеется в этом случае при данном значении  $J$ ? Какова разница энергий между различными подсостояниями?

15. Основное состояние хлора  ${}^2P_{3/2}$ . Определите его магнитный момент (см. предыдущую задачу). На сколько подсостояний расщепится основное состояние в слабом магнитном поле?

16. Покажите, что угол между направлениями  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  на рис. 10.8 равен  $\theta$ , где

$$\cos \theta = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2 \sqrt{l(l+1)s(s+1)}}.$$

# Глава 11

## АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

Квантовая теория атома была создана на основе экспериментальной информации о линейчатых спектрах элементов. Успешное объяснение этих спектров с помощью теории говорит о ее состоятельности при описании окружающего нас мира. В этой главе мы сначала рассмотрим возникновение спектральных линий с точки зрения квантовой теории, а затем ознакомимся с несколькими типичными примерами атомных спектров, чтобы убедиться, насколько они соответствуют картине атома, развитой в гл. 9 и 10.

### § 11.1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

При создании своей теории атома водорода Бор был вынужден предположить, что частота  $\nu$  излучения, испускаемого атомом при переходе с одного энергетического уровня  $E_m$  на более низкий энергетический уровень  $E_n$ , равна  $\nu = (E_m - E_n)/h$ . Легко показать, что это соотношение появляется естественным образом в рассмотренной квантовой теории атома. Мы начнем с непосредственного утверждения, что атомный электрон, среднее расстояние которого относительно ядра остается постоянным во времени, не излучает; если же его среднее расстояние относительно ядра осциллирует, то происходит испускание электромагнитных волн с частотой, равной частоте осцилляций. Для простоты рассмотрим движение электрона только в направлении  $x$ .

Зависящая от времени волновая функция  $\Psi_n$  электрона, находящегося в состоянии с квантовым числом  $n$  и энергией  $E_n$ , представляет собой произведение не зависящей от времени волновой функции  $\psi_n$  и функции, изменяющейся от времени с частотой  $\nu_n = E_n/h$ . Следовательно,

$$\Psi_n = \psi_n \exp[-(i E_n/\hbar)t] \quad (11.1)$$

и

$$\Psi_n^* = \psi_n^* \exp[+(i E_n/\hbar)t]. \quad (11.2)$$

Среднее расстояние от ядра для такого электрона равно среднему значению (см. § 7.6)  $x$ , а именно

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* x \Psi_n dx. \quad (11.3)$$

Подставив сюда выражения для волновых функций (11.1) и (11.2), получим

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x \psi_n \exp [(i E_n/\hbar - i E_n/\hbar)t] dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* x \psi_n dx. \quad (11.4)$$

Это выражение постоянно во времени, поскольку  $\psi_n$  и  $\psi_n^*$  по определению являются функциями только расстояния. Такой электрон не осциллирует и излучение в этом случае отсутствует. Таким образом, согласно квантовой механике атом, находящийся в определенном квантовом состоянии, не излучает; этот вывод согласуется с наблюдениями, хотя и не согласуется с классической физикой.

Теперь рассмотрим электрон, переходящий из одного энергетического состояния в другое. Поставим задачу конкретно: на атом, находящийся в основном состоянии при  $t = 0$ , начинает действовать какое-либо возбуждение (например, излучение или столкновения с другими частицами), после чего он испускает излучение, соответствующее переходу из возбужденного состояния с энергией  $E_m$  в основное состояние, и приходим к выводу, что в период возбуждения атом некоторое время находился в состоянии  $m$ . Волновую функцию  $\Psi$  электрона, который может находиться в состояниях  $n$  или  $m$ , можно представить следующим образом:

$$\Psi = a\Psi_n + b\Psi_m, \quad (11.5)$$

где  $a^*a$  — вероятность того, что электрон находится в состоянии  $n$ , а  $b^*b$  — вероятность того, что он находится в состоянии  $m$ . Конечно, всегда должно быть справедливо соотношение  $aa^* + bb^* = 1$ . По предположению при  $t = 0$   $a = 1$ ,  $b = 0$ ; когда же электрон находится в возбужденном состоянии, то  $a = 0$  и  $b = 1$  и, наконец, опять  $a = 1$  и  $b = 0$ . Когда электрон находится в одном из указанных состояний, то излучение отсутствует, но когда происходит его переход из  $m$  в  $n$  (при этом оба значения  $a$  и  $b$  отличны от нуля), возникают электромагнитные волны. Подставив выражение (11.5) для составной волновой функции (в 11.3), получим величину среднего расстояния электрона

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} (a^*\Psi_n^* + b^*\Psi_m^*)x(a\Psi_n + b\Psi_m)dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} x(a^2\Psi_n^*\Psi_n + b^*a\Psi_m^*\Psi_n + a^*b\Psi_n^*\Psi_m + b^2\Psi_m^*\Psi_m)dx. \end{aligned} \quad (11.6)$$

(Здесь, как и раньше, мы полагаем, что  $a^*a = a^2$  и  $b^*b = b^2$ .) Согласно выражению (11.4) интегралы от первого и последнего членов будут постоянными величинами, поэтому только интегралы от второго и третьего членов могут определять изменение  $\bar{x}$  в зависимости от времени. Поскольку  $x$  не оператор, он может занимать под интегралом любое

место. Используя выражения (11.1) — (11.3), можно представить (11.6) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \bar{x} = a^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_n^* \psi_n dx + b^* a \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_m^* \exp[+(i E_m/\hbar)t] \psi_n \exp[-(i E_n/\hbar)t] dx + \\ + a^* b \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_n^* \exp[+(i E_n/\hbar)t] \psi_m \exp[-(i E_m/\hbar)t] dx + \\ + b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_m^* \psi_m dx. \end{aligned} \quad (11.7)$$

В случае связанной конечной системы с двумя состояниями, с которой мы имеем дело,

$$\psi_n^* \psi_m = \psi_m^* \psi_n \quad \text{и} \quad a^* b = b^* a,$$

поэтому в (11.7) можно объединить члены, зависящие от времени,

$$a^* b \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_n^* \psi_m \{ \exp[(i/\hbar)(E_m - E_n)t] + \exp[-(i/\hbar)(E_m - E_n)t] \} dx. \quad (11.8)$$

Напомним, что

$$\begin{aligned} \exp(i\theta) = \cos\theta + i \sin\theta; \quad \exp(-i\theta) = \cos\theta - i \sin\theta \\ \text{и} \quad \exp(i\theta) + \exp(-i\theta) = 2\cos\theta, \end{aligned}$$

поэтому выражение (11.8) можно упростить:

$$2a^* b \cos[(E_m - E_n)/\hbar]t \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_n^* \psi_m dx.$$

Здесь зависящим от времени множителем является

$$\cos[(E_m - E_n)/\hbar]t = \cos 2\pi[(E_m - E_n)/\hbar]t = \cos 2\pi\nu t.$$

Таким образом, расстояние от электрона до ядра изменяется по синусоидальному закону с частотой

$$\nu = (E_m - E_n)/h, \quad (11.9)$$

а полное выражение для  $\bar{x}$  (среднего расстояния от электрона до ядра) равно

$$\bar{x} = a^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_n^* \psi_n dx + b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_m^* \psi_m dx + 2a^* b \cos 2\pi\nu t \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_n^* \psi_m dx. \quad (11.10)$$

Когда электрон находится в состоянии  $n$  или в состоянии  $m$ , то вероятности  $b^2$  или  $a^2$  соответственно равны нулю и электрон в среднем неподвижен. Когда же электрон испытывает переход между этими состояниями, то среднее расстояние от него до ядра осциллирует с частотой

той  $\nu$ . Эта частота, обнаруживаемая на опыте, совпадает с частотой, существование которой предположил Бор. Таким образом, соотношение (11.9) можно получить в рамках квантовой механики без каких-либо специальных предположений. Интересно отметить, что частота излучения равна частоте биений, которые могли бы возникнуть, если бы электрон мог одновременно находиться в  $m$  и  $n$  состояниях с характеристическими частотами  $E_n/h$  и  $E_m/h$  соответственно.

### § 11.2. ПРАВИЛА ОТБОРА

Для определения  $\nu$  нам не нужно было знать ни зависимость вероятностей  $a$  и  $b$  от времени, ни волновые функции электрона  $\psi_n$  и  $\psi_m$ . Однако все это надо знать для определения действительной скорости испускания излучения. Из-за принципа неопределенности для отдельного атома нельзя определить  $a$  и  $b$  с любой точностью, но их средние значения для группы из большого числа атомов мы можем найти. Даже когда  $a$  и  $b$  имеют конечные значения, то при наличии перехода

между двумя состояниями интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} x\psi_n^*\psi_m dx$  не может быть равен 0, поскольку интенсивность излучения пропорциональна этому интегралу. Переходы, для которых этот интеграл имеет конечное значение, называются *разрешенными переходами*, а переходы же, для которых этот интеграл равен нулю, — *запрещенными переходами*.

В случае атома водорода для определения начального и конечного состояний, участвующих в радиационном переходе, нужны три квантовых числа, и интегрирование должно проводиться по всему пространству. Если главное, орбитальное и магнитное квантовые числа начального состояния равны  $n', l', m_l'$ , а соответствующие числа для конечного состояния —  $n, l, m_l$  и координата  $u$  является одной из координат  $x, y, z$ , то условием разрешенного перехода будет

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u\psi_{n, l, m_l}\psi_{n', l', m_l'}^* dV \neq 0. \quad (11.11)$$

Если, например, в качестве  $u$  взять координату  $x$ , то мы будем иметь дело с излучением, которое создавала бы простая дипольная антенна, лежащая вдоль оси  $x$ . Так как в случае атома водорода волновые функции  $\psi_{n, l, m_l}$  нам известны, то выражение (11.11) можно вычислить для  $u = x, u = y$  и  $u = z$  для всех пар состояний, отличающихся квантовыми числами (хотя бы одним из них). Если мы это сделаем, то увидим, что могут иметь место только те переходы, при которых орбитальное квантовое число  $l$  изменяется на  $+1$  или на  $-1$ , а магнитное квантовое число  $m_l$  не изменяется или изменяется на  $+1$  или  $-1$ ; другими словами, разрешенными являются переходы, при которых

$$\Delta l = \pm 1; \quad (11.12)$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1. \quad (11.13)$$

Величина изменения главного квантового числа  $n$  не ограничена. Равенства (11.12) и (11.13) известны как *правила отбора* для разрешенных переходов.

Чтобы наглядно представить себе физический смысл правил отбора, обратимся к рис. 9.13. Мы видим, что переход из  $2p$ -состояния в  $1s$ -состояние, например, сопровождается таким изменением распределения плотности вероятности, что при этих переходах осциллирующий заряд ведет себя как электрическая дипольная антенна. Кроме того, переход из  $2s$ -состояния в  $1s$ -состояние сопровождается заменой одного сферически симметричного распределения плотности вероятности на другое сферически симметричное распределение, таким образом, возникающие при этом осцилляции аналогичны попеременному расширению и сжатию заряженной сферы. А осцилляции подобного рода не сопровождаются излучением электромагнитных волн.

Классический аналог фотона, обладающего моментом количества движения,— электромагнитная волна, обладающая круговой поляризацией, поэтому это понятие не является привилегией квантовой теории.

Правило отбора для магнитного квантового числа  $m_l$  очень легко вывести в случае атома водорода. Напомним, как выражаются  $x$ ,  $y$ ,  $z$  в сферических координатах:

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

а элемент объема  $dV$  имеет вид

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi, \text{ откуда}$$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_{n, l, m_l}^* \psi'_{n', l', m_l'} dV = \int_0^{+\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} r \sin \theta \cos \varphi \psi_{n, l, m_l}^* \times \\ &\quad \times \psi'_{n', l', m_l'} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \end{aligned} \quad (11.14)$$

Волновые функции атома водорода можно представить следующим образом (см. гл. 9):

$$\psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l}(r) \Theta_{l, m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi), \quad (11.15)$$

поэтому

$$\bar{x} = \int_0^{+\infty} r^3 R_{n, l}^* R_{n', l'} dr \int_0^{\pi} \sin^2 \theta \Theta_{l, m_l}^* \Theta_{l', m_l'} d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l'} \cos \varphi d\varphi. \quad (11.16)$$

Согласно выражению (9.44) нормированная азимутальная волновая функция равна

$$\Phi_{m_l} = (1/\sqrt{2\pi}) \exp(i m_l \varphi)$$

и

$$\Phi_{m_l}^* = (1/\sqrt{2\pi}) \exp(-i m_l \varphi); \quad (11.17)$$

$$\Phi_{m_l'} = (1/\sqrt{2\pi}) \exp(i m_l' \varphi). \quad (11.18)$$

Кроме того,  $\cos \varphi = [\exp(i \varphi) + \exp(-i \varphi)]/2$ .

Третий интеграл в (11.16) приобретает следующий вид:

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l'} \cos \varphi d\varphi = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \{ \exp[-i(m_l - m_l' + 1)\varphi] + \exp[-i(m_l - m_l' - 1)\varphi] \} d\varphi, \quad (11.19)$$

где  $(m_l - m_l' + 1)$  и  $(m_l - m_l' - 1)$  равны 0 или  $k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ , поскольку значения  $m_l$  и  $m_l'$  ограничены соответственно значениями 0,  $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  и 0,  $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l'$ . Напомним, что

$$\exp(-i k \varphi) = \cos k \varphi - i \sin k \varphi,$$

откуда

$$\int_0^{2\pi} \exp(-i k \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos k \varphi d\varphi - i \int_0^{2\pi} \sin k \varphi d\varphi = 0, \quad k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (11.20)$$

Таким образом, интегралы (11.19) и (11.16) равны 0 и переход не может происходить, если не выполняются равенства

$$m_l - m_l' + 1 = 0 \quad \text{или} \quad m_l - m_l' - 1 = 0,$$

что то же

$$\Delta m_l = m_l - m_l' = \pm 1. \quad (11.21)$$

Это правило отбора получается также при вычислении (11.11) для  $u = y$ . При  $u = z$  имеем

$$\begin{aligned} \bar{z} &= \int_{-\infty}^{+\infty} z \Psi_{n, l, m_l}^* \Psi_{n', l', m_l'} dV = \int_0^{+\infty} r^3 R_{n, l}^* R_{n', l'} dr \times \\ &\times \int_0^\pi \sin \theta \cos \theta \Theta_{l, m_l} \Theta_{l', m_l'} d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_{m_l} \Phi_{m_l'} d\varphi. \end{aligned} \quad (11.22)$$

Третий интеграл равен

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_l}^* \Phi_{m_l'} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-i(m_l - m_l')\varphi] d\varphi.$$

Учитывая (11.20) он равен 0, за исключением случая, когда

$$m_l = m_l', \quad \Delta m_l = 0.$$

Следовательно, полное правило отбора для  $m_l$  в атоме водорода есть

$$\Delta m_l = 0, \quad \pm 1 \quad (11.23)$$

в соответствии с (11.13).

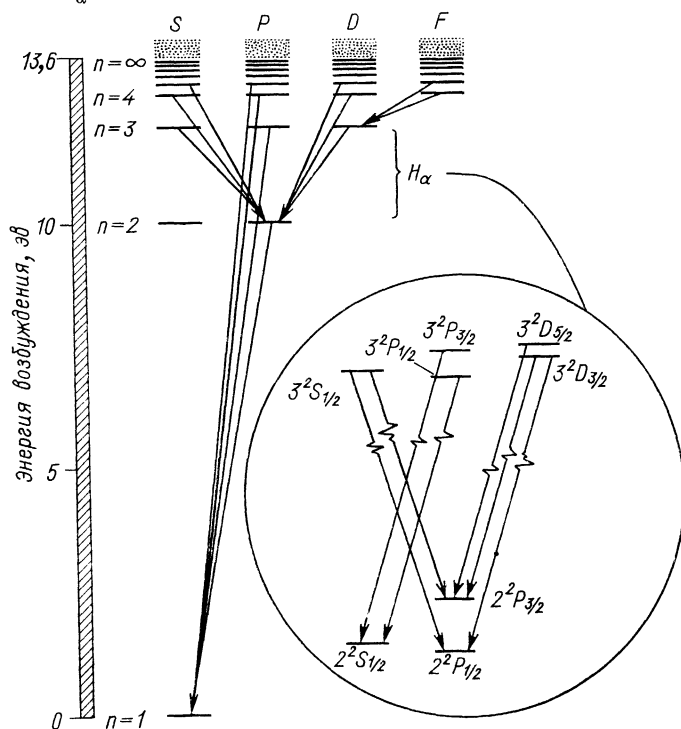
Хотя мы показали справедливость правила отбора (11.13) только для атома водорода, это правило, а также и (11.12) ( $\Delta l = \pm 1$ ) справедливы для переходов, в которых в любом атоме участвует один наружный электрон.

### § 11.3. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Рассмотрим теперь основные особенности спектров различных элементов. Прежде чем перейти к знакомству с наиболее характерными примерами, отметим, что мы не рассмотрели ряд эффектов, которые приводят к дальнейшему усложнению спектров [например, релятивистские эффекты, а также взаимодействие электронов с флуктуациями вакуума в электромагнитном поле (см. § 16.7)]. Эти эффекты приводят к расщеплению некоторых энергетических состояний на близко расположенные подсостояния и являются, таким образом, дополнительными источниками тонкой структуры спектральных линий.

На рис. 11.1 изображены различные состояния атома водорода, отличающиеся главными квантовыми числами  $n$  и квантовыми числами

Рис. 11.1. Схема энергетических уровней водорода, демонстрирующая возникновение некоторых наиболее интенсивных спектральных линий. В кружке изображены подробные структуры уровней с  $n = 2$  и  $n = 3$ , а также переходы, которые приводят к появлению различных компонент  $H_{\alpha}$ -линии.





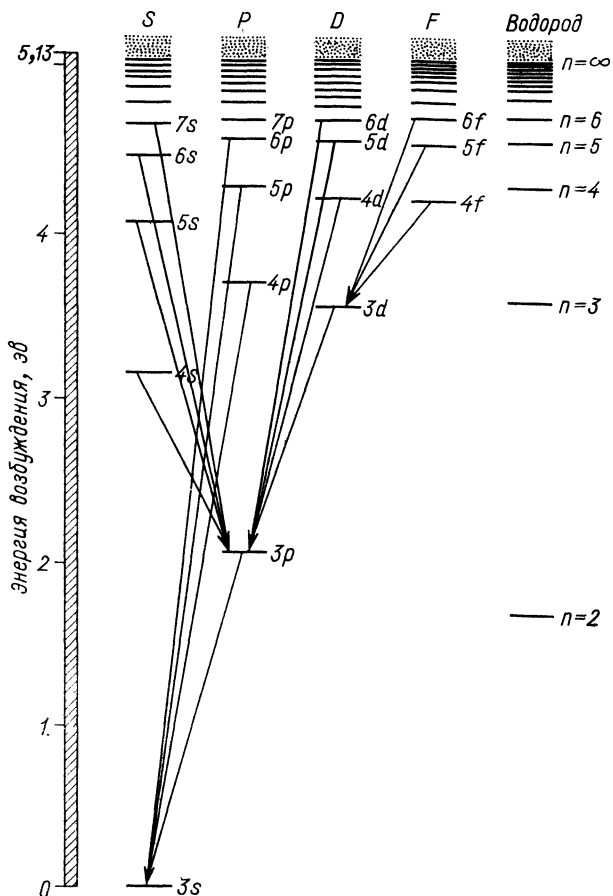


Рис. 11.2. Схема энергетических уровней натрия. Для сравнения приведены энергетические уровни водорода.

ми  $l$  орбитального момента количества движения. Показаны переходы, иллюстрирующие правило отбора для разрешенных переходов:  $\Delta l = \pm 1$ . Приведены также подробности строения уровней с  $n = 2$  и  $n = 3$  (так, видно, что по энергии разделяются не только все подсостояния с одинаковыми  $n$ , но различными  $j$ , но также и подсостояния с одинаковыми  $n$  и  $j$ , но различными  $l$ ). Последний эффект наиболее заметен в случае состояний с небольшими  $n$  и  $l$ . Впервые он был обнаружен как «лэмбовский сдвиг»  $2^2S_{1/2}$ -состояния относительно  $2^2P_{1/2}$ -состояния. Различные расщепления приводят к разделению спектральной линии  $H_\alpha$  (см. рис. 6.5) на семь близко расположенных компонент.

В атоме натрия имеется один  $3s$ -электрон сверх заполненных внутренних оболочек, поэтому, если допустить, что 10 внутренних электронов полностью экранируют  $+10e$  единиц заряда ядра, то на наружный

электрон будет действовать эффективный заряд ядра  $+e$ , такой же, как в атоме водорода. Поэтому в первом приближении можно ожидать, что энергетические уровни натрия будут такими же, как и уровни водорода, за исключением того, что из-за правила запрета самый нижний уровень будет соответствовать  $n = 3$ , а не  $n = 1$ .

На рис. 11.2 изображена схема энергетических уровней натрия и для сравнения приведены уровни водорода. Действительно, наблюдается совпадение уровней с максимальными  $l$ , т. е. состояний с наибольшими значениями моментов количества движения. Чтобы понять причину расхождения при более низких значениях  $l$ , нужно обратиться к рис. 9.12 и посмотреть, как меняется вероятность обнаружения электрона в атоме водорода в зависимости от расстояния до ядра. Чем меньше значение  $l$  при данном  $n$ , тем ближе к ядру находится электрон (может быть это более наглядно видно на рис. 9.13). Хотя волновые функции атома натрия отличаются от функций атома водорода, общий характер их поведения одинаков; поэтому можно ожидать, что наружный электрон в атоме натрия наиболее часто будет проникать в зону внутренних электронов, когда он находится в  $s$ -состоянии, реже — когда он находится в  $p$ -состоянии, еще реже — когда он находится в  $d$ -состоянии и т. д. Чем слабее экранируется наружный электрон от действия полного заряда ядра, тем большая средняя сила действует на него и тем меньше (т. е. более отрицательна) его полная энергия. Поэтому состояния с малыми значениями  $l$  в натрии расположены ниже соответствующих состояний в атоме водорода, как это видно из рис. 11.2, и эта разница в энергиях наиболее заметна для состояний с одинаковыми  $n$ , но разными  $l$ .

#### § 11.4. ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Энергетические уровни как водорода, так и натрия обусловлены наличием одного электрона. Однако в основном состоянии атома гелия имеется уже два  $1s$ -электрона, и интересно рассмотреть влияние  $LS$ -связи на свойства и поведение атома гелия. Напомним правила отбора для разрешенных переходов при наличии  $LS$ -связи:

$$\Delta L = 0, \pm 1; \quad (11.24)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad (11.25)$$

$$\Delta S = 0. \quad (11.26)$$

Когда процесс обусловлен одним электроном, переход  $\Delta L = 0$  запрещен и возможны только переходы с  $\Delta L = \Delta l = \pm 1$ . Кроме того, если в начальном состоянии  $J = 0$ , то переход должен сопровождаться изменением  $J$ , поэтому переходы с  $J = 0 \rightarrow J = 0$  запрещены.

Схема энергетических уровней гелия изображена на рис. 11.3. Различные уровни отвечают конфигурациям, при которых один электрон находится в основном, а другой — в возбужденном состоянии, но из-за того, что моменты количества движения этих электронов связаны, следует считать, что эти уровни характеризуют весь атом. Имеются три

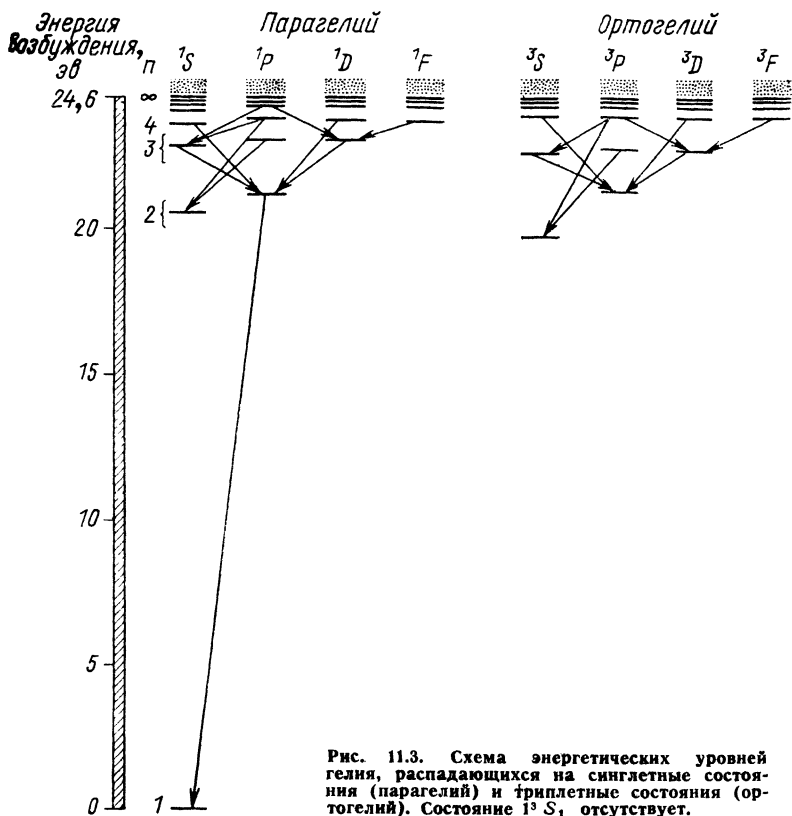


Рис. 11.3. Схема энергетических уровней гелия, распадающихся на синглетные состояния (парагелий) и триплетные состояния (ортогелий). Состояние  $1^3S_1$  отсутствует.

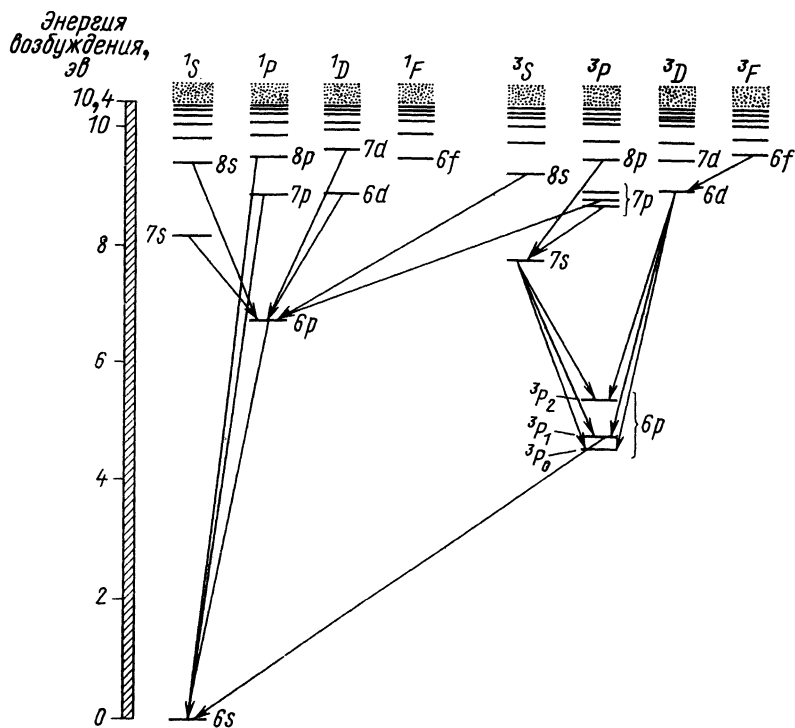
существенных отличия этой схемы от соответствующих схем для водорода и натрия. Во-первых, наблюдается разделение на синглетные и триплетные состояния, являющиеся соответственно состояниями с антипараллельными (при этом  $S = 0$ ) и с параллельными (при этом  $S = 1$ ) спинами двух электронов. Поскольку согласно правилу отбора  $\Delta S = 0$ , между синглетными и триплетными состояниями отсутствуют разрешенные переходы, и спектр гелия состоит из переходов, происходящих внутри каждого из этих наборов состояний. Атомы гелия, находящиеся в синглетном состоянии (спины электронов антипараллельны), образуют *парагелий*, а атомы, находящиеся в триплетном состоянии (спины электронов параллельны), образуют *ортогелий*. Атом ортогелия может при столкновении потерять энергию возбуждения и превратиться в парагелий, а атом парагелия может при столкновении приобрести энергию возбуждения и превратиться в ортогелий. Поэтому обычный жидкий или газообразный гелий представляет собой смесь атомов двух видов. Самые нижние триплетные состояния называются *метастабильными*, потому что в отсутствие столкновений атомы в этих состояниях

могут удерживать энергию возбуждения довольно длительное время (секунду и более), прежде чем они ее излучат.

Во-вторых, особенностью схемы, изображенной на рис. 11,3, является отсутствие  $1^3S$ -состояния. Самым нижним триплетным состоянием является  $2^3S$ , а самым нижним синглетным —  $1^1S$ . Состояние  $1^3S$  отсутствует вследствие принципа запрета, поскольку в этом состоянии оба электрона должны были бы иметь параллельные спины и, следовательно, одинаковые наборы квантовых чисел. И, наконец, третьим отличием является относительно большая разность между энергиями основного и самого нижнего возбужденного состояний, которая объясняется сильной связью электронов в замкнутых оболочках, рассмотренной в гл. 10. Энергия ионизации гелия — работа, которую нужно совершить, чтобы удалить электрон из атома гелия, равна  $24,6 \text{ эв}$  — больше, чем у любого другого элемента.

Последней схемой энергетических уровней, которую мы рассмотрим, является схема уровней атома ртути, имеющего два электрона сверх внутреннего остова из 78 электронов, расположенных в замкнутых оболочках и подоболочках (см. табл. 10.2). Как и в случае атома гелия, можно ожидать разделения системы уровней на синглетные и триплет-

Рис. 11.4. Схема энергетических уровней ртути. Каждому возбужденному уровню соответствует один электрон, находящийся в основном состоянии. (Обозначение уровней на схеме соответствует состояниям другого электрона.)



ные состояния, а поскольку атом довольно тяжелый,— появления признаков нарушения  $LS$ -связи моментов количества движения. Из рис. 11.4 видно, что оба этих предположения справедливы, в спектре ртути наблюдается несколько интенсивных линий, обусловленных переходами с нарушением правила отбора  $\Delta S = 0$ . Примером такого нарушения может служить переход  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ , приводящий к появлению интенсивной линии с  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  в ультрафиолетовой области. Разумеется, это не означает, что вероятность таких переходов должна быть обязательно очень большой, просто три  ${}^3P_1$ -состояния представляют собой самые низкие из триплетных состояний и поэтому могут легко заселяться при возбуждении паров ртути. В переходах  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$  и  ${}^3P_2 \rightarrow {}^1S_0$  соответственно нарушаются правила, согласно которым запрещены переходы с  $J = 0$  на  $J = 0$ , т. е. которые ограничивают  $\Delta J = 0$  или  $\pm 1$ . При этом происходит также нарушение правила  $\Delta S = 0$ , поэтому вероятность этих переходов значительно меньше, чем вероятность перехода  ${}^3P \rightarrow {}^1S_0$ . Таким образом, состояния  ${}^3P_0$  и  ${}^3P_2$  — метастабильны и в отсутствие столкновений атом может находиться в одном из них довольно длительное время. Наличие в ртути сильного спин-орбитального взаимодействия приводит к частичному нарушению  $LS$ -связи и обуславливает большие интервалы (по энергии) между членами  ${}^3P$ -триплета.

### § 11.5. СПЕКТРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

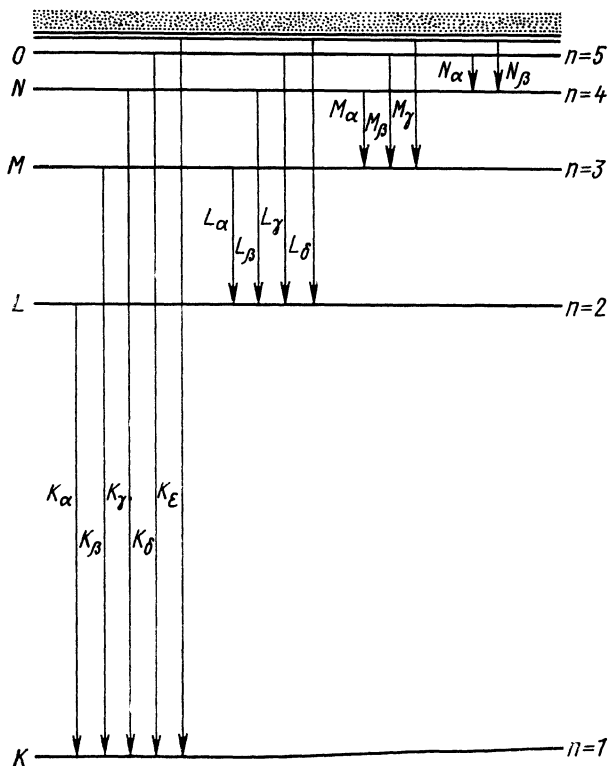
В гл. 3 мы узнали, что в спектрах рентгеновского излучения, испускаемого мишенями при их бомбардировке быстрыми электронами, наряду с непрерывным распределением интенсивности по длинам волн вплоть до минимальной длины волны, обратно пропорциональной энергии электронов, наблюдаются также узкие пики при длинах волн, характерных для материала мишени. Непрерывный спектр рентгеновского излучения — результат обратного фотоэффекта, при котором кинетическая энергия электрона преобразуется в фотон с энергией  $h\nu$ . Дискретный же спектр возникает в результате электронных переходов внутри атомов, возбужденных налетающими электронами.

Переходы с участием наружных электронов атома обычно сопровождаются изменением энергии всего на несколько электронвольт, и даже на удаление наружного электрона требуется самое большее  $24,6 \text{ эв}$  (в случае гелия). Поэтому эти переходы сопровождаются фотонами, длины волн которых лежат в видимой части спектра электромагнитного излучения или вблизи ее, как это видно из таблицы на стр. 4. Совершенно иная картина наблюдается для внутренних электронов в атомах более тяжелых элементов. Поскольку эти электроны испытывают действие полного или почти полного заряда ядра, не ослабленного экранировкой электронных оболочек, они очень сильно связаны. В натрия, например, для удаления внешнего  $3s$ -электрона нужно всего  $5,13 \text{ эв}$  энергии, в то время как для внутренних электронов эта энергия составляет  $31 \text{ эв}$  для каждого из  $2p$ -электронов,  $63 \text{ эв}$  для

каждого из  $2s$ -электронов и  $1041 \text{ эв}$  для каждого из  $1s$ -электронов. Именно переходы с участием внутренних электронов в атоме, сопровождающиеся испусканием фотонов большой энергии, обуславливают появление дискретного спектра рентгеновского излучения.

На рис. 11.5 изображены (не в масштабе) уровни энергии тяжелого атома, обозначенные согласно значениям главного квантового числа  $n$ . Разница энергий между состояниями с различными моментами количества движения внутри оболочки незначительна по сравнению с разницей энергий между оболочками. Что же происходит, когда обладающий большой энергией электрон ударяет в атом и выбивает один электрон из  $K$ -оболочки? ( $K$ -Электрон может быть также переведен на один из незаполненных верхних квантовых уровней атома, но разница между энергией, необходимой для этого перевода, и энергией, которая нужна для удаления электрона из атома, весьма незначительна и составляет всего  $0,2\%$  в случае натрия и еще меньше для тяжелых атомов.) Атом, потерявший  $K$ -электрон, выделяет большую часть энергии возбуждения в виде рентгеновского фотона, испускаемого при падении электрона из внешней оболочки в «дырку» в  $K$ -оболочке. Как видно из рис. 11.5,

Рис. 11.5. Природа спектра рентгеновского излучения.



серия  $K$ -линий в рентгеновском спектре элемента состоит из линий, возникающих при переходах с  $L, M, N, \dots$  уровней на  $K$ -уровень. Аналогичным образом возникает серия  $L$ -линий с большими длинами волн, когда из атома выбивается  $L$ -электрон, серия  $M$ -линий, когда выбивается  $M$ -электрон, и т. д. Два пика в рентгеновском спектре молибдена на рис. 3.7 являются  $K_{\alpha}$  - и  $K_{\beta}$ -линиями из  $K$ -серии.

Атом, у которого не хватает внутреннего электрона, может также потерять энергию возбуждения в результате *эффекта Оже*, не испуская рентгеновского фотона. При эффекте Оже из внешней оболочки атома испускается электрон в момент падения другого электрона из внешней оболочки на незаполненную внутреннюю оболочку, при этом энергию возбуждения атома вместо фотона уносит электрон. В некотором смысле эффект Оже является внутренним фотоэлектрическим эффектом, хотя в действительности фотон в атоме и не появляется совсем. В большинстве атомов процесс Оже конкурирует с рентгеновским излучением, но возникающие при этом электроны поглощаются в материале мишени, в то время как рентгеновское излучение легко выходит наружу и может быть зарегистрировано.

### Задачи

1. Используя волновые функции, приведенные в табл. 9.1, покажите, что при  $n = 2 \rightarrow n = 1$  переходах в атоме водорода  $\Delta l = \pm 1$ .

2. Согласно правилу отбора для гармонического осциллятора разрешены переходы с  $\Delta n = \pm 1$ .

а) Докажите справедливость этого правила классическим способом.

б) Используя соответствующие волновые функции, покажите, что для гармонического осциллятора разрешены переходы  $n = 1 \rightarrow n = 0$  и  $n = 1 \rightarrow n = 2$ , а переходы  $n = 1 \rightarrow n = 3$  запрещены.

3. Объясните, почему рентгеновские спектры элементов с близкими атомными номерами качественно очень похожи, в то же время оптические спектры этих элементов могут существенно отличаться.

4. Покажите, что частота, соответствующая  $K_{\alpha}$  рентгеновской линии элемента с атомным номером  $Z$ , определяется формулой  $\nu = 3cR(Z-1)^2/4$ , где  $R$  — постоянная Ридберга. При выводе считайте, что каждый  $L$ -электрон в атоме можно рассматривать как одиночный электрон в водородоподобном атоме с эффективным зарядом ядра, уменьшенным на число  $K$  электронов в атоме. (Эта пропорциональность между  $\nu$  и  $(Z-1)^2$  была использована Мозли в 1913 г. для определения атомных номеров элементов. Эта зависимость известна как закон Мозли.)

5. Для какого элемента длина волны рентгеновского  $K_{\alpha}$ -излучения равна  $1,785 \text{ \AA}$ ;  $0,712 \text{ \AA}$ ?

6. Покажите, что энергия рентгеновского  $K_{\alpha}$  -кванта, испускаемого атомом с атомным номером  $Z$ , равна примерно  $10(Z-1)^2 \text{ эв}$ .

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Какова природа сил, связывающих атомы в единую молекулу? Этот вопрос фундаментальной важности для химика вряд ли менее важен для физика, создавшего теорию атома, которая не может считаться правильной, если она не дает на этот вопрос удовлетворительного ответа. Способность квантовой теории атома не только объяснить химическую связь, но и дать это объяснение, отчасти привлекая эффект, не имеющий классического аналога, является дальнейшим подтверждением могущества этого подхода.

### § 12.1. ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛ

Молекула является стабильным сочетанием двух или большего числа атомов. Термин «стабильное» означает, что для распада молекулы на составляющие ее атомы она должна получить энергию от внешнего источника. Другими словами, молекула существует потому, что энергия связанной системы меньше, чем системы отдельных невзаимодействующих атомов. Если взаимодействия внутри некоторой группы атомов уменьшают их общую энергию, то может образоваться молекула; если взаимодействия увеличивают их полную энергию, атомы отталкивают друг друга.

Рассмотрим, что происходит, когда два атома сближаются все теснее и теснее. При этом могут встретиться три крайние ситуации:

1. Образуется *ковалентная связь*. Одна или большее число пар электронов становятся общими для двух атомов. Так как эти электроны циркулируют между атомами, они проводят в промежутке между ними больше времени, чем в других местах, что создает силу притяжения. Примером служит молекула водорода  $H_2$ , два электрона которой принадлежат совместно двум протонам (рис. 12.1, а).

2. Образуется *ионная связь*. Один или больше электронов одного атома могут перейти к другому и возникающие положительный и отрицательный ионы взаимно притягиваются. Примером является  $NaCl$ , где существует связь между ионами  $Na^+$  и  $Cl^-$ , а не между атомами  $Na$  и  $Cl$  (рис. 12.1, б).

3. Не возникает связи. Когда электронные структуры двух атомов перекрываются, они составляют единую систему, и согласно принципу Паули никакие два электрона в такой системе не могут находиться



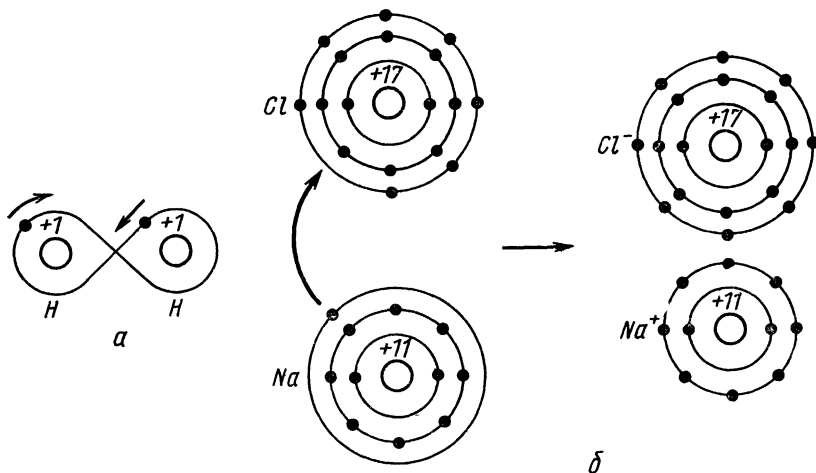


Рис. 12.1. Ковалентная связь (а). Общие электроны в среднем проводят больше времени между ядрами своих материнских атомов и, таким образом, способствуют возникновению силы притяжения. Ионная связь (б). Натрий и хлор объединяются химически путем перехода электронов от атомов натрия к атомам хлора, причем возникшие ионы притягиваются электростатически.

в одном и том же квантовом состоянии. Если благодаря этому какие-либо электроны вынуждены перейти на более высокие энергетические уровни, чем те, которые они занимали в изолированных атомах, система будет обладать большей энергией и станет нестабильной. Чтобы представить себе этот эффект, будем считать, что электроны разлетаются так далеко, что образование единой системы невозможно и в связи с этим появляется сила отталкивания, действующая между ядрами. (Даже при условии, что можно удовлетворить принципу Паули, не увеличивая энергии системы, возникнет электростатическая сила отталкивания между различными электронами; но этот фактор гораздо меньше влияет на образование связи, чем принцип Паули.)

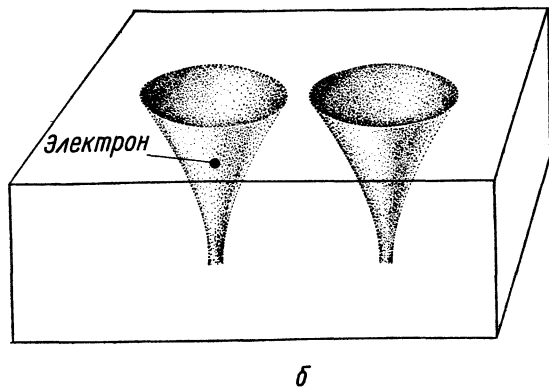
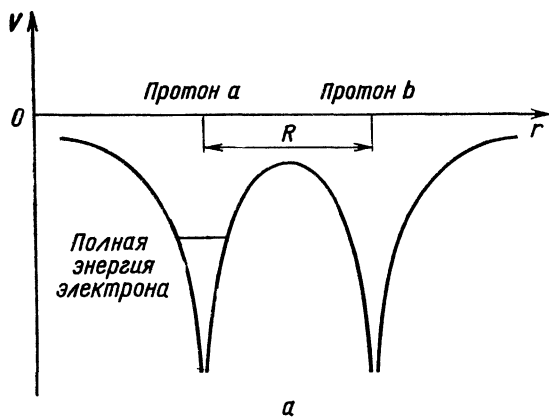
В молекуле  $H_2$  связь чисто ковалентная, а в  $NaCl$  — чисто ионная, однако встречается много других молекул промежуточного типа, в которых атомы не в равной степени владеют некоторыми электронами. Примером служит молекула  $HCl$ , в которой атом  $Cl$  притягивает общие электроны сильнее, чем атом  $H$ . Можно с серьезными основаниями рассматривать ионную связь не более как предельный случай ковалентной связи, но обычно их анализируют отдельно.

## § 12.2. ОБОБЩЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ

Простейшей молекулярной системой является молекулярный ион водорода  $H_2^+$ , в котором два протона связаны единственным электроном. Прежде чем мы детально рассмотрим связь в  $H_2^+$ , проанализируем в общих чертах, каким образом два протона могут иметь общий электрон и почему это ведет к меньшей полной энергии и, следовательно, к возникновению стабильной системы.

В гл. 8 мы обсуждали явление квантовомеханического прохождения сквозь барьер: частица может «просочиться» за пределы ящика, даже если ее энергия недостаточна, чтобы пробиться через его стенку, поскольку волновая функция частицы простирается за стенку. Только если непроницаемость стенки безгранично велика, волновая функция целиком располагается внутри ящика. Электрическое поле вокруг протона играет роль ящика для электрона, а два близко расположенных протона представляют собой два ящика со стенкой между ними (рис. 12.2). В классической физике нет механизма, посредством которого электрон водородного атома мог бы перейти самопроизвольно к соседнему протону, более удаленному от него, чем материнский протон. В квантовой механике такой механизм существует. Существует некоторая вероятность того, что электрон, движение которого ограничено пределами

Рис. 12.2. Потенциальная энергия электрона в электрическом поле двух близко расположенных протонов (а). Указана полная энергия электрона в основном состоянии атома водорода. Два близко расположенных протона соответствуют в квантовомеханическом отношении двум ящикам, разделенным перегородкой (б).



ящика, просочится сквозь стенку и попадет в другой ящик, вместе с тем имеет место и равная вероятность обратного туннельного прохождения. Эту ситуацию можно описать, сказав, что электрон стал общим для двух протонов.

Конечно, вероятность того, что электрон пройдет сквозь область высокой потенциальной энергии — «стенку» — между двумя протонами, сильно зависит от того, насколько велико расстояние между протонами.

Если оно равно  $1 \text{ \AA}$ , можно считать, что электрон переходит от одного протона к другому примерно каждые  $10^{-15}$  сек, значит можно на законном основании рассматривать электрон как бы принадлежащим обоим протонам.

Однако, если протоны разделены промежутком в  $10 \text{ \AA}$ , электрон перемещается в среднем примерно лишь раз в секунду, что в атомном масштабе представляет собой бесконечно большой промежуток времени. Поскольку эффективный радиус волновой функции  $1s$  водорода равен  $0,53 \text{ \AA}$ , приходим к выводу, что обобществление электрона возможно только у атомов, волновые функции которых заметно перекрываются.

Допуская возможность того, что два протона могут иметь общий электрон, приходим к простому рассуждению, показывающему, что энергия такой системы могла бы быть меньше, чем у отдельного атома водорода и протона. Согласно принципу неопределенности, чем меньше область, которой ограничено движение частицы, тем больше должен быть ее импульс, а значит, и кинетическая энергия. Электрон, принадлежащий сразу двум протонам, менее ограничен в своем движении, чем электрон, связанный с одним протоном, а это означает, что он имеет меньшую кинетическую энергию. Полная энергия электрона в молекулярном ионе  $\text{H}_2^+$ , следовательно, меньше, чем энергия электрона в системе  $\text{H} + \text{H}^+$ , и поскольку величина протон-протонного отталкивания в  $\text{H}_2^+$  не слишком велика, комплекс  $\text{H}_2^+$  должен быть стабильным.

Приведенные выше доводы имеют квантовомеханический характер, хотя обычно мы стремимся рассматривать взаимодействия в свете представлений об электростатических силах. Существует очень важная теорема, доказанная независимо Фейнманом и Хеллманном и названная их именами, которая утверждает по существу, что разные подходы всегда ведут к одинаковым результатам. Согласно теореме Фейнмана — Хеллманна, если известно распределение вероятности обнаружения электрона внутри молекулы, вычисление энергии системы можно вести классическим путем и это приводит к тем же выводам, что и чисто квантовомеханический расчет.

Теорема Фейнмана — Хеллманна не очевидна, потому что при рассмотрении молекулы в терминах электростатических сил кинетическая энергия электрона учитывается не точно, в то время как квантовое решение связано с рассмотрением полной энергии электрона; тем не менее, если только волновая функция электрона определена, можно применить любой из этих путей решения.

### § 12.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИОН $\text{H}_2^+$

Нам хотелось бы знать волновую функцию электрона  $\psi$  в  $\text{H}_2^+$ , так как с ее помощью можно вычислить энергию системы как функцию расстояния  $R$  между протонами. Если  $E(R)$  имеет минимум, значит связь может существовать и мы сможем определить к тому же энергию связи и равновесную длину промежутка между протонами.

Уравнение Шредингера для электрона имеет вид

$$\nabla^2\psi + 2m(E - V)\psi/\hbar^2 = 0. \quad (12.1)$$

Если расстояние между электроном и протоном  $a$  равно  $r_a$ , а между электроном и протоном  $b - r_b$  (рис. 12.3), то потенциальная энергия электрона равна

$$V = -e^2/4\pi\epsilon_0 r_a - e^2/4\pi\epsilon_0 r_b \quad (12.2)$$

и уравнение Шредингера принимает вид

$$\nabla^2\psi + 2m[E + (e^2/4\pi\epsilon_0)(1/r_a + 1/r_b)]\psi/\hbar^2 = 0. \quad (12.3)$$

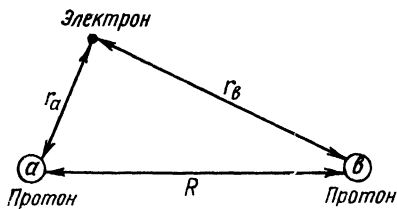
Для решения уравнения (12.3) необходима специальная система координат, в которой используются так называемые эллиптические координаты. Этими координатами являются  $\xi$ ,  $\eta$  и  $\varphi$ , где

$$\xi = (r_a + r_b)/R; \quad \eta = (r_a - r_b)/R,$$

а  $\varphi$  — азимутальный угол поворота вокруг оси молекулы. Поверхности с постоянным значением  $\xi$  представляют собой вытянутые эллипсоиды, фокусы которых совпадают с положениями протонов; поверхности постоянных  $\eta$  являются двухполостными гиперболами с теми же фокусами, а поверхности постоянных  $\varphi$  — плоскостями, проходящими через молекулярную ось (рис. 12.4). Цель, ради которой имеет смысл выразить уравнение Шредингера для электрона в такой системе координат, — возможность разделения уравнения на три независимых выражения, каждое из которых связано только с одной координатой. Напомним, что аналогичная процедура, выполняемая со сферическими полярными координатами, позволила нам разделить уравнение Шредингера, описывающее атом водорода, на отдельные уравнения для координат  $R$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ , которые затем могут быть точно решены.

Важно получить точное решение уравнения (12.3), так как его результаты можно затем сравнить с экспериментом для проверки применимости квантовой механики к молекулярным системам. Кроме того, пригодность приближенных методов, требуемых для расчета более сложных молекул, можно подтвердить, сравнив их результаты для  $\text{H}_2^+$  с данными точных вычислений. Однако решение

Рис. 12.3. Система из двух протонов и электрона.



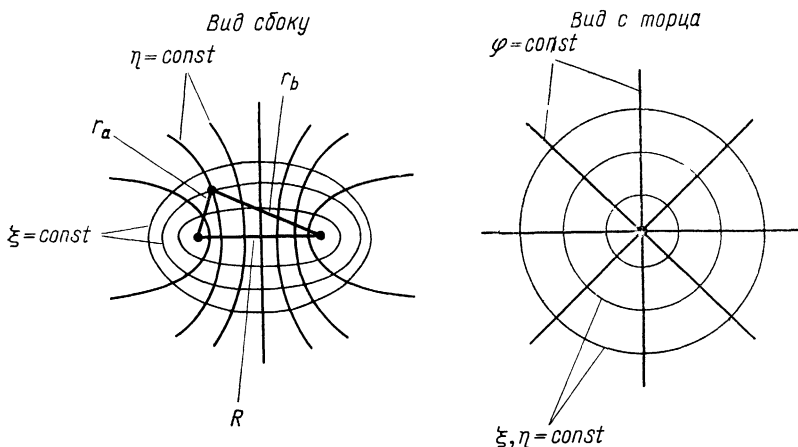


Рис. 12.4. Эллиптические координаты. Поверхности постоянных  $\xi$  — вытянутые эллипсоиды, в фокусах которых расположены протоны; поверхности постоянных  $\eta$  — двухполостные гиперболоиды с теми же самыми фокусами, а поверхности постоянных  $\varphi$  — плоскости, переходящие через молекулярную ось.

уравнения (12.3) представляет собой длинную и сложную процедуру, подробности которой не для всех представляют интерес. Вместо этого мы применим приближенный подход для нахождения волновой функции электрона и энергии связи  $H_2^+$ .

Попробуем предсказать вид электронной волновой функции  $\psi$  для  $H_2^+$ , когда расстояние между протонами  $R$  велико по сравнению с радиусом наименьшей боровской орбиты атома водорода  $a_0$ . В этом случае волновая функция в окрестности каждого протона должна быть очень близка к волновой функции  $1s$  для атома водорода, как показано на рис. 12.5, где волновая функция  $1s$ , относящаяся к протону  $a$ , обозначена  $\psi_a$ , а к протону  $b$  —  $\psi_b$ . Близость функции  $\psi$  к  $\psi_a$  вблизи протона  $a$  и к  $\psi_b$  вблизи протона  $b$  подтверждается тем, что уравнение (12.3) приближается к уравнению Шредингера для атома водорода, когда  $r_a \gg r_b$  и когда  $r_b \gg r_a$ .

Мы знаем также, как выглядит  $\psi$ , когда  $R = 0$ , т. е. когда протоны представляются слившимися воедино. Эти условия те же, что и в случае иона  $He^+$ , поскольку при этом электрон находится вблизи единственного ядра с зарядом  $+2e$ . Волновая функция  $1s$  иона  $He^+$  имеет ту же форму, что и соответствующая волновая функция  $H$ , но с большей амплитудой в начале координат, как показано на рис. 12.5,  $e$ . Очевидно, что  $\psi$  должна несколько напоминать волновую функцию, изображенную на рис. 12.5,  $d$ , где величина  $R$  сравнима с  $a_0$ . Существует повышенная вероятность обнаружить электрон в области между протонами, что мы и называем обобществлением электрона протонами. Таким образом, в среднем имеется избыток отрицательного заряда между протонами, стягивающий их в направлении друг к другу. Мы должны еще установить, будет ли величина этого притяжения достаточной для преодоления взаимного отталкивания протонов.

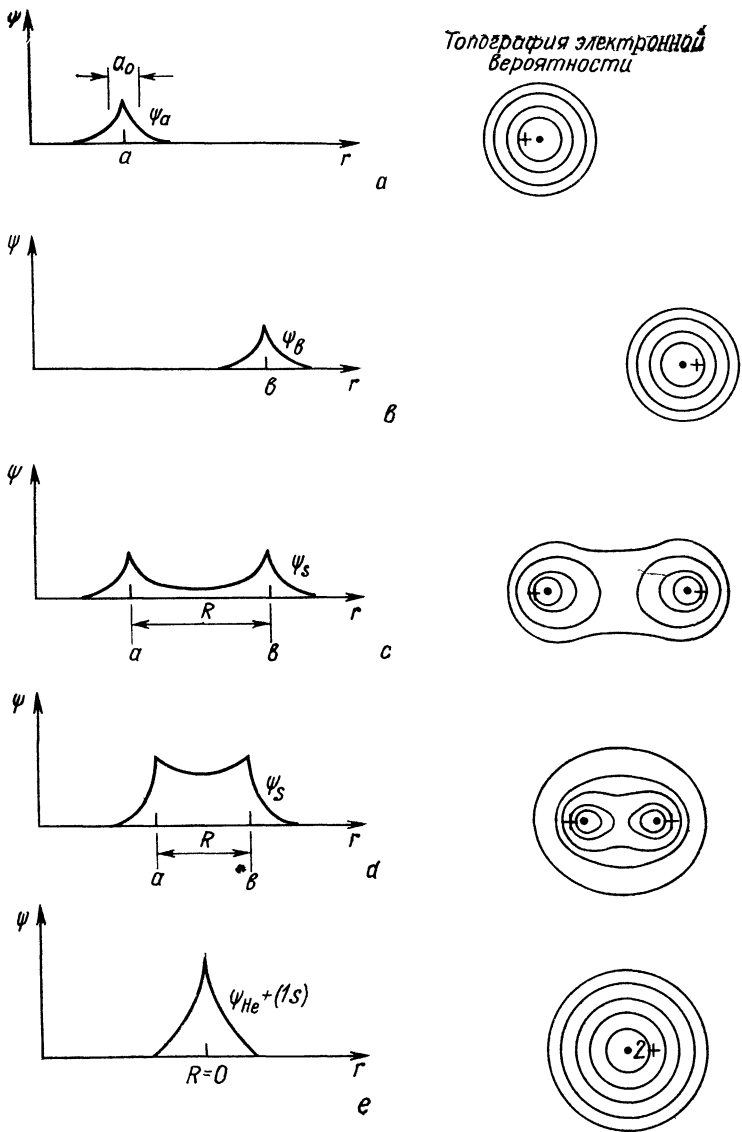


Рис. 12.5. Комбинация двух 1s-волновых функций атома водорода, образующих симметричную волновую функцию  $\psi_S$  молекулярного иона  $H_2^+$ .

Комбинация  $\psi_a$  и  $\psi_b$  на рис. 12.5 симметрична, так как замена  $a$  на  $b$  не меняет вида  $\psi$  (см. § 10.3). Однако в равной степени можно иметь и *антисимметричную* комбинацию  $\psi_a$  и  $\psi_b$ , такую, как показано на рис. 12.6. В этом случае между  $a$  и  $b$  находится узел, где  $\psi = 0$ , что означает уменьшенную вероятность обнаружить электрон между протонами. Теперь в среднем имеется нехватка отрицательного заряда между протонами и, следовательно, должна действовать сила отталкивания. Если действуют только отталкивающие силы, связь возникнуть не может.

Интересен вопрос, касающийся поведения антисимметричной волновой функции  $H_2^+$ ,  $\psi_A$ , когда  $R \rightarrow 0$ . Очевидно, что  $\psi_A$  не может перейти в волновую функцию  $1s$   $He^+$ , если  $R = 0$ . Однако  $\psi_A$  *приближается* к волновой функции  $2p$   $He^+$  (рис. 12.6,  $e$ ), имеющей узел в начале координат. Так как  $2p$ -состояние  $He^+$  является возбужденным состоянием, в то время как  $1s$  — основное состояние, ион  $H_2^+$  в антисимметричном состоянии должен иметь большую энергию, чем в симметричном состоянии, что согласуется с нашим заключением, сделанным на основании рассмотрения форм волновых функций  $\psi_A$  и  $\psi_S$ , о том, что в первом случае действует сила отталкивания, а в последнем — сила притяжения.

Путь рассуждений, аналогичный предыдущему, дает возможность оценить, каким образом полная энергия системы  $H_2^+$  меняется с  $R$ . Рассмотрим сначала симметричный случай. Когда значение  $R$  велико, энергия электрона  $E_S$  должна равняться  $-13,6$  эв (энергии атома водорода), в то время как электростатическая потенциальная энергия  $V_p$  протонов

$$V_p = e^2/4\pi\epsilon_0 R \quad (12.4)$$

падает до нуля, когда  $R \rightarrow \infty$  ( $V_p$  — положительная величина, соответствующая силе отталкивания). Когда  $R = 0$ , энергия электрона должна стать равной энергии иона  $He^+$ , которая в  $Z^2$ , т. е. в 4 раза, больше энергии атома  $H$  [см. уравнение (6.35); такая же формула получается из квантовой теории одноэлектронных атомов]. Значит,  $E_S = -54,4$  эв, когда  $R = 0$ . В то же время при  $R \rightarrow 0$   $V_p \rightarrow \infty$  как  $\frac{1}{R}$ .  $E_S$  и  $V_p$  изображены на рис. 12.7 как функции  $R$ ; форму кривой для  $E_S$  без детального вычисления можно дать лишь приближенно, но у нас есть значения  $E_S$  как для  $R = 0$ , так и для  $R = \infty$ , а  $V_p$ , конечно, подчиняется уравнению (12.4).

Полная энергия системы  $E_S^{\text{полн}}$  есть сумма энергии электрона  $E_S$  и потенциальной энергии протонов  $V_p$ . Видно, что  $E_S^{\text{полн}}$  имеет минимум, соответствующий стабильному молекулярному состоянию. Этот результат подтверждается экспериментальными данными об  $H_2^+$ , указывающими на энергию связи в  $2,65$  эв и равновесную длину промежутка  $R$ , равную  $1,06$  Å. Под «энергией связи» понимается энергия, необходимая

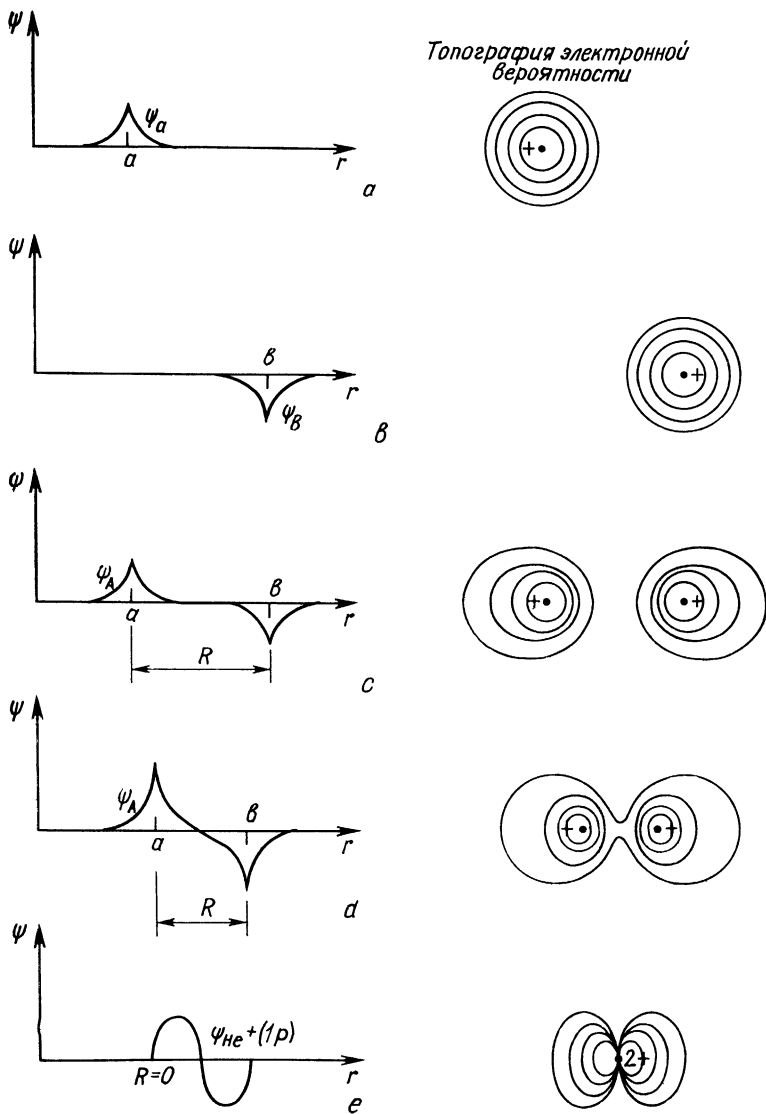


Рис. 12.6. Комбинация двух 1s-волновых функций атома водорода, приводящая к образованию антисимметричной волновой функции  $\psi_A$  молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ .



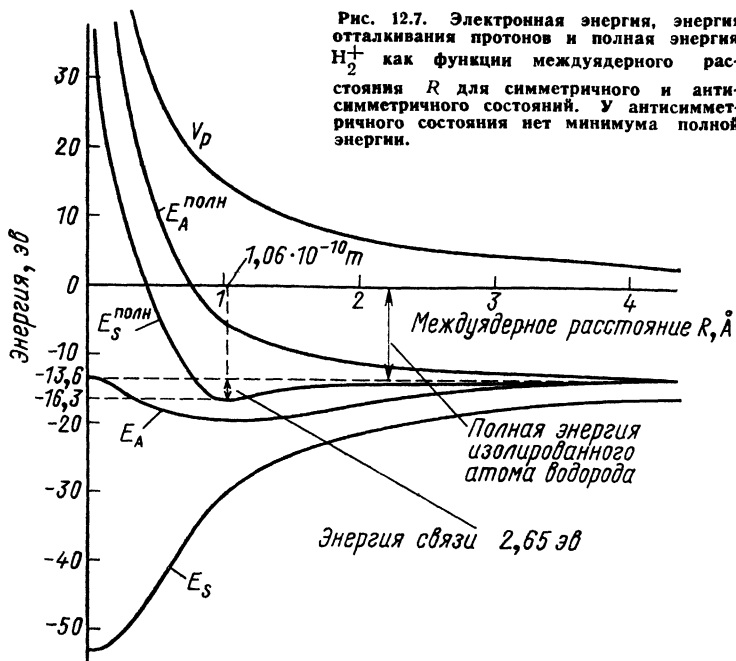


Рис. 12.7. Электронная энергия, энергия отталкивания протонов и полная энергия  $H_2^+$  как функции междудерного расстояния  $R$  для симметричного и антисимметричного состояний. У антисимметричного состояния нет минимума полной энергии.

для расщепления  $H_2^+$  на  $H + H^+$ , полная энергия  $H_2^+$  равна  $-13,6$  эВ энергии атома водорода плюс  $-2,65$  эВ энергии связи, всего  $-16,25$  эВ.

В случае антисимметричного состояния анализ проводится тем же путем, за исключением того, что энергия электрона  $E_A$  при  $R = 0$  такая же, как у  $He^+$  в  $2p$ -состоянии. Эта энергия согласно уравнению (6.35) для  $Z = 2$  и  $n = 2$  как раз равна  $-13,6$  эВ энергии основного состояния атома водорода. Поскольку  $E_A$  тоже стремится к  $-13,6$  эВ, когда  $R \rightarrow \infty$ , может показаться, что энергия электрона постоянна, однако в действительности имеется ее небольшой спад на промежуточных расстояниях. Все же этого понижения никак недостаточно для возникновения минимума на кривой полной энергии для антисимметричного состояния, как указано на рис. 12.7, и поэтому в этом состоянии связь не возникает.

#### § 12.4. МЕТОД ЛКАО

В предыдущем параграфе было показано, как далеко можно идти в определении молекулярных волновых функций, рассматривая соответствующие атомные волновые функции. Широко используемый формальный вариант этого подхода, называемый методом ЛКАО, начинается с предположения о том, что молекулярные волновые функции можно удовлетворительно аппроксимировать с помощью сложения и вычитания неизмененных атомных волновых функций. Затем вместо простого

вычерчивания правдоподобных графиков выполняются детальные вычисления. Как и следовало ожидать, метод ЛКАО особенно точен, когда расстояние  $R$  велико. Обычно он очень корректен, когда атомные волновые функции начинают заметно перекрываться, и при  $R \rightarrow 0$  постепенно становится все менее удовлетворительным.

В химии обычно волновую функцию  $\psi_{nlm_l}$ , характеризующую особыми квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , называют *орбиталью*. Каждая орбиталь может описывать (или «содержать в себе») два электрона: один с  $m_z = 1/2$ , а другой с  $m_z = -1/2$ . Название метода ЛКАО связано с использованием линейной комбинации атомных орбиталей для получения молекулярной орбитали, т. е. молекулярной волновой функции.

Атомные орбитали, которые следует скомбинировать для получения орбитали  $\psi$  иона  $\text{H}_2^+$ , представляют собой волновые функции основного состояния водорода (т. е.  $1s$ )  $\psi_a$  и  $\psi_b$ , описывающие водородные атомы в точках  $a$  и  $b$  соответственно. Существуют две возможности для  $\psi$ : изображенная на рис. 12.5 симметричная комбинация  $\psi_S$ , описываемая уравнением

$$\psi_S = N_S(\psi_a + \psi_b), \quad (12.5)$$

и антисимметричная комбинация

$$\psi_A = N_A(\psi_a - \psi_b). \quad (12.6)$$

В этих формулах  $N_S$  и  $N_A$  — нормировочные константы, значения которых должны быть такими, чтобы выполнялись условия:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_S|^2 dV = 1; \quad (12.7)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_A|^2 dV = 1. \quad (12.8)$$

Два последних уравнения должны выполняться, поскольку они заключают в себе условие того, что электрон в каком-то месте пространства обязательно существует. Ниже пределы интегрирования опущены, но следует помнить, что они равны  $-\infty$  и  $+\infty$  в каждом случае.

Для симметричной комбинации  $\psi_S$  имеем

$$\int |\psi_S|^2 dV = 1 = \int N_S^2 |\psi_a + \psi_b|^2 dV = N_S^2 \int |\psi_a + \psi_b|^2 dV = N_S^2 \left( \int |\psi_a|^2 dV + \int |\psi_b|^2 dV + 2 \int \psi_a \psi_b dV \right).$$

Поскольку  $\psi_a$  и  $\psi_b$  являются волновыми функциями  $1s$ -состояния водорода,  $\psi_a = \psi_a^*$  и  $\psi_b = \psi_b^*$ , что позволяет записать последний член предыдущего уравнения в данном виде. Кроме того,  $\psi_a$  и  $\psi_b$  уже нормированы, т. е.

$$\int |\psi_a|^2 dV = \int |\psi_b|^2 dV = 1 \quad \text{и} \quad \int |\psi_S|^2 dV = 1 = N_S^2 \left( 2 + 2 \int \psi_a \psi_b dV \right).$$

Если положить

$$S = \int \psi_a \psi_b dV, \quad (12.9)$$

мы будем иметь

$$N_S = 1/2(1 + S). \quad (12.10)$$

Аналогичное вычисление  $N_A$  дает

$$N_A = 1/2(1 - S). \quad (12.11)$$

Величина  $S = \int \psi_a \psi_b dV$  называется *интегралом перекрывания*, так как он служит мерой степени, в которой смешиваются волновые функции  $\psi_a$  и  $\psi_b$ . Чтобы выполнить интегрирование, следует использовать эллиптические координаты, описанные в § 12.3. В результате получим

$$S = (1 + R' + R'^2/3) \exp(-R'), \quad (12.12)$$

где  $R'$  — расстояние между протонами  $a$  и  $b$  в единицах  $a_0$ , радиуса первой боровской орбиты в атоме водорода. Когда  $R' \gg 1$ ,  $S \approx 0$ , что соответствует пренебрежимо малому перекрытию  $\psi_a$  и  $\psi_b$  при больших расстояниях между протонами. Когда  $R' = 0$ ,  $S = 1$ , как и должно быть при слиянии протонов и образовании скорее не молекулярной, а атомной системы. В случае  $H_2^+$  равновесное расстояние между протонами  $R' = 2$  (т. е.  $R = 2a_0$ ) и  $S = 0,6$ .

Теперь, когда получены приближенные молекулярные орбитали  $\psi_S$  и  $\psi_A$ , попробуем определить соответствующие электронные энергии  $E_S$  и  $E_A$ . Для упрощения выкладок удобно выразить длины в единицах  $a_0$ , а энергии в ридбергах (1 Ry равен энергии основного состояния атома водорода).

Из гл. 6 имеем:

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,53 \text{ \AA};$$

$$1 \text{ Ry} = me^4 / 32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 = 2,2 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 13,6 \text{ эв}.$$

Уравнение Шредингера для электрона в ионе  $H_2^+$  получаем из выражения (12.3):

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (1/r_a + 1/r_b) \right] \psi = 0.$$

Если употребить штрихи для отметки величин, выраженных в единицах  $a_0$  и Ry, мы обнаружим, что

$$(me^2/4\pi\epsilon_0 \hbar^2)^2 \nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ \frac{me^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} E' + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right) \left( \frac{1}{r'_a} + \frac{1}{r'_b} \right) \right] \psi = 0;$$

$$\nabla^2 \psi + [E' + (2/r'_a + 2/r'_b)] \psi = 0. \quad (12.13)$$

Процедура решения уравнения (12.13) для энергии электрона  $E'$  упрощается, так как мы уже знаем волновую функцию. Начнем с того, что перепишем уравнение (12.13) в форме

$$-\nabla^2\psi - (2/r'_a + 2/r'_b)\psi = E'\psi,$$

умножим его на  $\psi^*$ :

$$\psi^*[-\nabla^2\psi - (2/r'_a + 2/r'_b)\psi] = \psi^*E'\psi = E'|\psi|^2,$$

а затем проинтегрируем по всему пространству

$$\int \psi^*[-\nabla^2\psi - (2/r'_a + 2/r'_b)\psi] dV = E' \int |\psi|^2 dV.$$

Так как функция  $\psi$  нормирована, то  $\int |\psi|^2 dV = 1$ , и мы получаем желаемое выражение:

$$E' = - \int \psi^* [\nabla^2\psi + (2/r'_a + 2/r'_b)\psi] dV. \quad (12.14)$$

Для получения полной энергии молекулы  $\text{H}_2^+$  необходимо прибавить к энергии электрона  $E'$  взаимную потенциальную энергию двух протонов, что мы сделаем позже.

Оценим выражение (12.14) для симметричной волновой функции  $\psi_S = N_S(\psi_a + \psi_b)$ . Имеем

$$E'_S = -N_S^2 \int (\psi_a^* + \psi_b^*) \left( \nabla^2\psi_a + \nabla^2\psi_b + \frac{2}{r'_a}\psi_a + \frac{2}{r'_a}\psi_b + \frac{2}{r'_b}\psi_a + \frac{2}{r'_b}\psi_b \right) dV. \quad (12.15)$$

Это выражение можно упростить, поскольку каждая из функций  $\psi_a$  и  $\psi_b$  является волновой функцией основного состояния атома водорода, соответствующей энергии его основного состояния  $E'_1$ . Значит,  $E'_1$  есть собственное значение каждой из собственных функций  $\psi_a$  и  $\psi_b$  и, следовательно,

$$-\nabla^2\psi_a - \frac{2}{r'_a}\psi_a = E'_1\psi_a;$$

$$-\nabla^2\psi_b - \frac{2}{r'_b}\psi_b = E'_1\psi_b.$$

По определению  $E'_1 = -1$ , так как  $E_1 = -1Ry$ , и мы имеем

$$-\nabla^2\psi_a - \frac{2}{r'_a}\psi_a = -\psi_a;$$

$$-\nabla^2\psi_b - \frac{2}{r'_b}\psi_b = -\psi_b.$$

Поэтому уравнение (12.15) приобретает вид

$$E'_S = -N_S^2 \int (\psi_a^* + \psi_b^*) \left[ \left(1 + \frac{2}{r'_b}\right) \psi_a + \left(1 + \frac{2}{r'_a}\right) \psi_b \right] dV = -N_S^2 \int |\psi_a + \psi_b|^2 dV - 2N_S^2 \int \frac{1}{r'_b} |\psi_a|^2 dV - 2N_S^2 \int \frac{1}{r'_a} |\psi_b|^2 dV - 2N_S^2 \int \frac{1}{r'_b} \psi_a \psi_b^* dV - 2N_S^2 \int \frac{1}{r'_a} \psi_a^* \psi_b dV \quad (12.16)$$

Из уравнений (12.5) и (12.7) следует, что первый член в предыдущей формуле равен  $-1$  и, значит, этот член вносит вклад, равный энергии основного состояния изолированного атома водорода. В данных условиях энергию следует представить состоящей из потенциальной энергии в поле протона  $a$  электронного облака, находящегося вблизи  $a$ , потенциальной энергии в поле протона  $b$  электронного облака, находящегося вблизи  $b$ , и кинетической энергии электрона.

Следующие два члена называются *кулоновскими интегралами*. Первый из них представляет собой потенциальную энергию в поле протона  $b$  электронного облака, окружающего  $a$ , а второй — соответствующую величину для электронного облака, окружающего  $b$ , и поля протона  $a$ . Конечно, имеется только один электрон, и то, что мы рассматриваем, в действительности есть распределение его плотности вероятности. Тем не менее удобно считать, что электрон ведет себя как облако, зарядовая плотность которого соответствует плотности вероятности  $|\psi|^2$ , чтобы истолковать смысл отдельных членов.

Последние два члена уравнения (12.16) называются *обменными интегралами*, в них вместо плотностей вероятности  $|\psi_a|^2$  и  $|\psi_b|^2$  входят смешанные произведения волновых функций  $\psi_a$  и  $\psi_b$ . В отличие от остальных трех членов, энергии, выражаемые обменными интегралами, нельзя непосредственно истолковать с помощью классических понятий, и появление этих энергий есть чисто квантовомеханическое явление.

Кулоновские интегралы уравнения (12.16) равны, так как протоны  $a$  и  $b$  можно взаимно менять местами, не вызывая никаких дополнительных эффектов и каждый из этих интегралов имеет величину

$$N_S^2 C = -2N_S^2 \int \frac{1}{r'_b} |\psi_a|^2 dV = -2N_S^2 \left[ -\frac{1}{R'} + \left(\frac{1}{R'} + 1\right) e^{-2R'} \right]. \quad (12.17)$$

Обменные интегралы тоже одинаковы и каждый равен

$$N_S^2 A = -2N_S^2 \int \frac{1}{r'_a} \psi_a^* \psi_b dV = -2N_S^2 (1 + R') e^{-R'}. \quad (12.18)$$

Следовательно, электронную энергию в ридбергах можно записать следующим образом:

$$E'_S = -1 + N_S^2 (2C + 2A) = -1 + \frac{C+A}{1+S}. \quad (12.19)$$

Каждая из величин  $C$ ,  $A$  и  $S$  является функцией  $R'$  — расстояния между протонами в единицах  $a_0$ .

Уравнения (12.12), (12.17) и (12.18) показывают, как  $E'_S$  меняется с  $R'$ . Заметим сначала, что если  $R' \rightarrow \infty$ , то  $E'_S \rightarrow 1$  — к энергии изолированного атома водорода. Однако, когда  $R' = 0$ ,  $E'_S$  равна  $-3$ , а не энергии иона  $\text{He}^+$   $-4$ , как должно было бы получиться. Причина этого расхождения состоит в непригодности метода ЛКАО в тех случаях, когда величина  $R'$  мала. На рис. 12.8 произведено сравнение величин  $E'_S(R')$  из уравнения (12.19) с точными значениями  $E'_S(R')$ . Очевидно, приближение ЛКАО дает еще достаточно хорошие результаты, когда  $R' = 2$ , т. е.  $R'$  есть равновесное расстояние между протонами в  $\text{H}_2^+$ , но оно оказывается все менее и менее точным, когда  $R'$  становится меньше этого значения.

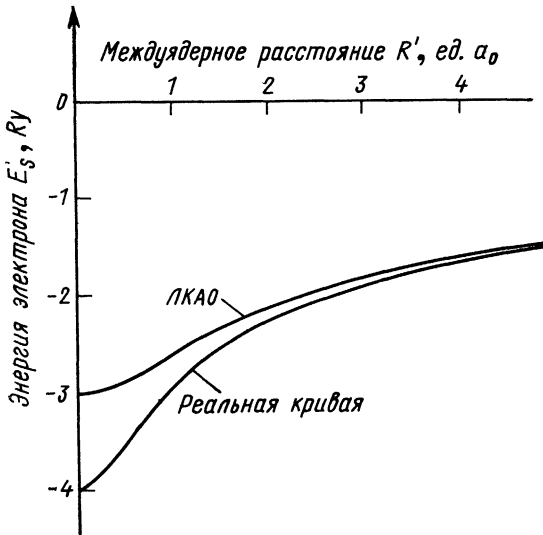
Вычисление, аналогичное предыдущему, для антисимметричного случая дает:

$$E'_A = -1 + \frac{C-A}{1-S}. \quad (12.20)$$

Для нахождения полной энергии молекулы  $\text{H}_2^+$  мы должны прибавить взаимную потенциальную энергию двух протонов  $V'_p$  к электронной энергии  $E'$ . Так как  $V_p = e^2/4\pi\epsilon_0 R$ , когда расстояние  $R$  выражено в метрах, а  $V_p$  в джоулях, то в применяемых нами «атомных» единицах получим

$$V'_p = 2/R'. \quad (12.21)$$

Рис. 12.8. Сравнение реальной зависимости  $E'_S$  от  $R'$  и изменения, предсказываемого ЛКАО-приближением.



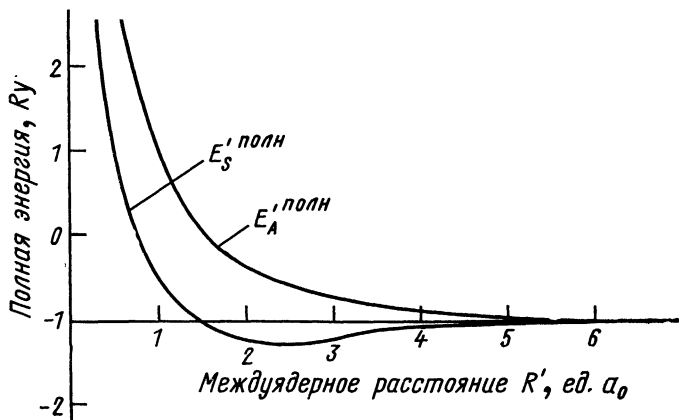


Рис. 12.9. Полная энергия  $H_2^+$  для симметричного и антисимметричного состояний, полученная из уравнения (12.22). Точные кривые приведены на рис. 12.7.

Значит,

$$E_{S, A}^{\text{полн}} = -1 + \frac{2}{R'} + \frac{C \pm A}{1 \pm S}, \quad (12.22)$$

где знак плюс употребляется при нахождении  $E_S^{\text{полн}}$ , а знак минус — при получении значения  $E_A^{\text{полн}}$ . Уравнение (12.22) представлено графически на рис. 12.9. Кривая для симметричного состояния указывает на энергию связи в  $0,13 \text{ Ry}$  ( $1,8 \text{ эв}$ ) при равновесном расстоянии  $R' = 2,5$ , в то время как в антисимметричном состоянии энергия не имеет минимума. Точные же цифры, характеризующие связь в  $H_2^+$ , таковы: энергия связи равна  $0,195 \text{ Ry}$  ( $2,65 \text{ эв}$ ), а  $R' = 2$ . Приближенный характер метода ЛКАО является причиной различий в этих цифрах.

Применение ЛКАО к  $H_2^+$  иллюстрирует два его важных аспекта. Первый состоит в том, что метод не дает совершенно точных результатов в своем простейшем варианте, поэтому, когда требуются точные ответы, нужно применять более трудоемкие расчеты. Второй аспект заключается в том, что, несмотря на свои недостатки, метод ЛКАО обеспечивает качественное выявление характера связи для многих случаев молекулярных систем, что особенно ценно, когда молекулы настолько сложны, что количественные расчеты затруднительны.

## § 12.5. МОЛЕКУЛА $H_2$

Молекула  $H_2$  имеет два электрона вместо единственного электрона в  $H_2^+$ . Согласно принципу Паули, оба электрона могут иметь общую орбиталь, т. е. описываться одной и той же волновой функцией  $\psi_{n, l, m_l}$  при условии, что их спины антипараллельны. С двумя участвующими

в образовании связи электронами молекула  $H_2$  должна быть более стабильна, чем  $H_2^+$ , на первый взгляд, вдвое стабильнее, имея энергию связи в  $5,3 \text{ эв}$  по сравнению с  $2,65 \text{ эв}$  у  $H_2^+$ . Однако орбитали  $H_2$  не совсем те же, что у  $H_2^+$  из-за наличия электростатического отталкивания между двумя электронами,— фактора, отсутствующего в случае  $H_2^+$ . Это отталкивание уменьшает энергию связи  $H_2$  и поэтому действительная энергия связи равна  $4,72 \text{ эв}$ , а не  $5,3 \text{ эв}$ . По той же самой причине длина связи в  $H_2$  составляет  $0,74 \text{ \AA}$ , что несколько больше величины, которая получилась бы при расчете с использованием неизменных волновых функций  $H_2^+$ . Общий же вывод, касающийся  $H_2^+$ , о том, что симметричная волновая функция  $\psi_S$  приводит к связанному состоянию, а антисимметричная волновая функция  $\psi_A$  — к несвязанному, остается верным и для  $H_2$ .

В § 10.3 принцип Паули сформулирован в терминах симметрии и антисимметрии волновых функций, причем был сделан вывод, что системы электронов всегда описываются антисимметричными волновыми функциями (т. е. волновыми функциями, меняющими знак при взаимной замене любых двух электронов). Однако мы только что заявили, что связанное состояние в  $H_2$  соответствует двум электронам, описываемым симметричной волновой функцией  $\psi_S$ , что кажется противоречащим указанному выше выводу.

Более внимательное рассмотрение показывает, что здесь нет на самом деле противоречия. Полная волновая функция  $\Psi(1, 2)$  системы из двух электронов есть произведение пространственной волновой функции  $\psi(1, 2)$ , описывающей координаты электронов, и спиновой функции  $s(1, 2)$ , описывающей ориентации их спинов. Принцип Паули требует, чтобы антисимметричной относительно обмена координатами и спинами была полная волновая функция  $\Psi(1, 2) = \psi(1, 2) s(1, 2)$ , а не  $\psi(1, 2)$ , а то, что мы называли молекулярной орбиталью, как раз и совпадает с  $\psi(1, 2)$ . Антисимметричная полная волновая функция  $\Psi_A$  может возникнуть как комбинация симметричной координатной волновой функции  $\psi_S$  и антисимметричной спиновой функции  $s_A$  или как комбинация антисимметричной координатной функции  $\psi_A$  и симметричной спиновой функции  $s_S$ . Таким образом, допустимы лишь комбинации  $\Psi = \psi_S s_A$  и  $\Psi = \psi_A s_S$ .

Если спины двух электронов параллельны, их спиновая волновая функция симметрична, так как она не меняет знак, когда электроны меняются местами. Следовательно, координатная волновая функция  $\psi$  для двух электронов с параллельными спинами должна быть антисимметрична. Символически это можно выразить следующим образом:

$$\Psi_{\uparrow\uparrow} = \psi_A.$$

С другой стороны, если спины двух электронов антипараллельны, их спиновая функция антисимметрична, поскольку она изменит знак, если электроны обменяются местами. Стало быть, координатная волно-



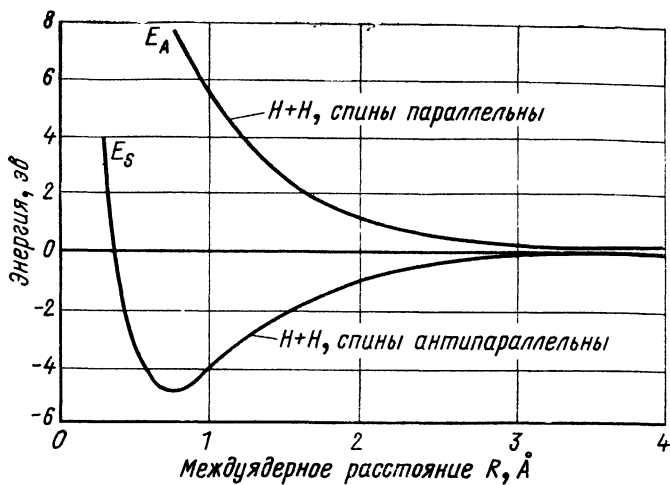


Рис. 12.10. Зависимость энергии системы  $H + H$  от расстояния между атомами для случаев, когда спины электронов параллельны и антипараллельны.

вая функция  $\psi$  двух электронов с антипараллельными спинами должна быть симметричной, т. е.  $\psi_{\uparrow\downarrow} = \psi_S$ .

Уравнение Шредингера для молекулы  $H_2$  не имеет точного решения. На самом деле точное решение возможно только для  $H_2^+$ , а все другие молекулярные системы приходится рассчитывать приближенно. Наиболее подробный анализ молекулы  $H_2$  выполнен Джеймсом и Кулиджем, применившими вариант метода молекулярных орбиталей. Их результаты показаны на рис. 12.10. Различие между двумя кривыми объясняется принципом Паули, который не позволяет двум электронам, находящимся в одинаковом квантовом состоянии в одной системе, иметь одно и то же направление спина и приводит поэтому к доминирующему взаимному отталкиванию, когда спины параллельны.

### § 12.6. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Как утверждалось раньше, молекулярные связи меняются по своему характеру от чисто ковалентной связи, примером которой служит  $H_2$ , где два электрона являются в равной степени общими для обоих протонов, до чисто ионной связи, в качестве примера которой можно указать  $NaCl$ , где электрон перемещается от атома  $Na$  к атому  $Cl$  и ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  затем притягиваются электростатически без всякого обобществления электронов. Теперь исследуем подробно ионную связь в  $NaCl$ , что представляет собой намного более простую задачу, чем рассмотрение ковалентной связи в  $H_2$ .

Наиболее стабильная электронная конфигурация атома состоит из замкнутых подоболочек (см. § 10.5). Атомы с незаполненными внешними подоболочками имеют тенденцию присоединять или терять электро-

ны, чтобы приобрести стабильную конфигурацию, становясь в этом процессе отрицательными или положительными ионами. Энергией ионизации (иногда называемой потенциалом ионизации) элемента является энергия, требуемая для удаления электрона из одного его атома. Следовательно, она служит мерой того, насколько тесно связаны его самый внешний электрон или электроны. Энергии ионизации элементов приводятся в табл. 12.1, а на рис. 12.11 показано, как эти энергии меняются в зависимости от атомного номера.

Не трудно увидеть, почему энергии ионизации элементов меняются именно так. Например, атом любого из щелочных металлов группы I имеет единственный  $s$ -электрон сверх замкнутой подоболочки. Электроны внутренних оболочек частично экранируют внешний электрон от ядерного заряда  $+Ze$ , вследствие чего эффективный заряд, удерживающий в атоме внешний электрон, оказывается равным  $+e$ , а не  $+Ze$ . Чтобы удалить из такого атома электрон, требуется совершить относительно небольшую работу, и атомы щелочных металлов легко превращаются в положительные ионы. Чем больше атом, тем дальше находится внешний электрон от ядра и тем слабее действующая на него электростатическая сила. Именно поэтому энергия ионизации, как правило, убывает в каждой группе элементов сверху вниз. Возрастание энергии ионизации в каждом периоде слева направо связано с увеличением ядерного заряда, так как число внутренних экранирующих электронов остается при этом постоянным. Во внутренней оболочке, общей для элементов периода 2, имеется два электрона, и эффективный ядерный заряд, действующий на внешние электроны в этих атомах, равен, следовательно,  $+(Z-2)e$ . Внешний электрон атома лития удерживается в атоме эффективным зарядом  $+e$ , в то время как каждый внешний

Рис. 12.11. Зависимость энергии ионизации от атомного номера.

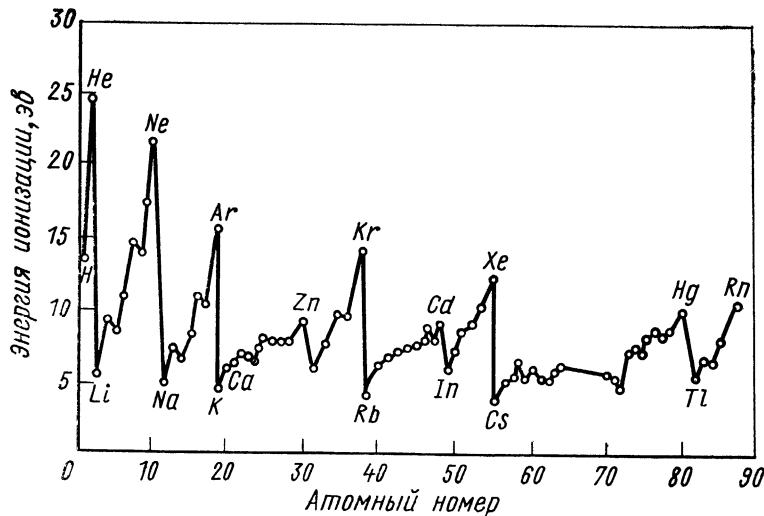




Таблица 12.2

Значения сродства к электронам для галогенов, эв

Фтор . . . . .	3,45
Хлор . . . . .	3,61
Бром . . . . .	3,36
Иод . . . . .	3,06

электрон атомов бериллия, бора, углерода и т. д. связан со своим материнским атомом взаимодействием с эффективными зарядами  $+2e$ ,  $+3e$ ,  $+4e$  и т. д.

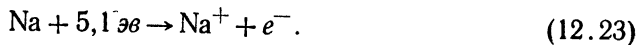
Противоположную крайность по сравнению с атомами щелочных металлов, имеющими тенденцию терять свои внешние электроны, представляют собой атомы галогенов, склонные к заполнению своих внешних подоболочек путем присоединения дополнительного электрона.

*Сродством элемента к электронам* называется

энергия, освобождаемая при добавлении электрона к атому элемента. Чем больше сродство к электрону, тем теснее связан добавленный электрон. В табл. 12.2 указаны значения сродства к электронам для галогенов. Как правило, сродство к электронам уменьшается в любой группе периодической таблицы элементов сверху вниз и увеличивается слева направо по какому-либо периоду. Экспериментальное определение сродства к электронам весьма сложно и до сих пор хорошо известно лишь для небольшого числа элементов.

Ионная связь между двумя атомами может встретиться, когда один из них имеет низкую энергию ионизации и, следовательно, склонен к превращению в положительный ион, в то время как другой обладает высоким сродством к электронам и поэтому имеет тенденцию стать отрицательным ионом. Натрий с энергией ионизации  $5,1 \text{ эв}$  является примером первого случая, а хлор, сродство которого к электронам равно  $3,6 \text{ эв}$ , служит образцом второго типа атомов. Когда ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  оказываются вблизи друг друга и свободны в своем движении, электростатическая сила притяжения, действующая между ними, сводит их вместе. Условие образования при этом стабильной молекулы  $\text{NaCl}$  состоит просто в том, что полная энергия системы двух ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  меньше полной энергии системы двух атомов тех же элементов; в противном случае лишний электрон перешел бы от иона  $\text{Cl}^-$  к иону  $\text{Na}^+$  и нейтральные атомы  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$  не были бы более связаны воедино. Как же этот критерий проявляет себя в случае  $\text{NaCl}$ ?

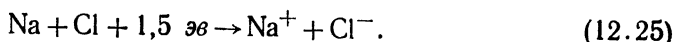
Рассмотрим атомы  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$ , находящиеся бесконечно далеко друг от друга. Чтобы удалить внешний электрон из атома  $\text{Na}$ , оставляя последний в виде иона  $\text{Na}^+$ , необходимо совершить работу в  $5,1 \text{ эв}$ , т. е.



Когда этот электрон подводится к атому  $\text{Cl}$ , последний поглощает его, заполняя свою внешнюю электронную подоболочку, и тем самым превращается в ион  $\text{Cl}^-$ . Поскольку сродство хлора к электронам равно  $3,6 \text{ эв}$  (т. е. такой величины работу приходится совершить, чтобы освободить лишний электрон в ионе  $\text{Cl}^-$ ), то при образовании  $\text{Cl}^-$  выделяется  $3,6 \text{ эв}$ . Значит,



Общий результат этих двух процессов выражается суммой уравнений (12.23) и (12.24):

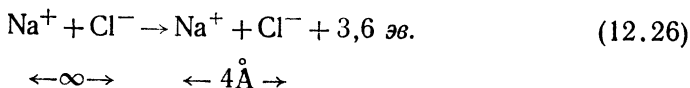


Итак, чистая затрата энергии на образование ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  из атомов  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$  составляет всего 1,5 эв.

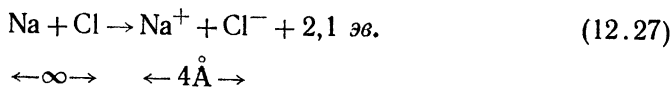
Что происходит, когда взаимное электростатическое притяжение ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  сближает их до расстояния, скажем (ради примера),  $4 \text{ \AA}$ ? Выделяющаяся при этом энергия равна потенциальной энергии системы, состоящей из заряда  $+e$ , находящегося на расстоянии  $4 \text{ \AA}$  от заряда  $-e$ :

$$\begin{aligned} V &= -e^2/4\pi\epsilon_0 R = 9 \cdot 10^9 \text{ нм}^2/\kappa^2 \times (1,6 \cdot 10^{-19} \kappa)^2/4 \cdot 10^{-10} \text{ м} = \\ &= -5,8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = -3,6 \text{ эв}. \end{aligned}$$

Это соответствует символическому уравнению



Если переместить электрон из атома  $\text{Na}$  к бесконечно удаленному атому  $\text{Cl}$  и позволить образовавшимся ионам сблизиться, то во всем этом процессе освободится энергия  $3,6 \text{ эв} - 1,5 \text{ эв} = 2,1 \text{ эв}$ :



Очевидно, что молекула  $\text{NaCl}$ , образованная электростатическим притяжением ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , стабильна, так как для разделения такой молекулы на атомы  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$  необходимо совершить работу.

Два иона, конечно, не сближаются до такой степени, чтобы их электронные структуры смешивались между собой. Если бы такое смешивание имело место, то положительно заряженные ядра ионов больше не были бы полностью экранированы окружающими их электронами и просто взаимно электростатически отталкивались бы. Имеется и другое явление, еще эффективнее способствующее удержанию ионов на расстоянии друг от друга, как было сказано выше в этой главе. Согласно принципу исключения Паули, два электрона в одной и той же атомной системе не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии. Если электронные структуры  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  перекрываются, то они представляют собой скорее единую атомную систему, чем отдельные независимые системы. Если такая система подчиняется принципу Паули, то некоторые электроны должны будут перейти на более высокие квантовые уровни, по сравнению с теми, которые они занимали бы в других условиях. Электроны в этих состояниях обладают большей энергией, чем в соответствующих нормальной электронной конфигурации ионах, поэтому

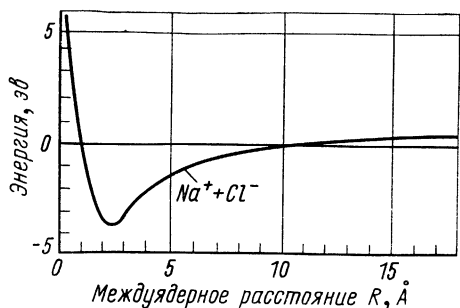


Рис. 12.12. Изменение энергии системы  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  в зависимости от расстояния между этими атомами.

между ними. При  $R = \infty$   $V = +1,5$  эв. Когда ионы сближаются теснее, действует электростатическая сила притяжения между ними и потенциальная энергия падает. Наконец, когда они разделены промежуток в 4 Å, начинают взаимодействовать их электронные структуры, в игру вступает сила отталкивания и потенциальная энергия вскоре начинает расти. Минимум на кривой потенциальной энергии находится при  $R = 2,4$  Å, где  $V = -4,2$  эв. При такой величине промежутка между ионами силы взаимного притяжения и отталкивания ионов сбалансированы и система находится в равновесии. Чтобы *расщепить* молекулу NaCl на атомы Na и Cl, требуется энергия 4,2 эв.

Ионные связи обычно не приводят к образованию молекул. Строго говоря, молекулой является электрически нейтральная совокупность атомов, удерживающихся вместе достаточно прочно, чтобы при экспериментальных наблюдениях вести себя как единая частица. Например, отдельные объекты, из которых состоит газообразный водород, содержат по два атома водорода, и мы считаем необходимым рассматривать их как молекулы. С другой стороны, кристаллы каменной соли (NaCl) являются совокупностями ионов натрия и хлора, которые хотя и неизменно образуют некоторую определенную структуру, не спариваются вне ее в дискретные молекулы, состоящие из одного иона  $\text{Na}^+$  и одного иона  $\text{Cl}^-$ . Кристаллы каменной соли могут в самом деле быть почти любой величины. В то время как в каменной соли имеются всегда равные количества ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , так что формула NaCl правильно указывает состав этой соли, эти ионы образуют молекулы, а не кристаллы, только в газовой фазе. Несмотря на отсутствие отдельных молекул в твердой соли NaCl, в последней существует очень специфическое взаимодействие между соседними ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , и свойства именно этого взаимодействия делают NaCl таким же характерным примером химической связи, как и  $\text{H}_2$ .

### Задачи

1. Используя значения, приведенные в настоящей главе, найдите энергию ионизации  $\text{H}_2$  и сравните ее с энергией ионизации H. Объясните различие.

2. Выведите уравнение (12.20).
3. Атомы натрия проявляют более выраженную химическую активность, чем ионы натрия. Почему?
4. Атомы хлора проявляют более выраженную химическую активность, чем ионы хлора. Почему?
5. Почему литий и натрий так сходны химически?
6. Почему фтор и хлор так сходны химически?
7. а) Сколько энергии требуется на создание пары ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  из пары этих атомов?  
б) Каково должно быть расстояние между ионами  $K^+$  и  $Cl^-$ , если их полная энергия равна нулю?
8. а) Сколько энергии требуется для образования пары ионов  $K^+$  и  $I^-$  из пары соответствующих атомов?  
б) Каково должно быть расстояние между ионами  $K^+$  и  $I^-$ , когда их полная энергия равна нулю?
9. а) Сколько энергии требуется на образование пары ионов  $Li^+$  и  $Br^-$  из пары соответствующих атомов?  
б) Каково должно быть расстояние между ионами  $Li^+$  и  $Br^-$ , если их полная энергия равна нулю?

# Глава 13

## СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

В предыдущей главе на примере наиболее простых молекул  $H_2$  и  $NaCl$  обсуждались причины возникновения соответственно ковалентной и ионной связей. Связи в двухатомных, а также многоатомных молекулах обычно представляют собой более сложную картину. Теперь попробуем развить представления, связанные с молекулами  $H_2$  и  $NaCl$ , чтобы достигнуть общего понимания сущности молекулярных систем.

### § 13.1. ТЕОРИЯ СВЯЗЕЙ

Для исследования ковалентной связи использовались два теоретических подхода. Хотя они и различаются процедурами описания электронной структуры молекулы, оба подхода дают в принципе одинаковые результаты. Практически, однако, вычисления настолько сложны, что их не удается довести до требуемого уровня и в конкретном случае один из подходов оказывается в своей простой форме более приемлемым.

При описании с помощью модели *валентной связи* молекула рассматривается как набор отдельных атомов, удерживаемых вместе локализованными ковалентными связями. Предполагается, что ковалентная связь состоит из двух электронов с противоположно направленными спинами (по одному от каждого из взаимодействующих атомов). Электроны в среднем проводят больше времени между атомами, чем в других областях пространства, что приводит к появлению результирующей силы, удерживающей атомы вместе. При рассмотрении молекулы с точки зрения валентной связи каждая связь исследуется отдельно и орбитали каждой пары атомов, участвующих в образовании связи, первоначально считаются такими же, как у изолированных атомов. Для получения количественных результатов эти орбитали следует видоизменить с учетом всевозможных встречающихся взаимодействий.

С другой стороны, при *молекулярно-орбитальном* описании молекула рассматривается как единый объект, и самые внешние электроны атомов считаются частью всей системы; орбитали принадлежат молекуле, а не отдельным атомам. Молекула существует как таковая, поскольку электронный заряд сконцентрирован между атомными ядрами, благодаря чему они удерживаются вместе. Конечно, это в точности тот же механизм, что и в теории валентной связи, но анализ начинается иначе.



Главным оправданием модели валентной связи служит ее согласие с наблюдаемым фактом, заключающимся в том, что в большом количестве молекул связи между парами атомов более или менее взаимно независимы. Например, все С—Н-связи в молекулах углеводородов имеют почти одинаковые свойства, независимо от того, о какой конкретной молекуле идет речь. Однако на практике метод валентной связи не дает столь подробной информации о строении молекулы, как метод молекулярных орбиталей. Последний, как правило, является более реалистичным подходом к пониманию разных аспектов молекулярной связи.

Метод валентной связи и молекулярно-орбитальный подход упрощаются благодаря тому обстоятельству, что любое изменение электронного строения атома, связанное с близостью другого атома, ограничено его внешней (или *валентной*) оболочкой. Для этого имеются две причины. Во-первых, внутренние электроны намного сильнее связаны и, значит, менее чувствительны к внешним воздействиям, отчасти из-за того, что расположены ближе к своим материнским ядрам, а частично вследствие того, что от ядерного заряда их экранирует меньшее число промежуточных электронов. Во-вторых, межатомные силы отталкивания в молекуле становятся преобладающими, когда внутренние оболочки атомов находятся еще относительно далеко друг от друга. Прямое подтверждение представления о том, что только валентные электроны участвуют в образовании химической связи, дают рентгеновские спектры, связанные с переходами в электронные состояния внутренних оболочек. Установлено, что эти спектры в сущности не зависят от того, каким образом атомы группируются в молекулы или твердое вещество.

### **§ 13.2. ПОДХОД, ОСНОВАННЫЙ НА ПРЕДСТАВЛЕНИИ О ВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ**

Достоинство описания с помощью модели валентной связи состоит в том, что оно допускает удобные обозначения молекулярных структур. В этих обозначениях каждая обобществленная пара электронов представляется либо двумя точками, либо черточкой между связанными ими атомами. Например, молекулы  $H_2$ ,  $O_2$  и  $N_2$ , которые связаны соответственно одной, двумя и тремя парами электронов, обозначаются так:  $H : H$ ,  $O :: O$ ,  $N :: : N$  или, что эквивалентно,  $H - H$ ,  $O = O$ ,  $N \equiv N$ .

Согласно картине валентной связи, только те атомы могут образовывать молекулы, у которых есть один или большее число неспаренных электронных спинов. Так как правило Хунда (см. § 10.6) утверждает, что у электронов в одной и той же подоболочке (с одинаковым орбитальным квантовым числом  $l$ ) параллельно направлено столько спинов, сколько возможно, то все атомы, за исключением атомов с замкнутыми подоболочками, имеют неспаренные электроны и, значит, способны вступать в реакцию, т. е. могут образовывать связи. Исследуем связь в двухатомных молекулах элементов первого и второго периодов таблицы Менделеева, пользуясь моделью валентной связи. В табл. 13.1 перечислены эти элементы и указаны их атомные структуры. Напомним, что

Таблица 13.1

## Атомные структуры элементов первого и второго периодов и строение обра

Элемент	Атомный номер	Атомная структура	Заселенность		
			1s	2s	
Водород Н . . . . .	1	1s	↑		
Гелий He . . . . .	2	1s <sup>2</sup>	↑↓		
Литий Li . . . . .	3	1s <sup>2</sup> 2s	↑↓		↑
Бериллий Be . . . . .	4	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	↑↓		↑↓
Бор В . . . . .	5	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p	↑↓		↑↓
Углерод С . . . . .	6	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	↑↓		↑↓
Азот N . . . . .	7	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	↑↓		↑↓
Кислород O . . . . .	8	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	↑↓		↑↓
Фтор F . . . . .	9	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	↑↓		↑↓
Неон Ne . . . . .	10	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	↑↓		↑↓

существует только одна  $s$ -орбиталь, соответствующая  $m_l = 0$  (так как  $l = 0$ ), в то время как  $p$ -орбиталей имеется три в соответствии с  $m_l = +1, 0, -1$  (поскольку  $l = 1$ ). Каждая орбиталь может содержать два электрона, но эти электроны должны иметь спаренные — антипараллельные спины. Значит, наибольшее число неспаренных спинов в  $p$ -подоболочке равно трем, как, например, в случае азота, структура которого соответствует формуле  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Молекула  $N_2$  имеет поэтому три связи  $N \equiv N$ . Кислород с четырьмя  $2p$ -электронами должен иметь два из них спаренными в одной из трех  $2p$ -орбиталей и, таким образом, обладать лишь двумя неспаренными электронами. Молекула  $O_2$  вследствие этого имеет две связи  $O = O$ .

Хотя атомы бериллия со структурой  $1s^2 2s^2$  не могут образовать валентные связи, незаполненные  $2p$ -орбитали с лишь немного большей энергией, чем у  $2s$ -орбитали, дают им возможность объединиться с образованием твердого вещества посредством механизма металлической связи (см. гл. 17). Незаполненные  $2p$ -орбитали позволяют также атомам Be образовывать связи с некоторыми другими атомами, например, с атомами O в  $BeO$  и с атомами Cl в  $BeCl_2$ .

Указанные в табл. 13.1 энергии связи подтверждают модель валентной связи. Молекулы, обладающие единственной связью, в которой участвуют электроны  $L$ -оболочки ( $n = 2$ ), имеют энергии связи от 1 до 3 эв, молекулы с двойными связями — 5 или 6 эв, а молекула  $N_2$ , объединяемая тройной связью, обладает энергией связи почти в 10 эв. Чем больше связей существует в двухатомной молекуле, тем более прочно она построена. Междядерные расстояния тоже уменьшаются с увеличением числа связей.

Модель валентной связи кажется привлекательной, поскольку наблюдаемые энергии связи удачно согласуются с предсказываемым числом связей на молекулу. Однако более глубокое изучение обнаруживает серьезное противоречие. В основанной на представлении о валент-

зующихся из них двухатомных молекул согласно модели валентной связи

орбиталей			Неспаренные электроны	Молекулярная структура	Энергия связи, эВ
$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$			
			1 (1s)	H—H	4,72
			0	Молекула не образуется	
			1 (2s)	Li—Li	1,03
			0	Молекула не образуется	
↑			1 (2p)	B—B	3,0
↑			2 (2p)	C = C	6,5
↑	↑		3 (2p)	N ≡ N	9,8
↑↓	↑	↑	2 (2p)	O = O	5,1
↑↓	↑↓	↑	1 (2p)	F—F	1,6
↑↓	↑↓	↑↓	0	Молекула не образуется	

ной связи модели двухатомной молекулы все электроны в молекуле спариваются с электронами, имеющими противоположное направление спина. Суммарный магнитный момент отсутствует и молекула диамагнитна. Однако из опытов следует, что молекулы  $B_2$  и  $O_2$  парамагнитны, причем данные указывают на присутствие двух неспаренных электронов в молекуле. Мы увидим, что молекулярно-орбитальный подход легко объяснит наличие этих неспаренных электронов, а также предскажет ту же картину для единичных, двойных и тройных связей, что указана в табл. 13.1, хотя и косвенным образом. (Парамагнетизм  $O_2$  вполне заметен: когда жидкий кислород льют на магнит, он притягивается к полюсам так же, как железные опилки.)

### § 13.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

При обсуждении химической связи на основе модели молекулярных орбиталей полезно представить себе пространственные распределения различных атомных орбиталей, которые качественно похожи на водородные орбитали. Изображения на рис. 9.13 ограничены двумя измерениями и, значит, не годятся для этой цели. Более удобно изобразить в каждом случае ограничивающие поверхности для постоянных значений  $|\psi|^2$ , выделяющие области, внутри которых полная вероятность обнаружить электрон имеет некоторую определенную величину, скажем, 90 или 95%. Далее, на каждом лепестке такой поверхности можно указать знак волновой функции  $\psi$ , даже несмотря на то, что изображаемой величиной является  $|\psi|^2$ . На рис. 13.1 показаны схемы ограничивающих поверхностей для  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей. Эти схемы изображают в каждом случае  $|\Theta\Phi|^2$ . Для получения данных о соответствующих радиальных плотностях вероятности  $|R|^2$  можно воспользоваться рис. 9.10 и 9.12. Полная плотность вероятности  $|\psi|^2$ , конечно, равна произведению  $|\Theta\Phi|^2$  и  $|R|^2$ .

Орбиталь  $n \quad l \quad m_l$

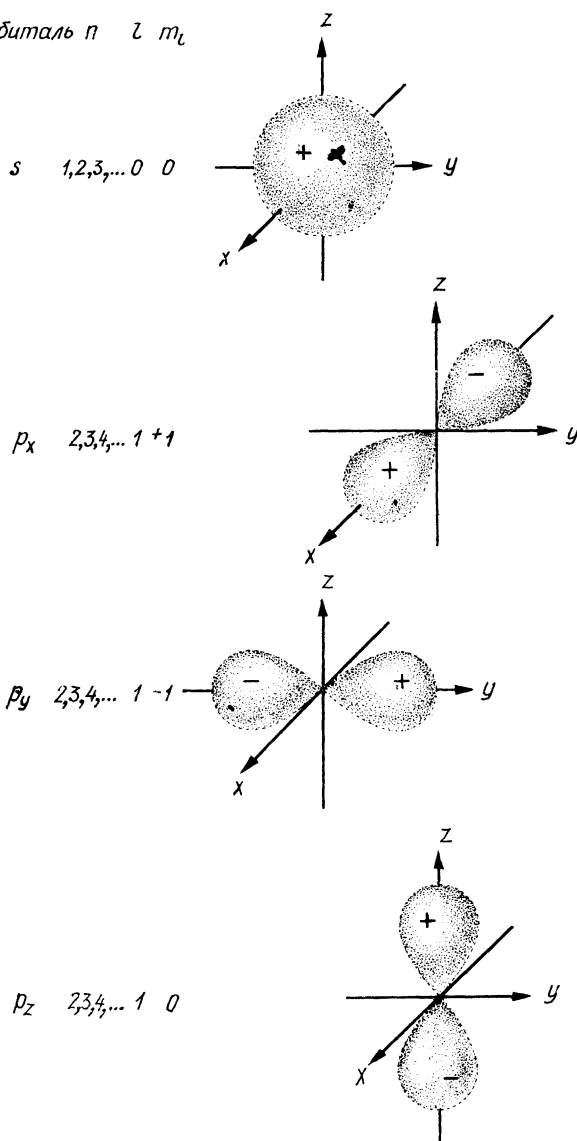
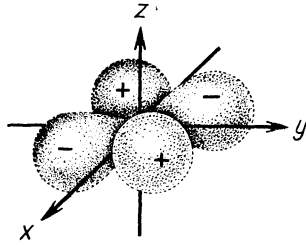
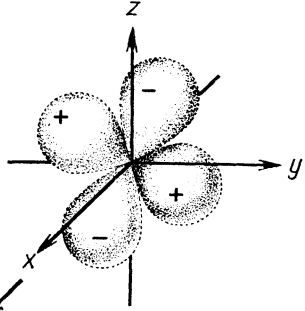


Рис. 13.1. Схемы ограничивающих поверхностей для атомных  $s$ -,  $p$ - и каждой области.

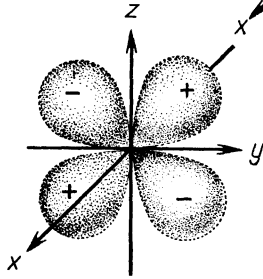
$d_{xy} \quad 3,4,5, \dots 2 \quad -2$



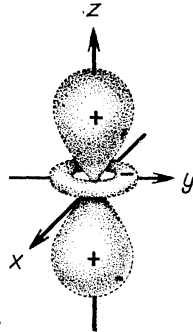
$d_{xz} \quad 3,4,5, \dots 2 \quad +1$



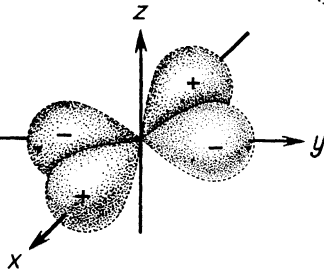
$d_{yz} \quad 3,4,5, \dots 2 \quad -1$



$d_{z^2} \quad 3,4,5, \dots 2 \quad 0$



$d_{x^2-y^2} \quad 3,4,5, \dots 2 \quad +2$



**$d$ -орбиталей. Знаки «+» и «-» относятся к волновым функциям в**

Когда сходятся два атома, их орбитали перекрываются и результатом этого будет либо повышение электронной плотности вероятности между ними, что означает наличие *связывающей молекулярной орбитали*, либо понижение концентрации, соответствующее *разрыхляющей молекулярной орбитали*. В предыдущей главе мы видели, что  $1s$ -орбитали двух атомов водорода могут сочетаться, образуя либо связывающую орбиталь  $\Psi_S$ , либо разрыхляющую орбиталь  $\Psi_A$ . В терминологии молекулярной физики  $\Psi_S$  определяют как  $1s\sigma_g$ -орбиталь, а  $\Psi_A$  как  $1s\sigma_u^*$ -орбиталь. Символ « $1s$ » указывает атомные орбитали, которые, согласно нашим представлениям, смешиваются, образуя молекулярную орбиталь в соответствии со схемой ЛКАО. Греческая буква  $\sigma$  означает, что молекулярное состояние не обладает моментом количества движения относительно оси связи (в качестве которой берется ось  $z$ ). Эта составляющая момента количества движения молекулы квантована и ее возможные значения равны  $\lambda\hbar$ , где  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ . Молекулярные состояния, для которых  $\lambda = 0$ , обозначаются буквой  $\sigma$ , состояния с  $\lambda = 1$  — буквой  $\pi$ , с  $\lambda = 2$  — буквой  $\delta$  и далее в алфавитном порядке. Симметричные орбитали помечаются значком  $g$  (от немецкого *gerade*, что означает «четный»), а антисимметричные орбитали — значком  $u$  (от немецкого *ungerade* — «нечетный»). Понятие «симметричная» означает, как и раньше, что орбиталь не меняет знака при прохождении средней точки между ядрами, в то время как антисимметричная орбиталь меняет знак при инверсии координат. Различия, выражаемые индексами  $g$  и  $u$ , существуют только для гомоядерных двухатомных молекул (молекул с одинаковыми ядрами), таких, как  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ . Наконец, разрыхляющая орбиталь обозначается звездочкой, как, например,  $1s\sigma_u^*$ , что означает разрыхляющую орбиталь  $\Psi_A$  для  $H_2$ .

На рис. 13.2 даны схемы ограничивающих поверхностей, иллюстрирующие образование молекулярных орбиталей  $\sigma$  и  $\pi$  из атомных орбиталей  $s$  и  $p$  в гомоядерных двухатомных молекулах. Отчетливо видна вращательная симметрия  $\sigma$ -орбиталей относительно оси связи, в то время как  $\pi$ -орбитали меняют знак при повороте на  $180^\circ$  вокруг оси связи. Так как лепестки  $p_z$ -орбиталей лежат на оси связи, то эти атомные орбитали образуют молекулярные  $\sigma$ -орбитали. И  $p_x$ - и  $p_y$ -орбитали образуют молекулярные  $\pi$ -орбитали.

Теперь нам нужно узнать относительные энергии различных молекулярных орбиталей, чтобы определить порядок, в котором они заселяются в молекуле. Расположение молекулярных энергетических уровней можно определить тем же методом, который был применен в § 12.3 к оценке энергии молекулярного иона. Процедура состоит в рассмотрении двух предельных значений междядерного расстояния  $R$  в молекуле: для случая *объединенного атома*, когда  $R = 0$ , и для *раздельных атомов*, когда  $R = \infty$ . Затем мы изображаем известную последовательность энергетических уровней объединенного атома с одной стороны *корреляционной диаграммы* и аналогичный ряд уровней энергии раздельных атомов с другой стороны этой диаграммы. После этого линии мы соединяют состояния с одинаковыми значениями  $\lambda$  и возникает

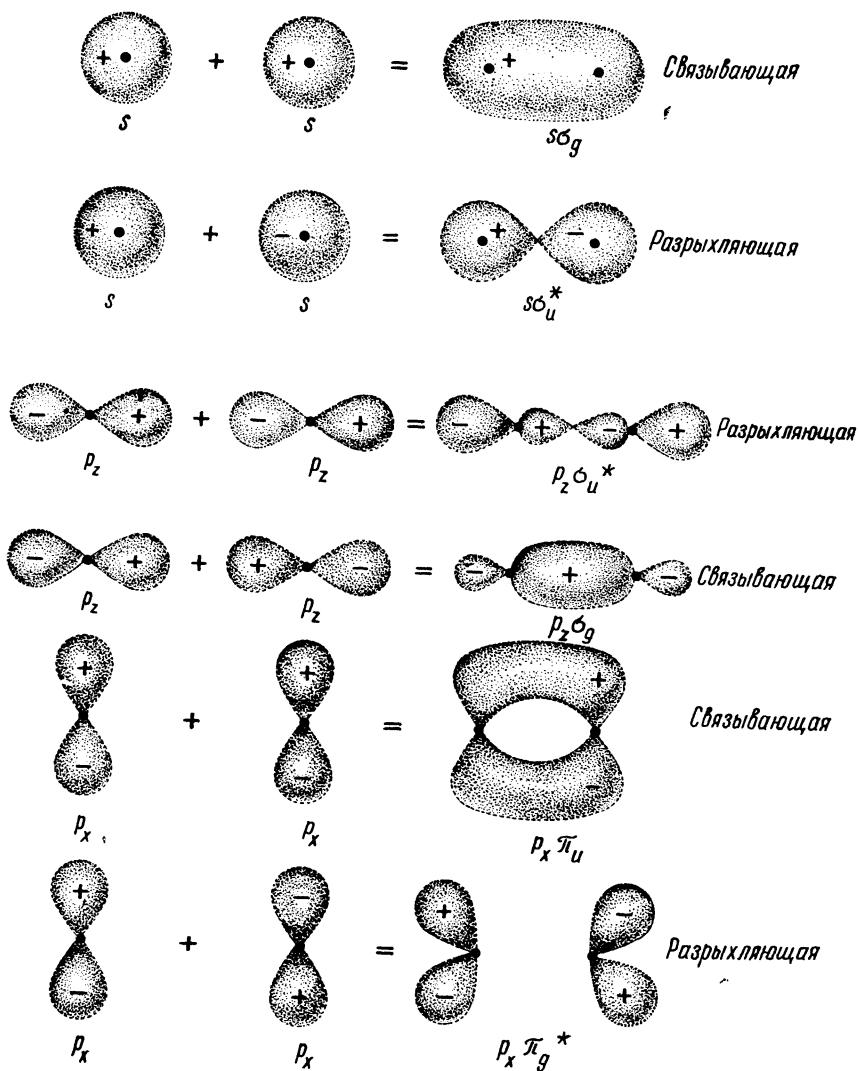
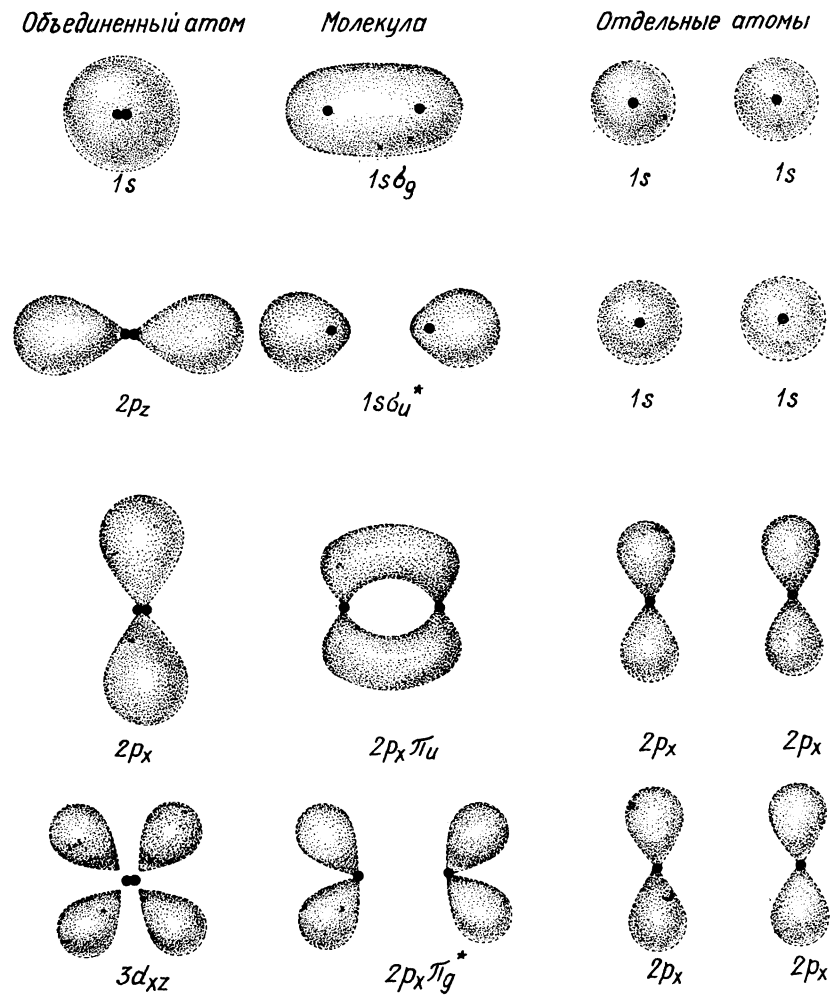


Рис. 13.2. Схемы ограничивающих поверхностей, показывающие образование молекулярных орбиталей из атомных  $s$ - и  $p$ -орбиталей в гомоядерных двухатомных молекулах. Ось  $z$  в каждом случае проходит вдоль междуядерной оси молекулы, а плоскость рисунка совпадает с плоскостью  $x, y$ . Орбитали  $p_y\pi_u$  и  $p_y\pi_g^*$  такие же, как и орбитали  $p_x\pi_u$  и  $p_x\pi_g^*$ , за исключением того, что они повернуты на  $90^\circ$ .

последовательность молекулярных энергетических уровней как функция  $R$ . Для гомоядерных молекул должен быть сохранен симметричный ( $g$ ) или антисимметричный ( $u$ ) характер орбиталей, что достигается соединением имеющих одинаковый характер орбиталей объединенного атома и отдельных атомов.

Сравнивая рис. 13.1 и 13.2, мы можем определить, какая из орбиталей объединенного атома соответствует данной орбитали отдельных атомов. Очевидно, что две отдельные атомные  $s$ -орбитали, образующие молекулярную  $\sigma_g$ -орбиталь, дают  $s$ -орбиталь для объединенного атома, в то время как  $s$ -орбитали отдельных атомов, образующие молекуляр-

Рис. 13.3. Соотношения между орбиталями отдельных атомов Н, молекулы  $H_2$  и объединенного атома He.





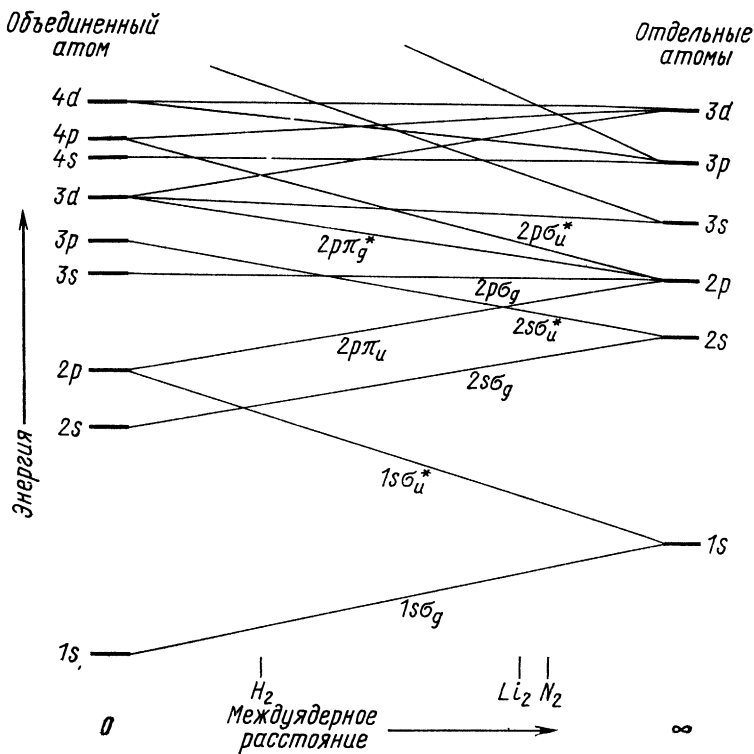


Рис. 13.4. Корреляционная диаграмма для гомоядерных двухатомных молекул. Указаны междядерные расстояния некоторых молекул. Энергия системы уменьшается в случае связывающих орбиталей и возрастает, когда орбитали являются разрыхляющими.

ную орбиталь  $\sigma_u^*$ , дают орбиталь  $p_z$  для объединенного атома. На рис. 13.3 показаны некоторые соотношения между орбиталями отдельных атомов H, молекулярными орбиталями  $H_2$  и орбиталями объединенного атома He.

На основании этих соображений можно построить корреляционную схему для гомоядерных двухатомных молекул. Такая схема показана на рис. 13.4. Различные уровни объединенного атома расположены ниже соответствующих уровней отдельных атомов из-за большей величины заряда ядра в первом случае, что приводит к большим энергиям связи электронов и, значит, к меньшим полным энергиям. Точная последовательность энергетических уровней конкретной молекулы явно зависит от ее междядерного расстояния  $R$ .

Теперь нам предстоит исследовать детали связи в гомоядерных молекулах, образуемых первыми 10 элементами периодической таблицы. Мы ожидаем, что молекула  $H_2$  стабильна, так как оба ее электрона могут занимать связывающую орбиталь  $1\sigma_g$ , энергия которой меньше, чем у орбитали отдельных атомов. Электронная конфигурация молеку-

лы  $H_2$  записывается в виде  $1s\sigma_g^2$ , где значок 2 показывает, что эта орбиталь занята двумя электронами. Принцип Паули ограничивает связывающую орбиталь  $1s\sigma_g$  двумя электронами, поэтому два других электрона в  $He_2$  должны войти в разрыхляющую орбиталь  $1s\sigma_u^*$ , энергия которой больше, чем у атомарной  $1s$ -орбитали  $He$ . Значит, молекула  $He_2$  должна иметь большую энергию, чем пара отдельных атомов  $He$ , и  $He_2$  не может существовать. Если бы молекулы  $He_2$  встречались, то их конфигурации следовало бы изображать формулой  $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^{*2}$ .

При молекулярно-орбитальном подходе, так же как и при использовании модели валентной связи, полезно учитывать, что заполненная связь между двумя атомами требует двух электронов. К тому же считается, что электроны в связывающей и разрыхляющей орбиталях приблизительно в одинаковой степени влияют на стабильность молекул, хотя это влияние имеет противоположный характер, вследствие чего каждая занятая разрыхляющая орбиталь в молекуле компенсирует одну занятую связывающую орбиталь. Поэтому число связей в молекуле определяется формулой: число связей =  $1/2$  (число электронов в связывающих орбиталях — число электронов в разрыхляющих орбиталях). В  $H_2$  в соответствии с этой формулой имеется одна связь, а в  $He_2$  вообще ни одной.

В табл. 13.2 указаны электронные конфигурации перечисленных в табл. 13.1 молекул, определенные методом молекулярных орбиталей. Число связей на молекулу то же самое, что и для модели валентной связи, но теперь наличие неспаренных электронов в  $B_2$  и  $O_2$  следует непосредственно из правила Хунда, утверждающего, что там, где возможно, электроны в атоме или в молекуле остаются неспаренными. Связывающие орбитали  $2p_x\pi_u$  и  $2p_y\pi_u$  имеют одинаковые энергии, и поэтому в каждую орбиталь входит по одному из двух электронов молекулы  $B_2$ , имеющих возможность включаться в эти орбитали. Два неспаренных электрона на молекулу приводят к возникновению наблюдаемого парамагнетизма в  $B_2$ . В  $O_2$  каждая из этих орбиталей заполнена двумя электронами, но теперь имеется на два электрона больше для разрыхляющих орбиталей  $2p_x\pi_g^*$  и  $2p_y\pi_g^*$ . Каждой из последних достается один электрон, что снова приводит к наличию двух неспаренных электронов на молекулу.

Свойства ионов  $O_2^+$ ,  $O_2^-$  и  $O_2^{--}$  дополнительно подтверждают молекулярно-орбитальный анализ молекулы. Когда из  $O_2$  удаляется электрон и возникает  $O_2^+$ , то этот электрон покидает одну из разрыхляющих орбиталей  $2p_x\pi_g^*$  или  $2p_y\pi_g^*$  и, таким образом, с этого момента становится одним разрыхляющим электроном меньше. Общее число связей, следовательно, увеличивается до  $2^{1/2}$ , что сказывается в уменьшении меядерного расстояния до величины  $R = 1,12 \text{ \AA}$  в  $O_2^+$  по сравнению с  $R = 1,21 \text{ \AA}$  в  $O_2$ : ион  $O_2^+$ , имея на один электрон меньше, связан прочнее. Добавление одного или двух электронов к  $O_2$  дает противоположный эффект, так как эти электроны входят в разрыхляющие

Таблица 13.2

Электронные структуры гомоядерных двухатомных молекул согласно модели молекулярных орбиталей. (Каждая однократно заселенная орбиталь соответствует наличию неспаренного электрона.)

Молекула	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	Общее число связей	Структура молекулы
H <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup>					1	H—H
(He <sub>2</sub> )	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>					0	Молекула не образуется
Li <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup>				1	Li—Li
(Be <sub>2</sub> )	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>				0	Молекула не образуется
B <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	π	π		1	B—B
C <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	π <sup>2</sup>	π <sup>2</sup>		2	C = C
N <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	π <sup>2</sup>	π <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup>	3	N ≡ N
D <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	π <sup>2</sup> π* <sup>2</sup>	π <sup>2</sup> π* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup>	2	O = O
F <sub>2</sub>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	π <sup>2</sup> π* <sup>2</sup>	π <sup>2</sup> π* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup>	1	F—F
(Ne <sub>2</sub> )	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	π <sup>2</sup> π* <sup>2</sup>	π <sup>2</sup> π* <sup>2</sup>	σ <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup>	0	Молекула не образуется

орбитали. Поэтому O<sub>2</sub><sup>-</sup> имеет только 1½ связи, а O<sub>2</sub><sup>2-</sup> лишь 1 связь, что согласуется с наблюдаемыми значениями R = 1,26 Å для O<sub>2</sub><sup>-</sup> и R = 1,49 Å для O<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

С другой стороны, все валентные электроны в N<sub>2</sub> входят в связывающие орбитали. Удаление электрона из N<sub>2</sub> с образованием иона N<sub>2</sub><sup>+</sup> означает уменьшение на единицу числа связывающих электронов, причем вместо трех связей остаются 2½. Таким образом, N<sub>2</sub><sup>+</sup> связан слабее, чем N<sub>2</sub>, в отличие от более прочно по сравнению с O<sub>2</sub> связанного иона O<sub>2</sub><sup>+</sup>.

### § 13.4. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Гетероядерная двухатомная молекула состоит из двух неодинаковых атомов. Молекулярные орбитали, в общем, не симметричны в такой молекуле, и поэтому находящиеся в ее составе электроны не в равной степени принадлежат обоим атомам.

LiH представляет собой простейшую гетероядерную молекулу и служит хорошим примером проявления данного эффекта. Нормальной конфигурацией атома H является 1s, а атома Li — 1s<sup>2</sup>2s, что говорит о наличии в каждом случае одного валентного электрона. Орбиталь 1s атома H и орбиталь 2s атома Li дают в LiH связывающую σ-орбиталь, занятую двумя валентными электронами, образуя тем самым единственную результирующую связь (рис. 13.5). Однако сродство к электрону для атома H равно 0,75 эв, а для атома Li — 0,54 эв. В обоих атомах эффективный ядерный заряд, действующий на валентный электрон, равен +e (в Li сердцевина из двух 1s-электронов экранирует +2e из равного +3e полного заряда ядра), но валентный электрон в атоме Li находится в среднем в несколько раз дальше от ядра, чем в атоме H. Соот-

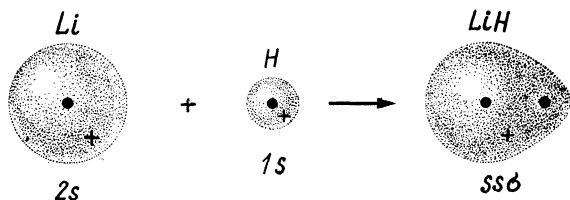


Рис. 13.5. Связывающие электроны в LiH занимают молекулярную  $\sigma$ -орбиталь, образованную из  $1s$ -орбитали атома H и  $2s$ -орбитали атома Li.

ветствующие энергии ионизации также отражают это различие: энергия ионизации для H составляет 13,6 эв, в то время как для Li она равна 5,4 эв. Значит, электроны в связывающей  $\sigma$ -орбитали LiH больше тяготеют к ядру H, и в молекуле существует частичное разделение заряда.

Если бы в LiH имело место полное разделение заряда, такое, как в NaCl, то молекула существовала бы в виде ионов  $Li^+$  и  $H^-$  и связь была бы чисто ионной. Но связь является лишь частично ионной и два связывающих электрона проводят примерно 80% времени вблизи ядра H и 20% возле ядра Li. В отличие от этого связывающие электроны в гомоядерной молекуле, такой, как  $H_2$  или  $O_2$ , затрачивают по 50% времени на пребывание вблизи каждого из ядер. Молекулы, связи которых не являются ни чисто ковалентными, ни чисто ионными, иногда называют *полярными ковалентными*, так как они обладают электрическими дипольными моментами.

Степень, в которой проявляется склонность атома притягивать обобществленные электроны, когда он является частью молекулы, называется его *электроотрицательностью*. В молекуле LiH, например, H более электроотрицателен, чем Li. Благодаря главным образом работам Лайнуса Полинга была установлена шкала электроотрицательностей на основании наблюдаемых энергий связи. Ионный характер связи частично означает, что энергия связи выше (больше стабильность), чем в случае, когда связь чисто ковалентная при одинаковом характере обобществления электронов, так как сила притяжения, обусловленная плотностью отрицательных зарядов между атомами, дополняется прямым взаимным притяжением более положительного и более отрицательного атомов. Следовательно, разница между реальной энергией связи молекулы и ее значением, вычисленным в предположении, что атомы в равной степени владеют обобществленными электронами, является мерой разности электроотрицательностей входящих в молекулу атомов.

Приведенную выше мысль можно количественно объяснить следующим образом. Рассмотрим гомоядерные двухатомные молекулы  $A_2$  и  $B_2$  и гетероядерную молекулу AB. Как  $A_2$ , так и  $B_2$  имеют чисто ковалентную связь и поровну делят между собой валентные электроны. Если обладание общими электронами в AB также равноправное, то энергия связи  $E_{AB}$  молекулы AB должна иметь среднюю величину между энергиями связи  $E_{A_2}$  молекулы  $A_2$  и  $E_{B_2}$  молекулы  $B_2$ . Если атомы в неравной степени владеют общими электронами, то связь оказывается более сильной и  $E_{AB}$  будет превосходить среднее между  $E_{A_2}$  и  $E_{B_2}$  значение на некоторую величину  $\Delta$ . Первоначально считалось, что среднее между  $E_{A_2}$  и  $E_{B_2}$  должно быть средним арифметическим  $\frac{1}{2}(E_{A_2} +$

+ $E_{B_2}$ ), но потом оказалось, что более удовлетворительные значения электроотрицательностей получаются, если вместо него брать среднее геометрическое значение  $\sqrt{E_{A_2} \times E_{B_2}}$ . Таким образом,

$$\Delta = E_{AB} - \sqrt{E_{A_2} \times E_{B_2}}. \quad (13.1)$$

Если электроотрицательность атома А в молекуле АВ равна  $X_A$ , а атома В —  $X_B$ , то их разность определяется выражением

$$X_A - X_B = \sqrt{\Delta}, \quad (13.2)$$

где  $\Delta$  выражается в электронвольтах. Этим способом устанавливаются только относительные значения электроотрицательности. Для построения абсолютной шкалы нужно присписать произвольное значение  $X$  одному из атомов. Полинг выбрал в качестве такого атома фтор и положил  $X_F = 4,0$ , что является самым большим значением  $X$ , так как фтор наиболее электроотрицательный элемент.

Энергии связи в химии обычно выражаются в *ккал/моль* вместо *эв/молекула*. Поскольку  $1 \text{ эв/молекула} = 23 \text{ ккал/моль}$ , уравнение (13.2) приобретает вид

$$X_A - X_B = \sqrt{\Delta/23} = 0,208\sqrt{\Delta}, \quad (13.3)$$

если  $\Delta$  выражено в *ккал/моль*.

В качестве примера рассчитаем электроотрицательность Н по энергиям связи  $H_2$ ,  $F_2$  и  $HF$ . Последние равны 103, 38 и 134 *ккал/моль* соответственно. Таким образом,  $\Delta = E_{HF} - \sqrt{E_{H_2} \times E_{F_2}} = 134 - \sqrt{103 \times 38} \text{ ккал/моль} = 71 \text{ ккал/моль}$  и  $X_F - X_H = 0,208 \sqrt{71} = 1,8$ .

Так как по определению  $X_F = 4,0$ , то электроотрицательность атома Н равна 2,2. В табл. 13.3 перечислены электроотрицательности атомов, полученные указанным способом.

Табл. 13.3 дает нам возможность предсказывать, каков будет характер обобществления электронов в гетероядерной молекуле. В частности, тот факт, что электроотрицательность атома Н равна 2,2, а Li — 1,0, находится в согласии с предпочтительным тяготением общих электронов к атому Н. С другой стороны, в молекуле  $HF$  электроотрицательность F равна 4,0, и в этом случае общие электроны тяготеют к атому F. В  $VH$  соответствующие электроотрицательности составляют 2,0 и 2,2 и участие атомов в общем владении электронами более равномерное, чем в случаях  $LiH$  или  $HF$ .

У нас есть основания ожидать, что электроотрицательность атома должна быть пропорциональна сумме его энергии ионизации и сродства к электронам: высокая энергия ионизации означает, что тенденция к потере электрона невелика, а повышенное сродство к электронам говорит о большом расположении к приобретению электрона. Из табл. 12.1 находим, что энергии ионизации галогенов составляют для F, Cl, Br и I соответственно 17,4; 13,0; 11,8 и 10,5 *эв*, в то время как из табл. 12.2 получаем, что соответствующие значения сродства к электронам равны

Таблица 13.3  
Электроотрицательности элементов

1 H 2,2																	2 He —
3 Li 1,0	4 Be 1,6											5 B 2,0	6 C 2,6	7 N 3,0	8 O 3,4	9 F 4,0	10 Ne —
11 Na 0,9	12 Mg 1,3											13 Al 1,6	14 Si 1,9	15 P 2,2	16 S 2,6	17 Cl 3,1	18 Ar —
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,4	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,7	25 Mn 1,6	26 Fe 1,8	27 Co 1,9	28 Ni 1,9	29 Cu 1,9	30 Zn 1,7	31 Ga 1,8	32 Ge 2,0	33 As 2,2	34 Se 2,6	35 Br 3,0	36 Kr —
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,2	40 Zr 1,3	41 Nb 1,6	42 Mo 2,2	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,3	47 Ag 2,2	48 Cd 1,9	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 2,0	52 Te 2,0	53 I 2,7	54 Xe —
55 Cs 0,8	56 Ba 0,9	57—71 — 1,1— —1,3	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 2,4	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,3	79 Au 2,5	80 Hg 2,0	81 Tl 2,0	82 Pb 2,3	83 Bi 2,0	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn —
87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89—94 — 1,1— —1,4															

3,45; 3,61; 3,36 и 3,06 эв. Значит, относительные электроотрицательности галогенов должны составлять: F : Cl : Br : I = 20,9 : 16,6 : 15,2 : 13,6, и эти значения действительно согласуются с величинами F : Cl : Br : I = 4,0 : 3,1 : 3,0 : 2,7, взятыми из табл. 13.3.

Обе шкалы приводятся в приблизительное соответствие с помощью коэффициента пропорциональности, равного примерно 0,19. Таким образом,

$$X \approx 0,19 \text{ (энергия ионизации + средство к электронам)} \quad (13.4)$$

Таблица 13.4  
Длины связей и энергии связи некоторых гетероядерных двухатомных молекул

Молекула	Длина связи, Å	Энергия связи, эв	Молекула	Длина связи, Å	Энергия связи, эв
BN	1,28	4,0	NaF	1,85	4,7
CO	1,13	11,2	NaCl	2,36	4,3
HCl	1,27	4,4	NaBr	2,50	3,8
HF	0,92	5,8	NaI	2,71	3,1
KCl	2,67	4,4	PbO	1,92	4,1
LiH	1,60	2,5	PbS	2,39	3,3
NO	1,15	7,0			

Данные не совсем совпадают, так как электроотрицательность — понятие, определенное не слишком точно (хотя тем не менее и полезное), и в двух способах вычисления  $X$  привлекаются немного разные физические свойства.

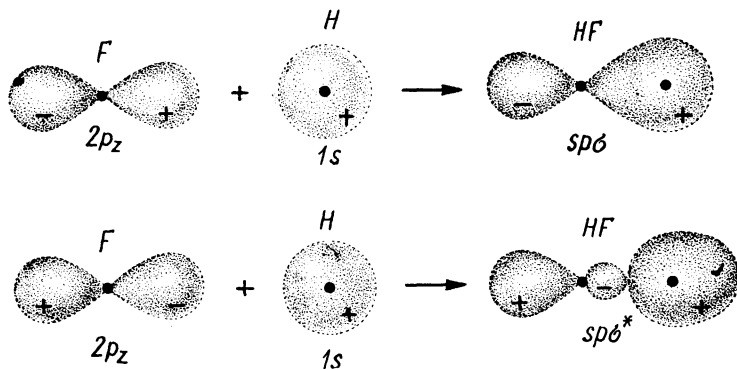
### § 13.5. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В гетероядерной молекуле атомные орбитали, которые по нашим представлениям образуют молекулярную орбиталь, могут быть в каждом атоме разного характера. Примером служит HF, где  $1s$ -орбиталь атома H объединяется с  $2p_z$ -орбиталью атома F. Имеются две возможности, как показано на рис. 13.6: образование связывающей  $sp\sigma$ -орбитали и разрыхляющей  $sp\sigma^*$ -орбитали. Поскольку  $1s$ -орбиталь атома H и  $2p_z$ -орбиталь атома F содержат каждая по одному электрону (см. табл. 13.1), то  $sp\sigma$ -орбиталь молекулы HF занята двумя электронами, и мы можем считать, что атомы этой молекулы удерживаются вместе единственной связью. Электронная структура молекулы HF показана на рис. 13.7.

Конфигурации трех атомных  $p$ -орбиталей и их способность объединяться с  $s$ -орбиталями при образовании молекулярных орбиталей позволяют понять геометрию строения большого числа многоатомных молекул. Рассмотрим, например, молекулу воды  $H_2O$ . Сразу же приходит в голову, что в данном случае можно ожидать линейной геометрии молекулы H—O—H, так как кислород более электроотрицателен, чем водород, и поэтому у каждого атома H в  $H_2O$  будет проявляться небольшой положительный заряд. Возникающее в результате отталкивание между атомами H должно удерживать их на возможно более далеком расстоянии друг от друга, а именно с противоположных сторон атома O. На самом деле, однако, молекула воды имеет строение, более близкое к O—H, с углом  $104,5^\circ$  между двумя связями O—H.



Рис. 13.6. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали в HF.



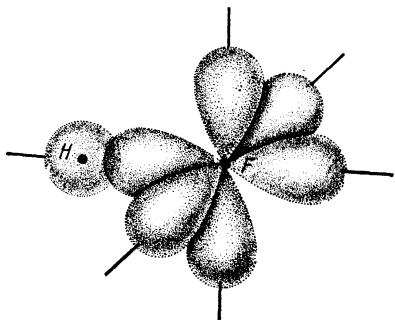


Рис. 13.7. Валентные атомные орбитали в HF. Атомные орбитали, изображенные перекрывающимися, образуют молекулярную связывающую  $\sigma$ -орбиталь.

и  $90^\circ$ , и эти значения можно объяснить бóльшим расстоянием между атомами H, расположенными вокруг более крупных атомов S (атомный номер  $Z = 16$ ) и Se ( $Z = 34$ ).

Подобные аргументы объясняют пирамидальную форму молекулы аммиака  $\text{NH}_3$ . Из табл. 13.1 находим, что атомные орбитали  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$  в атоме N заняты одиночными электронами. Это означает, что каждая из них может участвовать в образовании связывающей  $sp^3$ -орбитали совместно с  $1s$ -орбиталью атома H. Связывающие молекулярные орбитали в  $\text{NH}_3$  должны быть, таким образом, ориентированы своими осями симметрии вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  (рис. 13.9) при расположении N — H-связей под углом  $90^\circ$  друг к другу. Как и в случае  $\text{H}_2\text{O}$ , реальные углы между связями в  $\text{NH}_3$  несколько больше  $90^\circ$  (в данном случае они достигают  $107,5^\circ$ ) вследствие взаимного отталкивания атомов H. В аналогичных гидридах более тяжелых атомов P ( $Z = 15$ ) и As ( $Z = 33$ ) углы между связями меньше ( $94$  и  $90^\circ$  соответственно) опять благодаря уменьшенному расталкиванию более удаленных атомов H.

Рис. 13.8. Валентные атомные орбитали в  $\text{H}_2\text{O}$ . Угол между связями в действительности равен  $104,5^\circ$ .

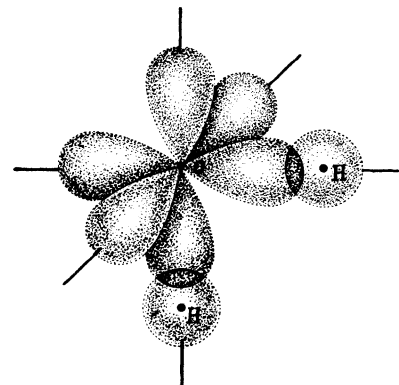
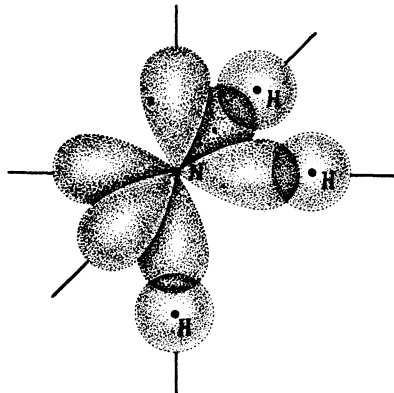


Рис. 13.9. Валентные атомные орбитали в  $\text{NH}_3$ . Углы между связями в действительности равны  $107,5^\circ$ .





### § 13.6. ГИБРИДНЫЕ ОРБИТАЛИ

Путь, следуя которому мы объяснили формы молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ , в случае метана  $\text{CH}_4$  оказывается явно неудачным. Атом углерода имеет два электрона в своей  $2s$ -орбитали и по одному в каждой из  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталей. Следовательно, мы должны были бы ожидать, что гидрид углерода будет иметь формулу  $\text{CH}_2$  с двумя связывающими  $sp\sigma$ -орбиталями и углом между связями, равным  $90^\circ$  или немного больше. (В модели валентной связи делается тот же вывод, так как атомы С имеют по два неспаренных электрона каждый.) Тем не менее существует соединение  $\text{CH}_4$ , и, более того, оно совершенно симметрично по своему строению, обладая тетраэдрическими молекулами, С—Н-связи которых в точности эквивалентны одна другой.

Мы не можем считать углерод особым исключением, причудливым сортом атома, в котором случайное стечение обстоятельств привело к образованию  $\text{CH}_4$  вместо  $\text{CH}_2$ , поскольку то же явление имеет место в других атомах. Атом бора, например, имеет конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p$ , а образует молекулы  $\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$  вместо  $\text{BF}$  и  $\text{BCl}$ .

Явление, происходящее в случаях углерода и бора, заключается в том, что  $2s$ -орбитали, несмотря на то что они заняты парами электронов и имеют меньшую энергию, т. е. большую стабильность, чем  $2p$ -орбитали, каким-то образом участвуют в образовании молекулярных орбиталей и тем самым создают возможность  $2s$ -электронам создавать связи С и В с другими атомами. Атом С имеет всего четыре электрона с  $n = 2$  и образует молекулу  $\text{CH}_4$ , в то время как у атома В три электрона с  $n = 2$  и он образует  $\text{BF}_3$ . Таким образом, эти атомы делят со своими партнерами соответственно четыре и три электрона.

Легче всего объяснить существование  $\text{CH}_4$ , предположив, что один из двух  $2s$ -электронов в атоме С «получает повышение» на вакантное место в  $2p_z$ -орбитали, после чего в каждой из  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбиталей оказывается по одному электрону и становится возможным образование четырех связей. Переход электрона из  $2s$ - в  $2p$ -состояние означает увеличение энергии атома С, но разумно допустить, что создание четырех связей (с образованием  $\text{CH}_4$ ) вместо двух (если бы образовывалась молекула  $\text{CH}_2$ ) понижает энергию получающейся молекулы в большей степени, чем требуется для компенсации первоначального возрастания энергии. Предыдущее рассмотрение наводит на мысль о том, что три связи в  $\text{CH}_4$  являются  $sp\sigma$ -связями, а одна из них есть  $ssp$ -связь, образованная  $1s$ -орбиталью атома Н и занятой теперь одиночным электроном  $2s$ -орбиталью атома С. Однако эксперименты показывают, что все четыре связи идентичны.

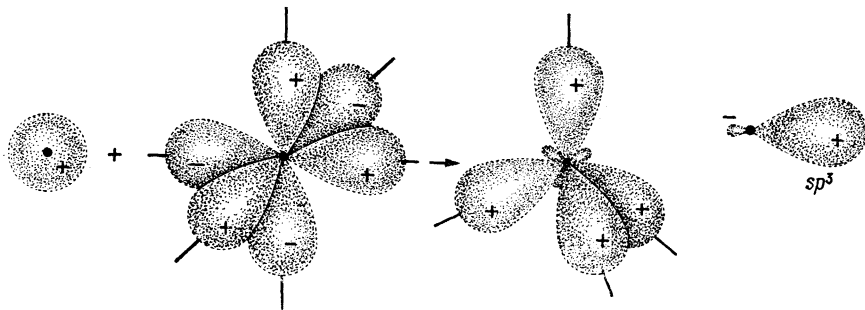
Правильное объяснение возникновения  $\text{CH}_4$  основано на явлении, называемом *гибридизацией* атомных орбит, которое может встретиться, когда  $2s$ - и  $2p$ -состояния атома в молекуле очень близки между собой по энергии. В этом случае атом может давать в каждую молекулярную орбиталь вклад линейной комбинации *обоих сортов*  $2s$  и  $2p$  своих атомных орбиталей, если образующиеся при этом связи оказываются более стабильными, чем в любом другом варианте. Возможность существова-

ния таких составных атомных орбиталей следует из уравнения Шредингера, являющегося дифференциальным уравнением в частных производных. Волновые функции  $2p$ - и  $2s$ -состояний атома обе являются решениями одного и того же уравнения, если соответствующие энергии одинаковы, а линейная комбинация решений дифференциального уравнения в частных производных сама всегда есть решение этого уравнения. В изолированном атоме электрон в  $2s$ -орбитали имеет меньшую энергию (более сильно связан), чем электрон в  $2p$ -орбитали, и в соответствии с этим отсутствует тенденция к возникновению смешанных (гибридных) атомных орбиталей. С другой стороны, когда входящий в некоторую молекулу атом вносит в молекулярную орбиталь вклад смеси своих  $s$ - и  $p$ -орбиталей, то результирующие связи могут оказаться сильнее тех, к которым могли бы привести сами  $s$ - и  $p$ -орбитали в отдельности, даже несмотря на то, что  $p$ -части смешанных (гибридных) орбиталей обладают большими энергиями в изолированных атомах. Гибридные орбитали, таким образом, встречаются, когда энергия связи, к которой они приводят, оказывается больше, чем в случае чистых орбиталей, а это в действительности происходит, когда  $s$ - и  $p$ -уровни атома близки между собой.

Итак, в  $\text{CH}_4$  углерод имеет четыре одинаковых гибридных орбитали, участвующих в образовании связей. Эти четыре орбитали являются гибридами одной  $2s$ -орбитали и трех  $2p$ -орбиталей и каждую из них можно рассматривать как комбинацию  $1/4 s$  и  $3/4 p$ . Этот частный случай комбинации орбиталей называется поэтому  $sp^3$ -гибридом. Ее конфигурацию можно представить себе с помощью схемоограничивающих поверхностей так, как показано на рис. 13.10. Очевидно, что орбиталь  $sp^3$ -гибрида сильно концентрируется в одном из направлений, что и объясняет ее способность образовывать исключительно сильную связь — достаточно сильную, чтобы скомпенсировать потребность перевода  $2s$ -электрона в состоянии  $2p$ .

Следует помнить, что гибридные орбитали не существуют в изолированных атомах, даже когда последние находятся в возбужденных состояниях, но возникают при условиях, что атомы взаимодействуют с другими атомами, образуя молекулы.

Рис. 13.10. При  $sp^3$ -гибридизации объединяются  $s$ -орбиталь и три  $p$ -орбитали одного и того же атома, образуя четыре гибридные  $sp^3$ -орбитали.



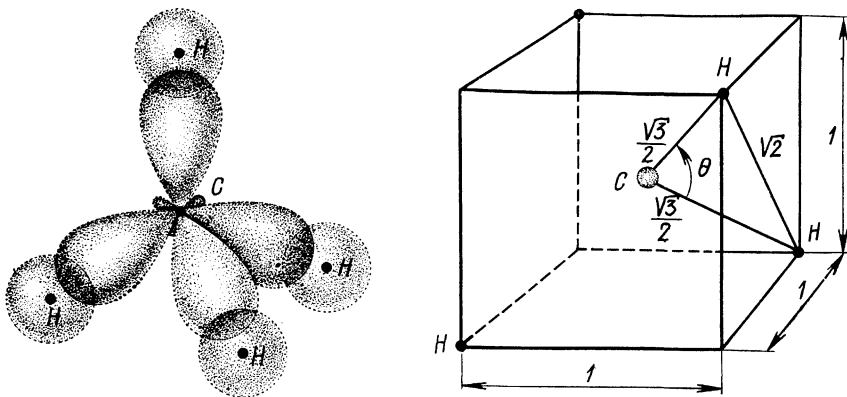


Рис. 13.11. Тетраэдрическая молекула метана  $\text{CH}_4$ . Связывающие молекулярные орбитали образуются из перекрывающихся гибридных  $sp^3$ -орбиталей атома С и  $1s$ -орбиталей четырех атомов Н.

На рис. 13.11 показаны молекула  $\text{CH}_4$  и модель этой молекулы, состоящая из атома С в центре куба с ребром, равным единице, и атомами Н в противоположных углах граней этого куба. Треугольник с атомом С в одной вершине и двумя атомами Н в других вершинах имеет стороны с длинами  $\sqrt{3}/2$ ,  $\sqrt{3}/2$  и  $\sqrt{2}$ . Если угол между связями С—Н обозначим  $\theta$ , то из закона косинусов ( $a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cos \theta$ ) получим  $\cos \theta = -(a^2 - b^2 - c^2)/2bc = -(2 - 3/4 - 3/4)/(2 \times 3/4) = -1/3$ ,  $\theta = 109,5^\circ$ , что совпадает с величиной, найденной экспериментально.

Углы между связями в  $104,5^\circ$  у молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и в  $107,5^\circ$  у  $\text{NH}_3$  явно ближе к тетраэдрическому углу в  $109,5^\circ$ , появляющемуся в случае связи, обусловленной  $sp^3$ -гибридом, чем к углу в  $90^\circ$ , который следовало ожидать, если бы у атомов О и N проявлялись только  $p$ -орбитали. Этот факт дает возможность объяснить, как взаимное отталкивание атомов Н в этих молекулах, о котором говорилось раньше, можно включить в молекулярно-орбитальное описание связи. В  $\text{NH}_3$  имеются три двукратно заселенные связывающие орбитали и не вошедшая в них одна необобществленная пара электронов, которая по нашим прежним предположениям должна находиться в  $2s$ -орбитали атома N. Если бы атом N мог принимать участие в гибридных  $sp^3$ -орбиталях вместо  $p$ -орбиталей, то дальше разошедшиеся друг от друга связи свидетельствовали бы о меньшей энергии системы. В ущерб этому выигрышу в стабильности молекулы нужно поднять пару разрыхляющих  $2s$ -электронов в более высокоэнергичное гибридное  $sp^3$ -состояние, причем они не дадут какого-либо вклада в процесс возникновения связи (в отличие от  $\text{CH}_4$ , где все четыре  $sp^3$ -орбитали участвуют в связях). Значит, мы можем рассматривать угол в  $107,5^\circ$  между связями в  $\text{NH}_3$  как компромисс между двумя предельными случаями: четырьмя смешанными

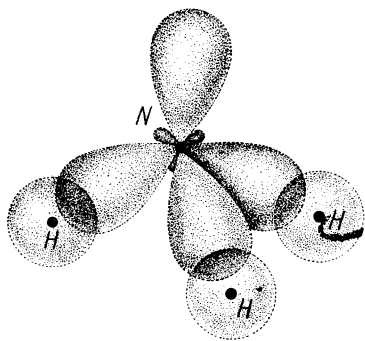


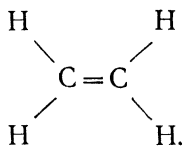
Рис. 13.12. Валентные атомные орбитали молекулы аммиака  $\text{NH}_3$ , изображенные на основании предположения о  $sp^3$ -гибридизации орбиталей N. Одна из  $sp^3$ -орбиталей занята двумя электронами N и не участвует в образовании связей.

только одна разрыхляющая орбиталь. Меньший угол между связями в  $\text{H}_2\text{O}$  подтверждает этот вывод.

### § 13.7. УГЛЕРОДО-УГЛЕРОДНЫЕ СВЯЗИ

В атомах углерода кроме  $sp^3$  могут встретиться два других типа гибридных орбиталей. При  $sp^2$ -гибридизации один валентный электрон находится в чистой  $p$ -орбитали, а другие три — в гибридных  $1/3 s$ - и  $2/3 p$ -орбиталях. При  $sp$ -гибридизации два валентных электрона остаются в чистых  $p$ -орбиталях, а другие два — в гибридных орбиталях типа  $1/2 s$  и  $1/2 p$ .

Этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) служит примером молекулы с  $sp^2$ -гибридизацией, в которой два атома углерода объединены двумя связями. На рис. 13.13 показана схема поверхности, ограничивающей три гибридные  $sp^2$ -орбитали, углы между которыми в плоскости рисунка составляют  $120^\circ$ , и чистую  $p_z$ -орбиталь в каждом атоме водорода. Две  $sp^2$ -орбитали каждого атома C перекрываются с  $s$ -орбиталями атомов H, формируя связывающие  $\sigma$ -орбитали, а третья  $sp^2$ -орбиталь каждого атома C образует связывающую  $\sigma$ -орбиталь с такой же орбиталью другого атома C.  $p_x$ -Орбитали атомов C формируют друг с другом  $\pi$ -связи так, что одна из связей между атомами углерода есть  $\sigma$ -связь, а другая —  $\pi$ -связь. Общепринятая структурная формула этилена согласно этому имеет вид



Этилен

Примером  $sp$ -гибридизации является ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ , в котором два атома углерода соединены тремя связями. Одна гибридная  $sp$ -орбиталь

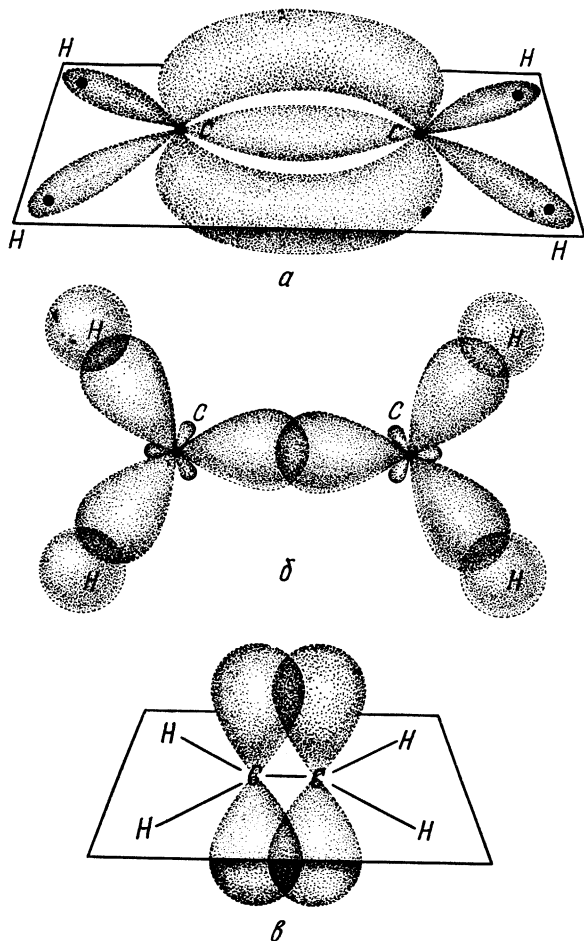


Рис. 13.13. Молекула этилена  $C_2H_4$  (а). Все атомы лежат в плоскости перпендикулярной плоскости рисунка. Вид сверху, показывающий гибридные  $sp^2$ -орбитали, образующие  $\sigma$ -связи между атомами С, а также между каждым атомом С и двумя атомами Н (б). Вид сбоку, показывающий чистые  $p_x$ -орбитали, образующие  $\pi$ -связь между атомами С (в).

каждого атома С образует  $\sigma$ -связь с атомом Н, а другая участвует в формировании  $\sigma$ -связи с другим атомом углерода. Орбитали  $2p_x$  и  $2p_y$  каждого атома С образуют  $\pi$ -связи, таким образом, одна из трех связей между углеродными атомами является  $\sigma_2$ -связью, а другие —  $\pi_x$ - и  $\pi_y$ -связями (рис. 13.14). Общепринятая структурная формула ацетилена такова:



Ацетилен

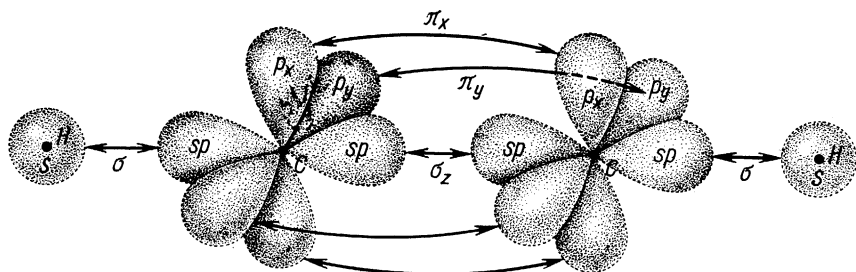
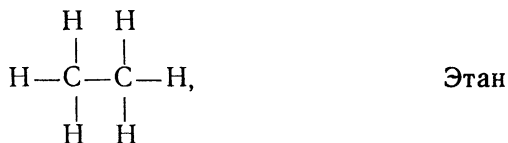
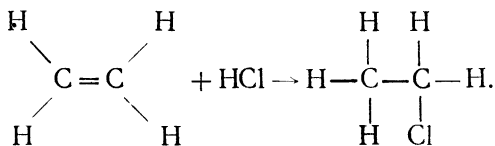


Рис. 13.14. Молекула ацетилена  $C_2H_2$ . Между атомами С имеются три связи: одна  $\sigma$ -связь между гибридными  $sp$ -орбиталями и две  $\pi$ -связи между чистыми  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталями.

Как в этилене, так и в ацетилене электроны  $\pi$ -орбиталей «выставлены напоказ» снаружи молекул. Эти соединения намного более активны химически, чем молекулы, имеющие лишь одиночные  $\sigma$ -связи между атомами углерода, такие, как этан,



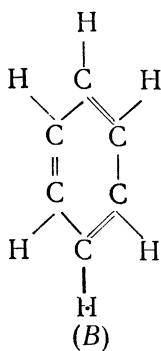
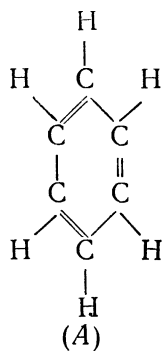
в котором все связи образованы гибридными  $sp^3$ -орбиталями атомов углерода. Соединения углерода с двойными и тройными связями называются *ненасыщенными*, потому что они могут присоединять к своим молекулам другие атомы в таких реакциях, как, например,



В *насыщенных* соединениях (таких, как метан или этан) существуют только одиночные связи.

### § 13.8. БЕНЗОЛЬНОЕ КОЛЬЦО

Бензол  $C_6H_6$  является исключительно интересным углеводородом, потому что его шесть атомов углерода размещены внутри плоского шестиугольного кольца. Если рассуждать с позиций представления о валентных связях, то между атомами С в бензоле должны существовать три одиночные и три двойные связи и, таким образом, его строение можно описать следующими двумя способами:



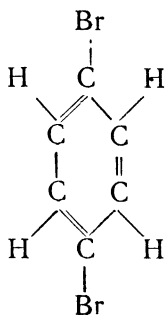
Бензол

Против этой простой картины валентных связей в бензоле имеется много серьезных возражений, из которых мы упомянем три. Первое заключается в том, что двойные связи не очень стабильны, поэтому бензол, подобно этилену, должен легко образовывать более сложные соединения. На самом же деле бензол в отличие от этого образует замещенные соединения, в которых один или несколько атомов Н замещаются другими атомами или группами атомов, причем кольцевая структура остается в целости. Другими словами, бензольное кольцо оказывается прочнее, чем это следует из простой структурной формулы. Это подтверждается также тем, что теплота образования  $C_6H_6$  равна 40 ккал/моль (1,7 эв/молекула), т. е. больше, чем следовало бы ожидать, если бы действительно в каждой молекуле было шесть С—Н-, три С—С- и три С = С-связей. (Теплота образования молекулы есть энергия, выделяющаяся при образовании молекулы из отдельных атомов.)

Второе возражение возникает из-за того, что С—С-связи имеют в среднем длину 1,54 Å, а С = С-связи — 1,35 Å. Более короткая длина связи С = С согласуется с представлением об участии в создании двойной связи четырех электронов, а не двух, как в случае С—С. Однако молекулы бензола имеют правильную шестиугольную форму, причем длины всех связей одинаковы и все углы между связями равны 120°.

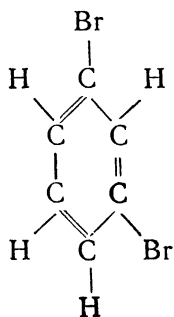
Наконец, если  $C_6H_6$  существует с чередующимися связями вида С—С и С = С, то такие соединения, как дибромбензол  $C_6H_4Br_2$ , должны встречаться в следующих четырех формах:

1. Атомы Br связаны с противоположащими атомами С:



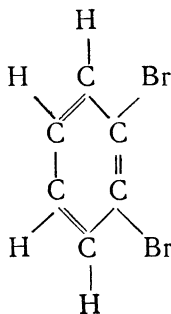
Парадибромбензол

2. Атомы Br связаны с атомами C, расположенными через один атом:



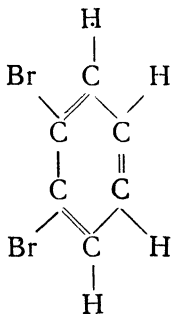
Метадибромбензол

3. Атомы Br связаны с соседними атомами C, соединенными двойной связью:



Ортодибромбензол

4. Атомы Br связаны с соседними атомами C, соединенными одиначной связью:



Ортодибромбензол

В действительности, однако, обнаружены только три разновидности  $C_6H_4Br_2$ : существует не два, а только один сорт молекул ортодибромбензола. Значит в природе нет различия между двойными и одиначными связями, использованными нами для описания молекулы бензола.

Для разрешения этих серьезных противоречий каждая молекула бензола рассматривается в приближении валентной связи как бы не-



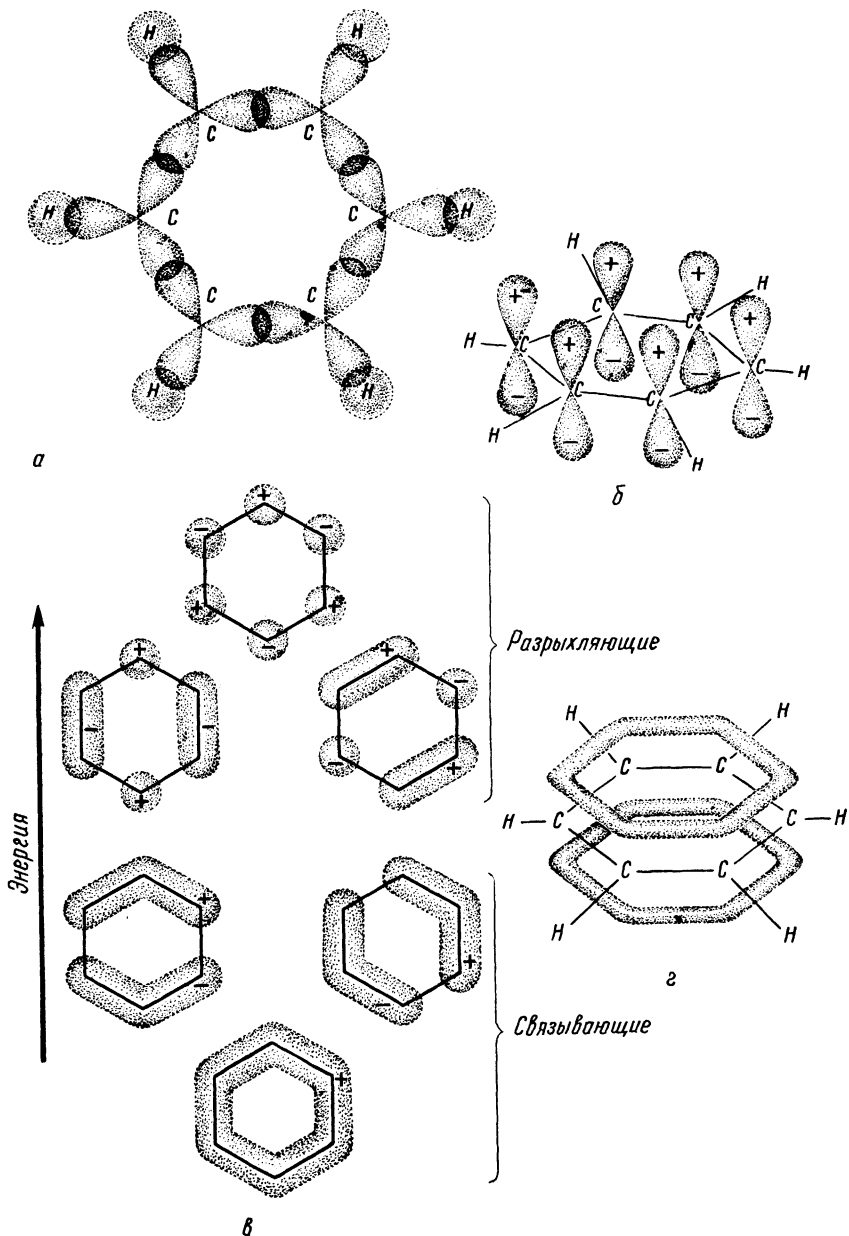


Рис. 13.15. Молекула бензола  $C_6H_6$ . Перекрытие гибридных  $sp^2$ -орбиталей атомов С между собой и  $s$ -орбиталями атомов Н ведет к образованию  $\sigma$ -связей (а). Каждый атом С имеет чистую  $p_z$ -орбиталь, занятую одним электроном (б). Шесть возможных молекулярных  $\pi$ -орбиталей бензола (в). Три связывающие орбитали составляют непрерывное распределение электронной вероятности вокруг молекулы, содержащее шесть делокализованных электронов (z).

прерывно совершающей переходы между двумя возможными состояниями  $A$  и  $B$ . Между соседними атомами  $C$  в среднем  $1\frac{1}{2}$  связи вместо одной или двух. Для формального описания этой ситуации можно было бы сказать, что волновая функция всей системы пропорциональна  $\psi_A + \psi_B$ , где  $\psi_A$  и  $\psi_B$  — волновые функции структур  $A$  и  $B$  валентной связи.

Подробный расчет показывает, что комбинированная волновая функция в самом деле систему из шести атомов  $C$  и шести атомов  $H$  приводит к меньшей энергии, чем  $\psi_A$  или  $\psi_B$  в отдельности. (Это вычисление аналогично проведенному в предыдущей главе расчету для молекулярного иона  $H_2^+$ , показавшему, что система из двух протонов и электрона имеет наименьшую энергию, когда электрон описывается волновой функцией, являющейся суперпозицией волновых функций двух возможных различных, но эквивалентных состояний.) Таким образом, молекула бензола в известном смысле является *резонансным гибридом* двух конфигураций  $A$  и  $B$ .

Более близкое к физической реальности и, как подсказывает интуиция, более осмысленное представление о природе молекулы бензола дает рассмотрение ее молекулярных орбиталей. Поскольку углы между углерод-углеродными связями равны  $120^\circ$ , мы делаем вывод, что основа строения молекулы обусловлена связями, формируемыми гибридными  $sp^2$ -орбиталями. Из трех  $sp^2$ -орбиталей на атом  $C$  одна образует связывающую  $\sigma$ -орбиталь с орбиталью  $1s$  атома  $H$ , а две другие формируют связывающие  $\sigma$ -орбитали с соответствующими  $sp^2$ -орбиталями атомов  $C$ , расположенных с обеих сторон (рис. 13.15). При этом на каждый атом  $C$  остается по одной  $2p_z$ -орбитали, лепестки которых расположены выше и ниже плоскости кольца. Все шесть  $2p_z$ -орбиталей в молекуле можно скомбинировать шестью возможными способами и получить три связывающие и три разрыхляющие  $\pi$ -орбитали. В реальной молекуле бензола связывающие  $\pi$ -орбитали, имеющие наименьшие энергии, заняты соответствующими электронами. Результатом является непрерывное распределение плотности электронов выше и ниже плоскости кольца, шесть электронов которого оказываются принадлежащими молекуле как единому целому, а не какой-либо выделенной паре атомов. Эти электроны называются *делокализованными*.

С шестью делокализованными электронами в связывающих  $\pi$ -орбиталях и двенадцатью электронами в  $\sigma$ -связях между атомами углерода каждая углерод-углеродная связь состоит из  $1\frac{1}{2}$  связей (одной  $\sigma$ -связи и  $\frac{1}{2}$   $\pi$ -связи). Подтверждением этого является тот факт, что длина каждой  $C - C$ -связи в молекуле бензола оказалась равной  $1,40 \text{ \AA}$ , т. е. величине, промежуточной между  $1,54 \text{ \AA}$  — средней длиной  $C - C$ -связи — и  $1,35 \text{ \AA}$  — средней длиной  $C - C$ -связи. С точки зрения модели валентной связи сверхстабильность молекулы бензола объясняется тем, что система совершает непрерывные переходы между двумя различными состояниями с одинаковой энергией. В модели молекулярных орбиталей эта сверхстабильность обусловлена делокализацией шести  $2p_z$ -электронов.

## Задачи

1. В чем различие между сродством к электронам и электроотрицательностью? Связаны ли они как-либо между собой?

2. Электрический дипольный момент молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  равен  $6,13 \cdot 10^{-30}$  к·м. Найти дипольный момент каждой O—H-связи.

3. Внешнюю электронную конфигурацию молекулы CO можно представить формулой  $\sigma_x^2 \sigma_y^2 \pi_x^4 \pi_y^4 \sigma_z^2$ , а молекулярного иона  $\text{CO}^+$  — формулой  $\sigma_x^2 \sigma_y^2 \pi_x^4 \pi_y^4 \sigma_z^2$ . Сколько связей имеется в каждом случае и какова их природа? Не связана ли одна из молекул CO или  $\text{CO}^+$  сильнее, чем другая?

4. Внешнюю электронную конфигурацию молекулы NO можно представить формулой  $\sigma_x^2 \sigma_y^2 \pi_x^4 \pi_y^4 \sigma_z^2$ , а молекулярного иона  $\text{NO}^+$  — формулой  $\sigma_x^2 \sigma_y^2 \pi_x^4 \pi_y^4 \sigma_z^2$ . Сколько связей имеется в каждом случае и какова их природа? Не связана ли одна из молекул NO или  $\text{NO}^+$  сильнее, чем другая?

5. Напишите выражения для внешних электронных конфигураций  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}_2^+$  и  $\text{F}_2^-$  и определите в каждом случае число получающихся связей. Какие из конфигураций имеют наивысшую и наименьшую энергии связи?

6. Хотя молекула  $\text{He}_2$  нестабильна и не встречается в природе, молекулярный ион  $\text{He}_2^+$  стабилен и имеет примерно одинаковую с  $\text{H}_2^+$  энергию связи. Объясните этот факт с позиций молекулярно-орбитального подхода.

# Глава 14

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Энергетические состояния молекул возникают в связи с вращением молекулы как целого и колебаниями образующих молекулы атомов по отношению друг к другу, а также вследствие изменений в их электронных конфигурациях. Вращательные состояния разделены весьма малыми энергетическими промежутками (типичное значение  $10^{-3}$  эв), и спектры, соответствующие переходам между этими состояниями, лежат в микроволновой области, где длины волн составляют 0,1 мм — 1 см. Колебательные состояния разделены большими энергетическими интервалами (типичная величина 0,1 эв), и колебательные спектры относятся к инфракрасной области, а соответствующие линии имеют длины волн от 10 000 Å до 0,1 мм. У электронных состояний молекул энергии выше и типичные интервалы между энергетическими уровнями валентных электронов составляют несколько электронвольт, а спектры лежат в видимой и ультрафиолетовой областях. Из этих спектров можно получить подробное представление о конкретной молекуле, включая длины связей, силовые константы и углы между связями.

### § 14.1. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ: ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим сначала вращательные уровни энергии двухатомной молекулы. Изобразим такую молекулу состоящей из атомов с массами  $m_1$  и  $m_2$  на расстоянии  $R$  друг от друга, как показано на рис. 14.1. Момент инерции такой молекулы относительно оси, проходящей через ее центр масс перпендикулярно линии, соединяющей атомы, равен

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2, \quad (14.1)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — расстояния соответственно до атомов 1 и 2 от центра масс. Так как

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (14.2)$$

по определению, то выражение для момента инерции можно записать в виде

$$I = [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)] (r_1 + r_2)^2 = m' R^2, \quad (14.3)$$

где

$$m' = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (14.4)$$

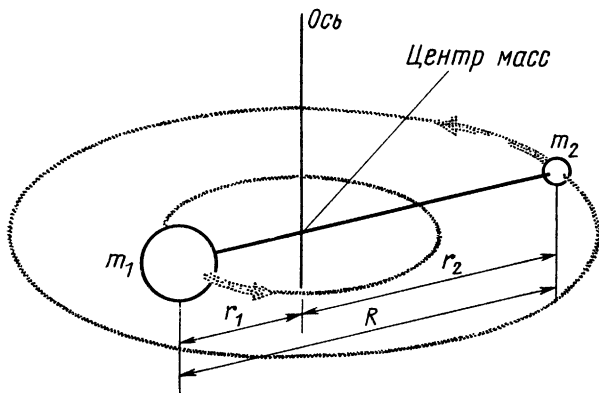


Рис. 14.1. Двухатомная молекула может вращаться вокруг своего центра масс.

есть *приведенная масса* молекулы в соответствии с изложенным в § 6.7. Из уравнения (14.3) следует, что вращение двухатомной молекулы равноценно вращению одиночной частицы с массой  $m'$  относительно оси, находящейся на расстоянии  $R$  от нее.

Момент количества движения  $L$  молекулы равен

$$L = I\omega, \quad (14.5)$$

где  $\omega$  — угловая скорость вращения. Момент количества движения, как мы знаем, по своей природе всегда квантован. Введя для *вращательного квантового числа* обозначение  $J$ , имеем:

$$L = \sqrt{J(J+1)\hbar^2}, \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (14.6)$$

Энергия вращающейся молекулы равна  $I\omega^2/2$  и поэтому для ее *вращательных уровней энергии* устаиваются значения:

$$E_J = I\omega^2/2 = L^2/2I = J(J+1)\hbar^2/2I. \quad (14.7)$$

Определим, какого порядка энергии и угловые скорости связаны с молекулярным вращением. Молекула окиси углерода CO имеет длину связи  $R = 1,13 \text{ \AA}$ , а массы атомов  $^{12}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}$  равны соответственно  $1,99 \cdot 10^{-26}$  и  $2,66 \cdot 10^{-26}$  кг. Приведенная масса  $m'$  молекулы CO равна, таким образом,

$$m' = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = [(1,99 \cdot 2,66) / (1,99 + 2,66)] \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ кг},$$

$$\text{и ее момент инерции есть } I = m' R^2 = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \times (1,13 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 = \\ = 1,46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Самый низкий ротационный уровень энергии соответствует  $J = 1$  для этого уровня CO  $E_{J=1} = J(J+1)\hbar^2/2I = \hbar^2/2I = \\ = (1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек})^2 / 1,46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 = 7,61 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ эв}.$

Это небольшое количество энергии, и при комнатной температуре, когда  $kT \approx 2,6 \cdot 10^{-2}$  эв, почти все молекулы в образце CO находятся в возбужденных вращательных состояниях (см. § 15.6). Угловая скорость молекулы CO равна в случае  $J = 1$ :  $\omega = \sqrt{2E/I} = \sqrt{(2 \cdot 7,61 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}) / (1,46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2)} = 3,23 \cdot 10^{11} \text{ рад/сек}$ .

Преыдушие выкладки основаны на предположении, что молекула жесткая и не «растягивается» при больших угловых скоростях. Поскольку молекулярные связи в действительности упруги, в некоторой степени появляется центробежное искажение молекулы. Например, длина связи в молекуле HF равна  $0,929 \text{ \AA}$  в состоянии с  $J = 1$ , в то время как в состоянии с  $J = 5$  она увеличивается до  $0,941 \text{ \AA}$ , а для состояния с  $J = 10$  она равна  $0,969 \text{ \AA}$ . Чтобы определить влияние удлинения связи на вращательные уровни энергии, рассмотрим двухатомную молекулу, связь между атомами которой подчиняется закону Гука. Если коэффициент жесткости есть  $k$ , то возвращающая сила, появляющаяся при растяжении связи от ее нормальной длины  $R_0$  до  $R$ , следовательно, равна  $k(R - R_0)$ . Эта возвращающая сила проявляет себя как центробежная сила, действующая на атомы при их вращении. Центробежная сила, приложенная к частице с массой  $m'$ , движущейся по кругу радиусом  $R$  с угловой скоростью  $\omega$ , равна  $m'\omega^2 R$  и, таким образом,

$$\left. \begin{aligned} k(R - R_0) &= m'\omega^2 R; \\ R &= kR_0 / (k - m'\omega^2). \end{aligned} \right\} \quad (14.8)$$

Полная энергия вращающейся молекулы состоит из ее кинетической энергии  $I\omega^2/2$  и упругой потенциальной энергии растянутой связи, равной  $k(R - R_0)^2/2$ . Значит,  $E = I\omega^2/2 + k(R - R_0)^2/2 = I\omega^2/2 + m'\omega^4 R^2/2k = I\omega^2/2 + (I\omega^2)^2/2kR^2 = L^2/I + L^4/2I^2R^2k$ , где  $L$  — величина момента количества движения молекулы. Так как  $L$  может иметь только значения  $\sqrt{J(J+1)\hbar}$ , то вращательные уровни энергии выражаются формулой

$$E_J = J(J+1)\hbar^2/2I + J^2(J+1)^2\hbar^4/2I^2R^2k. \quad (14.9)$$

В этом уравнении и момент инерции  $I$ , и длина связи  $R$  относятся к вращающейся молекуле, поэтому эти величины различны для разных значений  $J$ . Вместо этой формулы хотелось бы выразить  $E_J$  через приведенную массу  $m'$  и равновесную длину связи  $R_0$ . С помощью уравнения (14.8) и того факта, что  $I\omega = m'R^2\omega = \sqrt{J(J+1)\hbar}$ , находим, что

$$E_J \approx J(J+1)\hbar^2/2m'R_0^2 - J^2(J+1)^2\hbar^4/2m'^2R_0^6k. \quad (14.10)$$

Сравнение с уравнением (14.7) показывает, что вращательные уровни энергии нежесткой молекулы лежат ниже соответствующих уровней жесткой молекулы, причем различие возрастает с увеличением

$J$  (рис. 14.2). Чем больше коэффициент жесткости  $k$ , тем ближе к жесткой оказывается связь и тем меньше деформируется молекула при вращении, что согласуется с зависимостью второго члена уравнения (14.10) от  $1/k$ .

До сих пор мы рассматривали только вращение относительно оси, перпендикулярной оси симметрии двухатомной молекулы, как вращение (оно изображено на рис. 14.1), когда оба конца молекулы движутся в одной и той же плоскости. Что можно сказать о вращении вокруг самой оси симметрии? Причина, по которой им можно пренебречь, заключается в том, что масса атома почти полностью сосредоточена в его ядре, радиус которого составляет лишь  $\sim 10^{-4}$  радиуса самого атома. Главный вклад в момент инерции двухатомной молекулы относительно ее оси симметрии

вносят, следовательно, ее электроны, концентрирующиеся в области, радиус которой относительно оси вращения равен, грубо говоря, половине длины связи  $R$ , а общая масса электронов составляет лишь около  $1/4000$  всей массы молекулы. Так как значения разрешенных вращательных уровней энергии пропорциональны  $1/I$ , то вращение вокруг оси симметрии должно быть связано с энергиями, примерно в  $10^4$  превосходящими величины  $E_J$  для вращения, при котором концы молекулы движутся в общей плоскости. Значит, любое вращение двухатомной молекулы вокруг оси симметрии соответствует энергиям по крайней мере в несколько электронвольт.

Поскольку энергии связи молекул величины того же порядка, молекула легко бы распадалась в любой обстановке, где такое вращение могло быть возбуждено. В  $\text{CO}$ , например, момент инерции ядер относительно оси симметрии молекулы равен приблизительно  $1,6 \cdot 10^{-55} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ , в то время как та же величина для электронов составляет по грубой оценке  $1,4 \cdot 10^{-50} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ , т. е. в  $10^5$  раз больше.

Момент инерции молекулы относительно перпендикулярной оси равен, как мы обнаружили ранее,  $1,46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ . Это означает, что энергия самого низкого вращательного состояния молекулы  $\text{CO}$  относительно ее оси симметрии составляет  $\sim 5 \text{ эв}$ . Чтобы  $kT = 5 \text{ эв}$ , необходима температура  $58\,000^\circ \text{ К}$ . Энергия связи  $\text{CO}$  равна  $11 \text{ эв}$  (см. табл. 13.4). Эта необычно большая величина оказалась такой из-за наличия трех связей (одна  $\sigma$  и две  $\pi$ ) между атомами. В динамически аналогичной молекуле  $\text{NO}$  она равна лишь  $7 \text{ эв}$ .

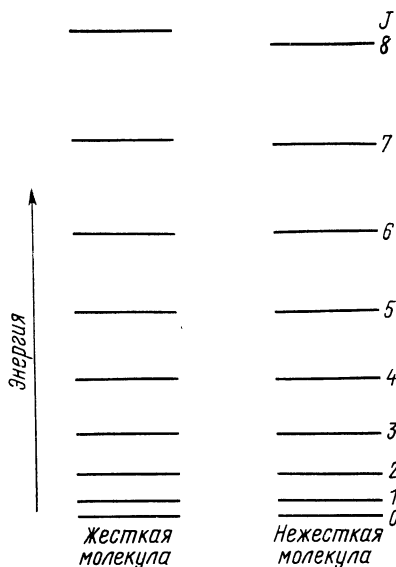


Рис. 14.2. Вращательные уровни энергии жесткой и нежесткой двухатомных молекул.

## § 14.2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ: МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Большая часть сказанного в предыдущем параграфе справедлива и для многоатомных молекул, таких, как оксисульфид углерода  $\text{OCS}$  и хлорацетилен  $\text{HC} \equiv \text{CCl}$ , атомы которых расположены вдоль прямой линии. Главное различие состоит в том, что моменты инерции линейных многоатомных молекул могут быть значительно больше соответствующих моментов двухатомных молекул, что ведет к более тесному расположению энергетических уровней. Момент инерции  $\text{OCS}$ , например, в 9,48 раза больше, чем момент инерции  $\text{CO}$ , и в результате наименьшая энергия вращательного состояния  $\text{OCS}$  равна  $0,53 \cdot 10^{-4}$  эв (сравните с  $5,07 \cdot 10^{-4}$  эв для  $\text{CO}$ ).

Большинство многоатомных молекул, однако, нелинейны, и их вращения могут быть очень сложными. Как и в классической физике, удобно выделить три взаимно перпендикулярные *главные оси* многоатомной молекулы и разложить все ее вращательные движения на вращения вокруг этих осей. Обозначим эти оси  $A$ ,  $B$  и  $C$ , тогда полная энергия вращения многоатомной молекулы (предполагается, что она жесткая) будет равна:

$$E = (L_A^2/2I_A) + (L_B^2/2I_B) + (L_C^2/2I_C), \quad (14.11)$$

а полный момент количества движения  $L$  такой молекулы:  $L = L_A + L_B + L_C$ .

Так как три составляющих момента количества движения взаимно перпендикулярны, численная величина  $L$  есть  $\sqrt{L_A^2 + L_B^2 + L_C^2}$ . Введя квантовые условия для  $L$ , получим:

$$L = \sqrt{L_A^2 + L_B^2 + L_C^2} = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (14.12)$$

В самом общем случае все три момента инерции  $I_A$ ,  $I_B$  и  $I_C$  различны, и своим динамическим поведением молекула напоминает асимметричный волчок. Прежде чем рассматривать такие молекулы, исследуем более простые, сходные с симметричным волчком, у которых два момента инерции одинаковы. Если  $A$  — ось симметрии, то у молекулы, являющейся симметричным волчком,  $I_B = I_C$  и ее энергия вращения равна

$$E = (L_A^2/2I_A) + (L_B^2/2I_B) + (L_C^2/2I_B). \quad (14.13)$$

Ось симметрии такой молекулы образует единственное выделенное направление и составляющая момента количества движения вдоль этого направления  $L_A$  ограничена значениями

$$L_A = K\hbar, \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J. \quad (14.14)$$

Ось  $A$  играет в этом случае такую же роль, как и ось  $z$  в атоме, поэтому  $K$  соответствует атомному магнитному квантовому числу. Положительные и отрицательные значения  $K$  относятся к двум раз-



личным возможным направлениям вращения. Максимальное значение  $|L_A|$  меньше  $L$  согласно принципу неопределенности, поскольку, если  $|L_A| = L$ , направление  $\mathbf{L}$  должно быть определено с бесконечной точностью

Так как нам известно, что

$$L_A^2 = K^2 \hbar^2 \quad (14.15)$$

и

$$L_A^2 + L_B^2 + L_C^2 = J(J+1)\hbar^2, \quad (14.16)$$

то, следовательно,

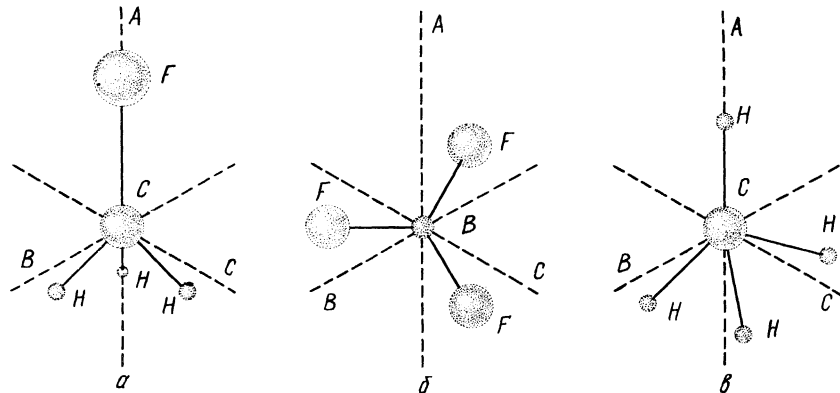
$$L_B^2 + L_C^2 = J(J+1)\hbar^2 - K^2\hbar^2. \quad (14.17)$$

Значит, выражение для энергии вращения молекулы — симметричного волчка — можно записать так:

$$E_{J,K} = K^2 \hbar^2 / 2I_A + J(J+1)\hbar^2 / 2I_B - K^2 \hbar^2 / 2I_B = J(J+1)\hbar^2 / 2I_B + K^2 (\hbar^2 / 2I_A - \hbar^2 / 2I_B). \quad (14.18)$$

Симметричные волчки бывают трех родов: вытянутые ( $I_B > I_A$ ), сферические ( $I_B = I_A$ ) и сплюснутые ( $I_B < I_A$ ). Например, мяч для игры в регби является вытянутым сфероидом, а тыква — сплюснутым. На рис. 14.3 показаны примеры молекул, подобных каждому из этих волчков. Из уравнения (14.18) видно, что для вытянутой молекулы коэффициент при  $K^2$  положителен, и чем он больше при данном  $J$ , тем больше энергия вращения. Для сплюснутой молекулы справедливо обратное, т. е. коэффициент при  $K^2$  отрицателен и с его увеличением при данном  $J$  вращательная энергия уменьшается. Подобная сферическому волчку молекула (например, молекула метана) ведет себя при враще-

Рис. 14.3. Примеры строения молекул, подобных симметричному волчку ( $I_B = I_C$ ): а — вытянутая,  $I_A < I_B$  (метилфторид  $\text{CH}_3\text{F}$ ); б — сплюснутая,  $I_A > I_B$  (бортрифторид  $\text{BF}_3$ ); в — сферическая  $I_A = I_B$  (метан  $\text{CH}_4$ ).



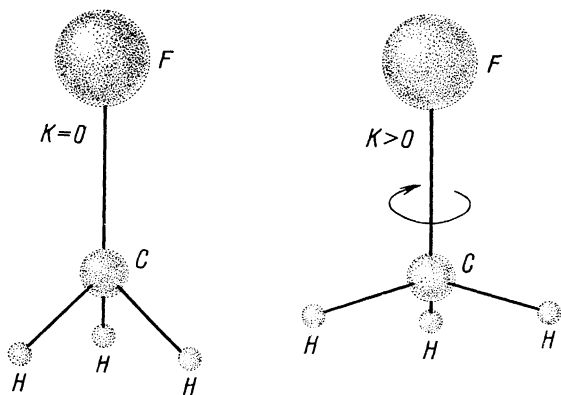


Рис. 14.4. Центробежное искажение формы вращающейся молекулы.

нии как линейная молекула и ее энергия вращения  $E$  зависит только от  $J$ .

Вращающиеся многоатомные молекулы испытывают центробежные искажения, что, как и в случае двухатомных молекул, приводит к небольшому понижению энергетических уровней. Поправка к уравнению (14.13) содержит член, пропорциональный  $J^2(J+1)^2$ , как и уравнение (14.10) для двухатомных молекул, но кроме него теперь появляются члены, пропорциональные  $J(J+1)K^2$  и  $K^4$ . Рис. 14.4 иллюстрирует эффект, связанный с вращением вокруг оси  $A$  молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$ , подобной симметричному волчку. Видно, что кроме  $I_A$  меняется и  $I_B$ , что, как мы узнаем позднее, имеет важное значение для спектроскопических свойств.

В молекуле, подобной асимметричному волчку, нет выделенного направления и, следовательно, ни одна из компонент  $L_A$ ,  $L_B$  и  $L_C$  не квантуется. При решении уравнения Шредингера для такой молекулы появляется  $2J+1$  различных собственных функций и собственных значений для каждого  $J$ . Для молекул, являющихся асимметричными волчками, не существует общей формулы, такой, как уравнение (14.7) для линейных молекул или уравнение (14.18) для молекул, подобных симметричному волчку, и каждую молекулу следует анализировать отдельно. В действительности энергетические уровни молекулы-асимметричного волчка лежат между соответствующими уровнями допускающих сравнение вытянутых и сплюснутых молекул, и разумную картину уровней асимметричного волчка можно получить путем подходящей интерполяции.

### § 14.3. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Вращательные спектры возникают благодаря наличию переходов между вращательными энергетическими уровнями. Лишь молекулы, обладающие дипольными электрическими моментами, могут поглощать

или испускать фотоны в таких переходах. А это означает, что неполярные двухатомные молекулы, такие, как  $\text{H}_2$ , симметричные линейные молекулы, подобные  $\text{CO}_2$  ( $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ ), и подобные сферическому волчку многоатомные молекулы типа  $\text{CH}_4$  не дают вращательных спектров. (Переходы между вращательными уровнями молекул, аналогичных  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , могут происходить, однако, при соударениях.) К тому же даже в молекулах с постоянными дипольными моментами не все переходы между вращательными уровнями связаны с излучением. Как и в случае атомных спектров (см. § 11.2), условия, при которых становится возможным радиационный переход между вращательными уровнями, определяются следующими *правилами отбора*:

$$\Delta J = \pm 1; \quad \Delta K = 0. \quad (14.19)$$

Причины возникновения правила отбора  $\Delta J = \pm 1$  те же, что правила отбора  $\Delta l = \pm 1$  для переходов в атоме водорода, объясняемого тем, что угловые части  $\Theta\Phi$  волновых функций водорода являются просто волновыми функциями момента количества движения. Правило отбора  $\Delta K = 0$  возникает вследствие того, что квантовое число  $K$  относится к вращениям вокруг оси симметрии молекулы-симметричного волчка, а по определению у таких молекул нет дипольного момента относительно этой оси.

На практике вращательные спектры всегда получают в опытах по поглощению. Каждый обнаруженный переход соответствует изменению некоторого начального состояния с квантовым числом  $J$  до следующего более высокого состояния с квантовым числом  $J + 1$ . В случае жесткой молекулы частота поглощаемого фотона равна

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = \Delta E/h = (E_{J+1} - E_J)/h = \hbar(J + 1)/2\pi I_B, \quad (14.20)$$

где  $I_B$  — момент инерции для таких вращений, когда противоположные концы молекулы движутся в одной плоскости.

Спектр жесткой молекулы состоит, таким образом, из разделенных равными промежутками линий, как показано на рис. 14.5. Можно измерить частоту каждой линии и по последовательности линий установить, каким переходам они соответствуют. Из этих данных легко определить момент инерции молекулы. (Для определения  $I_B$  можно также использовать любые две последовательные линии, если применяемый спектрометр не регистрирует наиболее низкочастотные линии определенной спектральной последовательности.) В молекуле  $\text{CO}$ , например, линия поглощения  $J = 0 \rightarrow J = 1$  появляется при частоте  $1,153 \cdot 10^{11}$  *гц*. Значит,  $I_{\text{CO}} = \hbar(J + 1)/2\pi\nu = (1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}) / (2\pi \cdot 1,153 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}) = 1,46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ . Поскольку приведенная масса молекулы  $\text{CO}$  равна  $1,14 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ , длина связи  $R_{\text{CO}}$  есть  $\sqrt{I/m'} = 1,13 \text{ \AA}$ . Это и есть способ, которым определялась приводившаяся выше длина связи в молекуле  $\text{CO}$ .

Спектр нежесткой линейной молекулы такой же, как и спектр жесткой, за исключением того, что промежутки между линиями с ростом  $J$  уменьшаются, поскольку энергетические уровни нежесткой молекулы смещаются в сторону меньших энергий (см. рис. 14.2). Из вто-

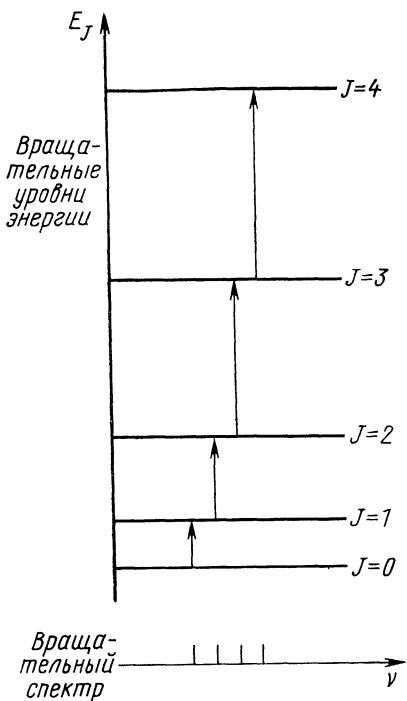


Рис. 14.5. Энергетические уровни и вращательный спектр молекулы.

Особый интерес представляет влияние на спектр подобной симметричному волчку молекулы центробежное искажение ее формы. В этом случае возникает зависимость как от  $J$ , так и от  $K$ , даже несмотря на то, что правила отбора требуют, чтобы  $\Delta K = 0$ , и, следовательно, запрещают радиационные изменения энергии вращения относительно оси  $A$ . Причина становится ясной из рис. 14.4. Форма молекулы искажается вследствие вращения вокруг оси  $A$  и соответственно с этим с изменением  $K$  меняются  $I_B$  и  $I_A$ . В предыдущем параграфе было замечено, что формула для энергетических уровней нежесткой молекулы, подобной симметричному волчку, содержит члены, пропорциональные  $J(J+1)K^2$  и  $K^4$ . Поскольку  $\Delta K = 0$ , последний член не приводит к спектроскопическим следствиям, в то время как первый из этих членов означает, что частота определенной спектральной линии, как и в случае нежесткой линейной молекулы, зависит как от  $(J+1)K^2$ , так и от  $J+1$  и  $(J+1)^3$ . Так как  $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ , то  $K^2$  может иметь  $J+1$  различных значений, и каждая спектральная линия, относящаяся к переходу с уровня с данным  $J$ , расщепляется, таким образом, на  $J+1$  компонентов. Влияние центробежного искажения на вращательный спектр молекулы-симметричного волчка показано на рис. 14.6. Расщепление имеет важное значение. Во-первых, оно служит критерием, позволяющим установить, является ли молекула линейной

рого члена уравнения (14.10) находим, что сдвиги спектральных линий пропорциональны  $(J+1)^3$  и, следовательно, становятся все более важными при больших значениях  $J$ . Здесь стоит напомнить, что в связи с малой величиной смещения вращательных уровней энергии по сравнению с  $kT$  с большой вероятностью встречаются уровни с высокими значениями  $J$ , приводящие к возникновению линий поглощения. При комнатной температуре молекул  $\text{CO}$  с  $J = 7$  больше, чем с какими-либо другими значениями этой величины, и значение  $J = 20$  не является необычным. У молекул с большими моментами инерции встречаются еще более высокие значения  $J$ . Так, наиболее вероятное значение  $J$  у молекулы  $\text{NO}_2$  при комнатной температуре 15, а с  $J = 40$  больше молекул, чем с  $J = 0$ . С другой стороны, в атомных спектрах  $h\nu > kT$  и в спектрах поглощения, полученных при комнатной температуре, встречаются только линии, соответствующие переходам из основного состояния.

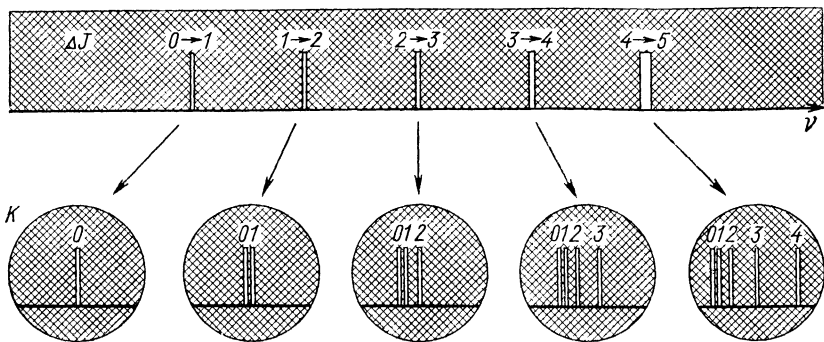


Рис. 14.6. Вращательный спектр молекулы, подобной симметричному волчку.

или она по своему характеру подобна симметричному волчку. Во-вторых, по кратности каждой линии можно установить начальное и конечное значения  $J$  для перехода. В-третьих, небольшие изменения наблюдаемых частот в зависимости от  $K$  и  $J$  позволяют получить дополнительные сведения о структурных параметрах молекулы.

#### § 14.4. ИЗОТОПИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

В многоатомной молекуле число связей больше одной и полученного из ее вращательного спектра момента инерции еще не достаточно, чтобы установить геометрию молекулы. В этих случаях приобретает ценность техника *изотопического замещения*. Примером использования этой методики служит определение длин связей  $C-O$  и  $C-S$  в молекуле оксисульфида углерода  $OCS$ . Процедура сводится к измерению линий поглощения  $O^{16}C^{12}S^{32}$  и  $O^{16}C^{12}S^{34}$  и обработке результатов в предположении, что длины связей  $R_{CO}$  и  $R_{CS}$  одинаковы в обеих молекулах, даже несмотря на то, что изотопы  $S$  обладают различными массами. (Это допущение имеет основания, так как химическое поведение атома определяет его электронная структура, а не масса ядра.) В результате получаются два уравнения с двумя неизвестными  $R_{CO}$  и  $R_{CS}$ . Момент инерции молекулы  $OCS$  для вращений относительно оси, проходящей через центр масс, когда концы молекулы движутся в одной плоскости (рис. 14.7), равен

$$I = m_O r_O^2 + m_C r_C^2 + m_S r_S^2, \quad (14.21)$$

где  $r_O$ ,  $r_C$  и  $r_S$  — расстояния от атомов  $O$ ,  $C$  и  $S$  до центра масс. Выразим эти расстояния через длины связей  $R_{CO}$  и  $R_{CS}$ :

$$r_O = R_{CO} + r_C; \quad (14.22)$$

$$r_S = R_{CS} - r_C. \quad (14.23)$$

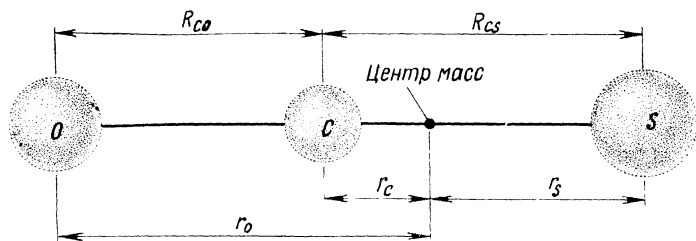


Рис. 14.7. Молекула оксисульфида углерода OCS.

Поскольку положение центра масс определяется условием  $m_O r_O + m_C r_C = m_S r_S$ , с помощью уравнений (14.22) и (14.23) получаем:  $(m_O + m_C + m_S) r_G = m_S R_{CS} - m_O R_{CO}$ ;

$$r_C = (m_S R_{CS} - m_O R_{CO}) / (m_O + m_C + m_S) = (m_S R_{CS} - m_O R_{CO}) / M, \quad (14.24)$$

где  $M = m_O + m_C + m_S$  — общая масса молекулы. Подставим уравнения (14.22) — (14.24) в выражение (14.21):

$$I = m_O R_{CO}^2 + m_S R_{CS}^2 - (m_O R_{CO} - m_S R_{CS})^2 / M. \quad (14.25)$$

Если считать, что уравнение (14.25) относится к молекуле OCS<sup>32</sup>, то для момента инерции  $I'$  молекулы OCS<sup>34</sup> можно написать

$$I' = m_O R_{CO}^2 + m'_S R_{CS}^2 - (m_O R_{CO} - m'_S R_{CS})^2 / M', \quad (14.26)$$

где  $m'_S$  — масса атома S<sup>34</sup>, а  $M'$  — масса молекулы OCS<sup>34</sup>. Экспериментально обнаружено, что расстояние между вращательными линиями OCS<sup>32</sup> составляет  $1,216 \cdot 10^{10}$  гц, в то время как для молекулы OCS<sup>34</sup> оно равно  $1,187 \cdot 10^{10}$  гц, откуда получается:  $I = 1,380 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>;  $I' = 1,414 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>.

Единственными неизвестными величинами в уравнениях (14.25) и (14.26) являются  $R_{CO}$  и  $R_{CS}$ , и совместное решение уравнений дает:  $R_{CO} = 1,161 \text{ \AA}$ ;  $R_{CS} = 1,559 \text{ \AA}$ .

С помощью изотопического замещения можно изучать и более сложные многоатомные молекулы и получать весьма точные сведения о длинах связей и углах между ними. Например, у молекулы метилфторида CH<sub>3</sub>F (см. рис. 14.3) длины связей оказались следующими:  $R_{CH} = 1,109 \text{ \AA}$ ,  $R_{CF} = 1,385 \text{ \AA}$ , а угол H — C — H = 110°.

#### § 14.5. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ: ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

При достаточном возбуждении молекула может не только вращаться, но и колебаться. Как и раньше, рассмотрение начнем с двухатомной молекулы. На рис. 14.8 показано, как меняется с междядерным расстоянием  $R$  потенциальная энергия молекулы. В окрестности

минимума кривая, соответствующая нормальной конфигурации молекулы, очень близка по форме к параболе. Поэтому в этой области

$$V = V_0 + k(R - R_0)^2/2, \quad (14.27)$$

где  $R_0$  — равновесное расстояние между атомами. Межатомную силу, обуславливающую наличие этой потенциальной энергии, можно найти, дифференцируя  $V$ :

$$F = dV/dR = -k(R - R_0). \quad (14.28)$$

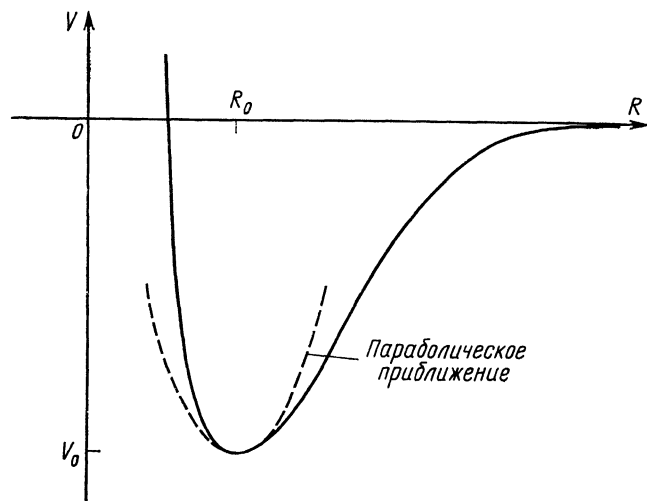
Эта сила подобна возвращающей силе, с которой действует растянутая или сжатая пружина, — силе, определяемой законом Гука. Поэтому возбужденная соответствующим образом молекула может, как и пружина, совершать простые гармонические колебания.

Согласно классической физике частота колебаний тела с массой  $m$ , связанного с пружиной, коэффициент жесткости которой  $k$ , равна

$$\nu_0 = (1/2\pi) \sqrt{k/m}. \quad (14.29)$$

Случай двухатомной молекулы несколько отличен от ситуации, когда два тела с массами  $m_1$  и  $m_2$  соединены пружиной, как показано на рис. 14.9. В отсутствие внешних сил импульс системы остается постоянным и колебания тел не могут, таким образом, повлиять на движение их центра масс. По этой причине  $m_1$  и  $m_2$  колеблются в противоположных направлениях относительно их общего центра масс и одновременно достигают при своем относительном движении предельных положений. Длина пружины в какой-то момент времени равна

Рис. 14.8. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от межатомного расстояния.



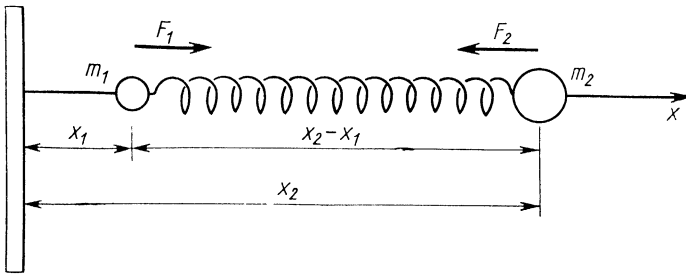


Рис. 14.9. Осциллятор из двух тел.

$x_2 - x_1$ , что должно равняться равновесной длине  $l$  плюс ее деформация  $x$ :

$$l + x = x_2 - x_1; \quad x = x_2 - x_1 - l. \quad (14.30)$$

Деформация  $x$  положительна, когда пружина растянута, и отрицательна, когда она сжата.

Возвращающие силы  $F_1$  и  $F_2$ , с которыми пружина действует на каждое тело, равны по величине и противоположны по направлению:  $F_1 = kx$ ;  $F_2 = -kx$ , где  $k$  — коэффициент жесткости пружины. Из второго закона движения  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  имеем:

$$m_1 a_1 = m_1 d^2 x_1 / dt^2 = kx; \quad (14.31)$$

$$m_2 a_2 = m_2 d^2 x_2 / dt^2 = -kx. \quad (14.32)$$

Умножим первое уравнение на  $m_2$ , второе на  $m_1$  и вычтем первое из второго:  $m_1 m_2 (d^2 x_2 / dt^2) - m_1 m_2 (d^2 x_1 / dt^2) = -m_1 kx - m_2 kx$ ;

$$m_1 m_2 (d^2 x_2 / dt^2 - d^2 x_1 / dt^2) / (m_1 + m_2) = -kx. \quad (14.33)$$

Затем продифференцируем дважды по времени уравнение (14.30), что дает

$$d^2 x / dt^2 = d^2 x_2 / dt^2 - d^2 x_1 / dt^2, \quad (14.34)$$

так как равновесная длина пружины  $l$  есть константа. Уравнение движения системы можно, таким образом, выразить полностью через деформацию пружины  $x$ , подставляя уравнение (14.34) в (14.33):

$$m_1 m_2 / (d^2 x / dt^2) / (m_1 + m_2) = -kx$$

или

$$m' (d^2 x / dt^2) = -kx, \quad (14.35)$$

где

$$m' = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (14.36)$$

снова есть приведенная масса системы.

Уравнение движения для обычного гармонического осциллятора имеет вид  $m(d^2 x / dt^2) = -kx$  и его решение приводит к частоте коле-



баний, выражаемой формулой (14.29). Следовательно, мы приходим к заключению, что частота колебаний осциллятора из двух тел определяется той же формулой, но в которой масса  $m$  заменена приведенной массой  $m'$ :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m'}. \quad (14.37)$$

При квантовомеханическом решении задачи о гармоническом осцилляторе, как это было проделано в гл. 8, оказывается, что энергия осциллятора ограничена величинами

$$E_v = (v + 1/2)h\nu_0, \quad (14.38)$$

где *колебательное квантовое число*  $v$ , может принимать значения  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

Энергия осциллятора в самом низком колебательном состоянии ( $v = 0$ ) имеет конечную величину  $h\nu_0/2$ , а не равна классическому нулевому значению, как указывалось в гл. 8. Этот результат согласуется с принципом неопределенности, так как если бы колеблющаяся частица стала покоящейся, то неопределенность в ее положении составляла бы  $\Delta x = 0$ , и ее импульс должен при этом быть неопределенно большим. Однако частица с  $E = 0$  не может иметь неопределенно большой импульс. Если принять во внимание уравнение (14.37), то *колебательные уровни энергии двухатомной молекулы* выразятся следующей формулой:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \sqrt{\frac{k}{m'}}. \quad (14.39)$$

Вычислим частоту колебаний молекулы СО и интервал между ее колебательными уровнями энергии. Коэффициент жесткости связи в СО равен  $187 \text{ н/м}$  (или  $0,193 \text{ кг/см}$ ) — величине, не являющейся исключением и для обычной пружины, а приведенная масса молекулы СО, как мы выяснили в § 14.1,  $m' = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ . Частота колебаний равна, таким образом,

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{187 \text{ н/м} / 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 2,04 \cdot 10^{13} \text{ гц}.$$

Интервал  $\Delta E$  между колебательными уровнями энергии молекулы СО есть  $\Delta E = E_{v+1} - E_v = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ дж} \cdot \text{сек} \times 2,04 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1} = 8,44 \cdot 10^{-2} \text{ эв}$ , что значительно превышает величины промежутков между вращательными уровнями энергии. Поскольку для колебательных состояний в образце, находящемся при комнатной температуре,  $\Delta E > kT$ , то большинство молекул этого образца находится в состоянии с  $v = 0$ , обладая только энергией нулевых колебаний. Эта ситуация сильно отличается от условий, характерных для вращательных состояний, когда намного меньшие энергии возбуждения проявляются в том, что большинство

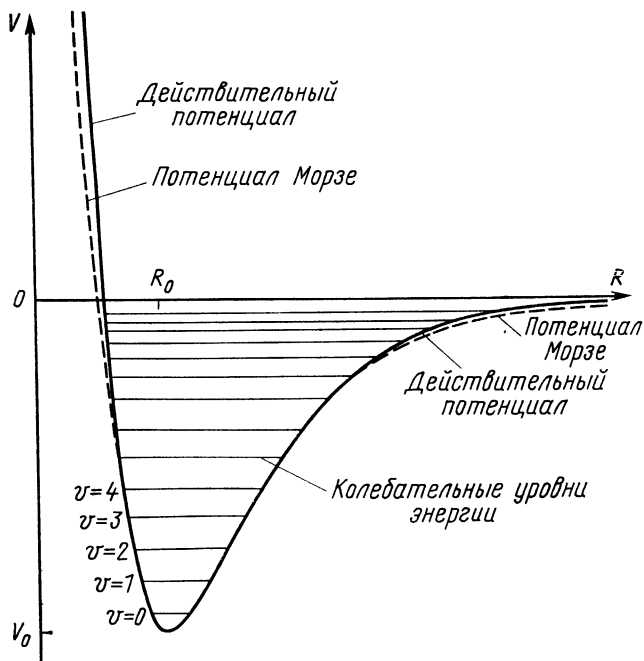
молекул образца при комнатной температуре находится в высоковозбужденных состояниях.

Более высоко расположенные колебательные состояния двухатомной молекулы не следуют уравнению (14.39), поскольку при увеличении энергии параболическое приближение для потенциальной энергии становится все менее и менее справедливым. Более хорошим приближением к реальной кривой молекулярной потенциальной энергии служит потенциал Морзе:

$$V(R) = D \{1 - \exp[-\alpha(R - R_0)]\}^2. \quad (14.40)$$

Здесь  $D$  — энергия диссоциации молекулы, а  $\alpha$  служит мерой ширины потенциальной ямы. На рис. 14.10 реальная потенциальная энергия  $V(R)$  двухатомной молекулы сравнивается с кривой Морзе. Очевидно, что потенциал Морзе является превосходным приближением в области, представляющей интерес, а именно там, где  $V(R) < 0$ . Замечательное свойство потенциала Морзе заключается, однако, не столько в той точности, с которой он копирует  $V(R)$ , — можно предложить другие эмпирические формулы, которые будут в этом отношении столь же хороши, — сколько в том факте, что при использовании потенциала Морзе можно

Рис. 14.10. Потенциал Морзе является превосходным приближением к реальному потенциалу двухатомной молекулы. Поскольку колебания двухатомной молекулы ангармоничны, промежутки между колебательными уровнями энергии не одинаковы.



точно решить уравнение Шредингера для колебательных уровней энергии двухатомной молекулы. В результате получается

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}} - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{\hbar^2 k}{4Dm'}. \quad (14.41)$$

Видно, что промежутки между уровнями убывают с увеличением квантового числа  $v$ . Это следовало бы ожидать от квантовой теории для частицы в потенциальном ящике (см. гл. 8): чем больше ящик (в данном случае чем больше отклонение кривой потенциальной энергии от параболы), тем теснее расположены уровни энергии.

#### § 14.6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ: МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Для того чтобы задать положение в пространстве свободного атома, требуются три независимые координаты. Про такой атом говорят, что он имеет три *степени свободы*. Ансамбль из  $N$  атомов обладает  $3N$  степенями свободы, по три на каждый атом. Когда  $N$  атомов смыкаются в молекулу, у системы все еще остается  $3N$  степеней свободы, но в этих условиях удобнее рассматривать их принадлежащими молекуле в целом, а не делить между отдельными атомами. Поэтому мы можем приписать самой молекуле три поступательные степени свободы, соответствующие трем координатам, необходимым для определения положения ее центра масс. В случае нелинейной молекулы потребуется еще три вращательные степени свободы, связанные с тремя координатами, описывающими ориентацию молекулы в пространстве. Остальные  $3N - 6$  степеней свободы соответствуют изменениям относительных положений атомов внутри молекулы. Они являются внутренними степенями свободы. Поскольку для линейной молекулы вращениями вокруг оси симметрии можно пренебречь, у такой молекулы имеется только две вращательные степени свободы и  $3N - 5$  внутренних степеней свободы.

Каждая внутренняя степень свободы молекулы соответствует определенному виду колебания. Некоторые из этих видов связаны с растяжением и сжатием связей при возвратно-поступательных колебаниях двухатомной молекулы, а остальные относятся к изгибу или деформации молекулы. Двухатомная молекула линейна, причем  $N = 2$ , а поскольку  $3N - 5 = 1$ , имеется только одна внутренняя степень свободы и лишь одна разновидность колебания. Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  не линейна и поэтому имеет  $3N - 6 = 3$  вида колебаний, которые показаны на рис. 14.11. Эти виды, если их перечислять в порядке возрастания частоты колебаний, сводятся к симметричному изгибу, симметричному растяжению и асимметричному растяжению. Каждый вид колебания имеет свой набор уровней энергии, показанный на рисунке.

Молекула  $\text{CO}_2$  линейна и может совершать колебания  $3N - 5$  родов. Два из них являются симметричным и асимметричным растяжениями, как и в случае  $\text{H}_2\text{O}$ , а два других относятся к изгибным видам

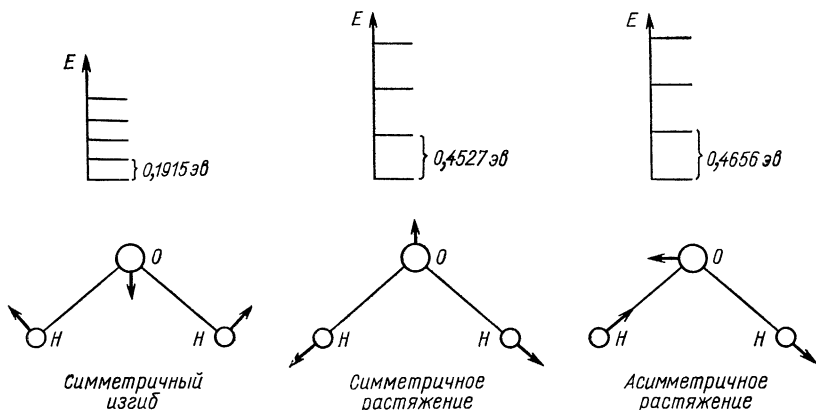


Рис. 14.11. Типы нормальных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и уровни энергии для каждого типа колебаний.

колебаний (рис. 14.12). Два последних вырождены, так как они сводятся к идентичным движениям в перпендикулярных плоскостях, соответствующим одинаковым энергиям.

Типы колебаний, изображенные на рис. 14.11 и 14.12, называются *нормальными видами* колебаний для молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . В определенный момент времени одновременно может возникнуть более одного вида колебаний и тогда атомы будут совершать более сложные движения, представляющие собой результат взаимного наложения нормальных колебаний. Нормальные виды колебаний системы обладают тем свойством, что все частицы, участвующие в этих колебаниях, движутся в одинаковой фазе и с одной и той же частотой. Если силы и моменты сил следуют закону Гука, то вибрации будут иметь характер простых гармонических колебаний. Преимущество описания внутренних движений молекулы или любой другой системы связанных предметов с помощью нормальных видов колебаний заключается в том, что каждый вид колебаний рассматривается независимо от других, а это сильно упрощает анализ.

Молекула, состоящая из многих атомов, может иметь большое число различных нормальных видов колебаний. Некоторые из них вовлекают молекулу целиком, а другие оказываются связанными лишь с группами атомов, колебания которых происходят более или менее независимо от остальных частей молекулы. Например, группа  $\text{OH}$  обладает характерной частотой колебаний  $1,1 \cdot 10^{14}$  гц, а группа  $\text{NH}_2$  — частотой  $1,0 \cdot 10^{14}$  гц. Характерная частота колебаний группы углерод-углерод зависит от числа связей между атомами С: группа

$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{—C—C—} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ 
 колеблется с частотой около  $3,3 \cdot 10^{13}$  гц, группа

$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{—C=C—} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ 
 имеет частоту колебаний примерно  $5 \cdot 10^{13}$  гц, а группа

$\text{—C}\equiv\text{C—}$ 
 совершает колебания с частотой порядка  $6,7 \cdot 10^{13}$  гц. (Как

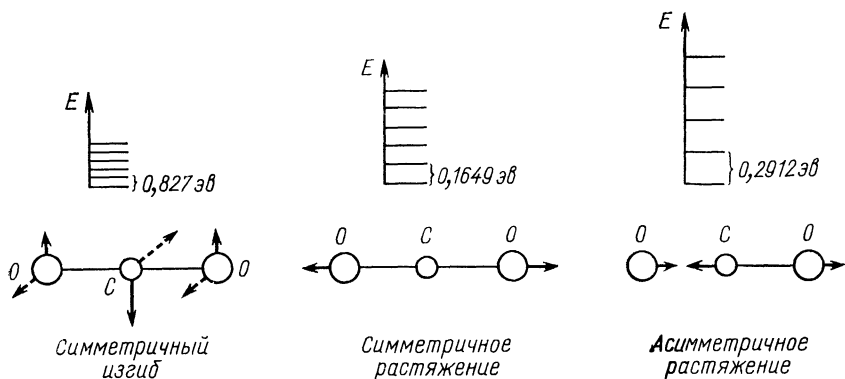


Рис. 14.12. Типы нормальных колебаний молекулы  $\text{CO}_2$  и уровни энергии для каждого типа колебаний. Колебания типа симметричного изгиба вырождены.

и следовало ожидать, с увеличением числа углерод-углеродных связей растет коэффициент жесткости  $k$  и повышается частота.) В каждом случае частота не зависит от конкретного типа молекулы или от положения группы в молекуле. Эта независимость делает изучение молекулярных спектров ценным инструментом определения молекулярных структур. Примером служит тиацетиловая кислота, строение молекулы которой можно представить себе в двух вариантах:  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{SH}$  или  $\text{CH}_3\text{CS}-\text{OH}$ . В инфракрасном спектре поглощения тиацетиловой кислоты присутствуют линии с частотами, равными колебательным частотам групп  $\text{>C=O}$  и  $-\text{SH}$ , но нет линий, соответствующих группам  $\text{>C=S}$  или  $-\text{OH}$ , и поэтому первый из двух возможных вариантов является правильным.

#### § 14.7. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

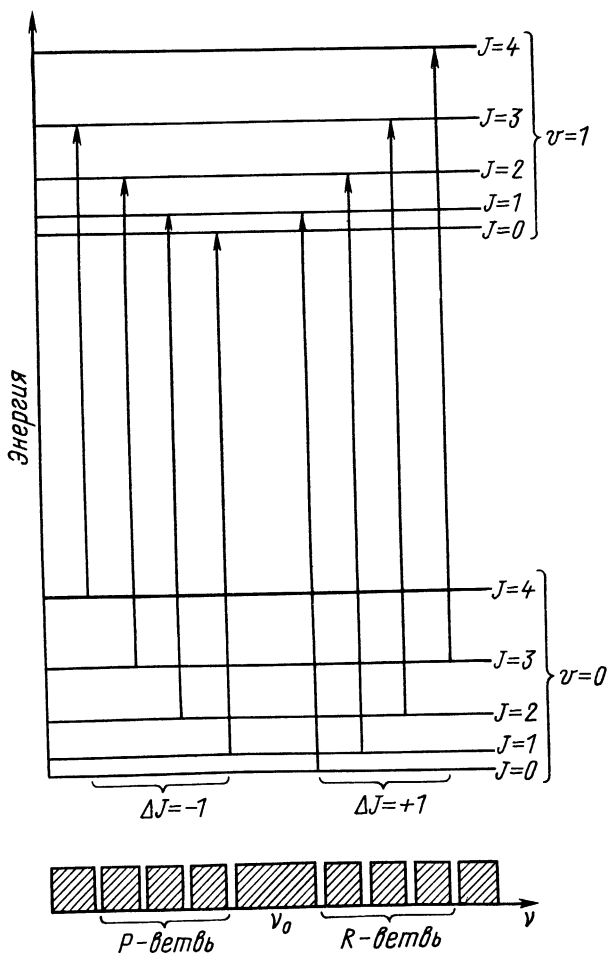
Правило отбора для переходов между колебательными состояниями в приближении гармонического осциллятора есть  $\Delta v = \pm 1$ . Это правило легко понять. Колеблющийся с частотой  $\nu_0$  диполь может поглощать или испускать лишь излучение той же самой частоты, а все кванты с частотой  $\nu_0$  имеют энергию  $h\nu_0$ . В соответствии с этим колеблющийся диполь может за один прием поглотить энергию, лишь равную  $\Delta E = h\nu_0$ , и в этом случае его энергия увеличится от  $(v + 1/2)h\nu_0$  до  $(v + 1/2 + 1)h\nu_0$ . В одном акте он может излучить лишь энергию, равную  $\Delta E = h\nu_0$ , причем его энергия уменьшится от  $(v + 1/2)h\nu_0$  до  $(v + 1/2 - 1)h\nu_0$ . Так возникает правило отбора  $\Delta v = \pm 1$ .

Правило отбора для гармонического осциллятора формально получается из оценки интеграла  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* x \psi_m dx$ , где  $\psi_n^*$  и  $\psi_m$  — волновые функции гармонического осциллятора для состояний  $n$  и  $m$ . Как было

выяснено в § 11.2, вероятность того, что осциллятор совершит переход из состояния  $n$  в состояние  $m$ , пропорциональна этому интегралу, величина которого оказывается равной нулю во всех случаях, кроме  $m = n \pm 1$  (см. задачу 2 из гл. 11).

Правила отбора для ангармонического осциллятора оказываются вместо  $\Delta v = \pm 1$  такими:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Однако чем больше изменение  $v$ , тем меньше вероятность перехода, и поэтому на практике переходы с  $\Delta v = \pm 1$  оказываются обычно наиболее распространенными. Более того, поскольку  $h\nu_0 > kT$ , то в образце, находящемся при комнатной температуре, лишь немногие молекулы находятся в возбужденных колебательных состояниях и поэтому в инфракрасных

Рис. 14.13. Вращательная структура переходов  $v = 0 \rightarrow v = 1$  в двухатомной молекуле. Линия с  $v = v_0$  (Q-ветвь) отсутствует из-за правила отбора  $\Delta J = \pm 1$ .



спектрах поглощения проявляются только переходы из состояния с  $v = 0$  в состояние с  $v = 1$ . Конечно, встречаются переходы и с уровней с  $v = 0$  в состояния с  $v = 2$  и  $v = 3$ , а также с уровней с  $v = 1$  на уровни с  $v = 2$ , но они относительно редки и приводят к более слабым линиям поглощения, чем переход из состояния с  $v = 0$  на уровень с  $v = 1$ .

Чисто колебательные спектры наблюдаются только в жидкостях, где взаимодействия между близко расположенными молекулами препятствуют их вращению. Поскольку энергии возбуждения, связанные с вращением молекул, значительно меньше энергий колебательных движений, свободно движущиеся молекулы газа или пара почти всегда вращаются вне связи с их колебательным состоянием. В спектрах таких молекул не обнаруживаются отдельные линии, соответствующие каждому колебательному переходу, а вместо этого наблюдается большое количество близко расположенных линий, связанных с переходами между различными вращательными состояниями определенного колебательного уровня и аналогичными состояниями другого колебательного уровня. В спектрах, полученных с помощью спектрометра с недостаточной разрешающей способностью, линии появляются в виде широкой полосы, называемой колебательно-вращательной полосой.

В первом приближении колебания и вращения молекулы происходят независимо друг от друга, к тому же мы можем пренебречь эффектами центробежного искажения формы и ангармоничности. При этих условиях энергетические уровни двухатомной молекулы выражаются так:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}} + J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (14.42)$$

На рис. 14.13 показаны уровни двухатомной молекулы с  $J = 0, 1, 2, 3$  и  $4$  для колебательных состояний с  $v = 0$  и  $v = 1$ , а также спектральные линии поглощения, которые согласуются с правилами отбора  $\Delta v = +1$  и  $\Delta J = \pm 1$ . Переходы  $v = 0 \rightarrow v = 1$  распадаются на две категории: *P*-ветвь, для которой  $\Delta J = -1$  (т. е.  $J \rightarrow J - 1$ ), и *R*-ветвь, соответствующая переходам с  $\Delta J = +1$  ( $J \rightarrow J + 1$ ). Из уравнения (14.42) следует, что частоты спектральных линий для *P*-ветви определяются соотношением

$$\begin{aligned} \nu_P &= (E_{1,J-1} - E_{0,J}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}} + [(J-1)J - J(J+1)] \frac{\hbar}{4\pi I} = \\ &= \nu_0 - J \frac{\hbar}{2\pi I}, \quad J = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (14.43)$$

и для *R*-ветви

$$\begin{aligned} \nu_R &= (E_{1,J+1} - E_{0,J}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}} + [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \frac{\hbar}{4\pi I} = \\ &= \nu_0 + (J+1) \frac{\hbar}{2\pi I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (14.44)$$

Линии с  $v = v_0$  нет, так как переходы, для которых  $\Delta J = 0$ , в двухатомных молекулах запрещены. Интервалы между линиями как в  $P$ -, так и в  $R$ -ветви равны  $\Delta\nu = \hbar/2\pi I$ , следовательно, момент инерции молекулы можно определить из ее инфракрасного колебательно-вращательного спектра с тем же успехом, что и из ее микроволнового чисто вращательного спектра.

Промежутки между линиями, составляющими колебательно-вращательный спектр двухатомной молекулы, в действительности не одинаковы из-за связи между колебаниями и вращениями. (Эффекты центробежного искажения формы и ангармоничности тоже дают вклад в отклонения, но в меньшей степени.) За время каждого оборота молекула совершает много ( $\sim 10^3$ ) колебаний и поэтому длина связи  $R$  непрерывно меняется. В простом гармоническом осцилляторе среднее значение  $R$  всегда равно  $R_0$  и не зависит от энергии колебания, но входящая в уравнение (14.42) величина  $\hbar/2\pi I$  пропорциональна  $1/R^2$ , а эта величина *зависит* от энергии колебания. Чтобы проиллюстрировать последнее утверждение, рассмотрим воображаемую связь, длина которой в одном колебательном состоянии осциллирует между значениями 0,9 и 1,1 Å, а в другом, имеющем большую энергию,— между 0,8 и 1,2 Å. В первом состоянии

$$\bar{r} = 1/2(0,9 + 1,1) \text{ Å} = 1,00\text{Å};$$

$$\overline{1/r^2} = (1/0,9^2 + 1/1,1^2)/2\text{Å}^2 = 1,03\text{Å}^{-2},$$

в то время как во втором состоянии

$$\bar{r} = 1/2(0,8 + 1,2)\text{Å} = 1,00\text{Å};$$

$$\overline{1/r^2} = (1/0,8^2 + 1/1,2^2)/2\text{Å}^2 = 1,12\text{Å}^{-2}.$$

В результате в более реалистическом приближении  $E_{v,J}$  содержит член, пропорциональный  $(v + 1/2)J(J + 1)$ , влияние которого состоит в том, что понижается энергия каждого состояния. Следствием этих сдвигов энергетических уровней является непостоянство промежутков между линиями в спектрах многоатомных молекул.

Как и можно было ожидать, в колебательно-вращательных спектрах многоатомных молекул проявляются дополнительные осложнения. Простейшими многоатомными молекулами являются линейные и для них существуют разные правила отбора по  $v$  и  $J$  в случаях, когда колебания происходят так, что осциллирующие дипольные моменты расположены параллельно оси молекулы или перпендикулярно ей. В молекуле  $\text{CO}_2$ , например, разновидность колебаний, связанных с асимметричным растяжением, соответствует расположению колеблющегося диполя параллельно оси, в то время как изгибный вид колебания связан с перпендикулярной оси ориентацией осциллирующего диполя. (При разновидности колебаний, соответствующих симметричному растяжению, дипольный момент молекулы  $\text{CO}_2$  остается равным нулю.) Правилами отбора для параллельных колебаний являются  $\Delta v = \pm 1$



(или  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ , если существенна ангармоничность) и  $\Delta J = \pm 1$ , как и у двухатомных молекул, которые, конечно, линейны и колебания которых всегда параллельны молекулярной оси. Благодаря этому колебательно-вращательные спектры многоатомных молекул в случае параллельных колебаний сходны с такими же спектрами двухатомных молекул, за исключением того, что значительно большие моменты инерции приводят к меньшим промежуткам между линиями в *P*- и *R*-ветвях. Правила отбора для перпендикулярных колебаний состоят в том, что  $\Delta v = \pm 1$ , а это означает, что колебательный переход может произойти без сопровождающего вращательного перехода. Следовательно, в этом случае появится линия с частотой  $\nu = \nu_0$ , называемая *Q-ветвью*. *Q*-Ветвь очень интенсивна, поскольку все заселенные *J*-уровни в начальных состояниях ансамбля молекул могут давать в нее вклад посредством переходов  $\Delta J = 0$ , в то время как другие линии возникают в результате переходов лишь с одного из *J*-уровней.

У молекул, подобных симметричному волчку, тоже имеются две серии правил отбора для колебательно-вращательных переходов. Правила, справедливые для параллельных колебаний (т. е. для колебаний, приводящих к ориентации осциллирующих дипольных моментов параллельно оси симметрии), заключаются в том, что  $\Delta v = \pm 1$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  и  $\Delta K = 0$ , поэтому спектры этих колебаний напоминают спектры, соответствующие перпендикулярным колебаниям линейных молекул. Правила отбора для перпендикулярных колебаний таковы:  $\Delta v = \pm 1$ ;  $\Delta J = 0, \pm 1$  и  $\Delta K = \pm 1$ . Благодаря последнему из этих правил *Q*-ветвь имеет теперь линии по обе стороны от  $\nu_0$ , и существует много наборов линий *P*- и *R*-ветвей, расположенных так тесно между собой, что разрешить их может оказаться невозможным.

## § 14.8. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

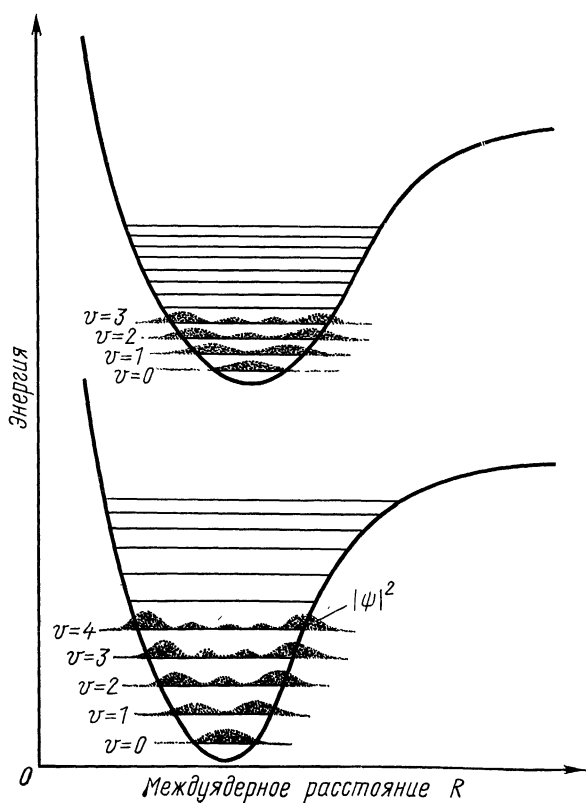
Энергии колебаний и вращений молекулы связаны с движением ядер ее атомов, так как ядра заключают в себе по существу всю массу молекулы. Молекулярные электроны тоже можно вынудить перейти на уровни более высокой энергии, чем та, что соответствует основному состоянию молекулы, хотя расстояния между этими уровнями гораздо больше, чем промежутки между вращательными или колебательными уровнями. Электронные переходы связаны с излучением в видимой или ультрафиолетовой части спектра, причем каждый переход наблюдается в виде серии близко расположенных линий (называемой полосой), обязанных своим происхождением различным вращательным и колебательным состояниям каждого электронного состояния (см. рис. 6.3). Электронные спектры проявляются у всех молекул, так как изменение электронной конфигурации молекулы всегда сопровождается изменением дипольного момента. Таким образом, гомоядерные молекулы, такие, как  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , не обладающие ни вращательными, ни колебательными спектрами (поскольку им недостает постоянного дипольного момента), тем не менее имеют электронные спектры, обладающие вра-

щательной и колебательной тонкой структурой, что позволяет установить их моменты инерции и силовые константы связей.

Электронные переходы происходят за малую долю того времени, которое требуется колеблющейся молекуле для совершения одного колебания. Такие переходы действительно настолько быстротечны, что можно считать междядерные расстояния в молекуле не изменяющимися в течение времени протекания перехода. Это утверждение известно как принцип Франка — Кондона.

Другой общий принцип, нужный нам для понимания электронных спектров, касается распределений плотности вероятности  $|\psi|^2$  по различным колебательным уровням каждого электронного состояния. На рис. 14.14 представлены кривые зависимости потенциальной энергии от междядерного расстояния для основного и первого возбужденного электронных состояний двухатомной молекулы вместе с колебательными уровнями энергии каждого состояния. На последние наложены графики соответствующих плотностей вероятности для гар-

Рис. 14.14. Колебательные уровни энергии и связанные с ними плотности вероятности  $|\psi|^2$  для основного и первого возбужденного электронных состояний двухатомной молекулы.



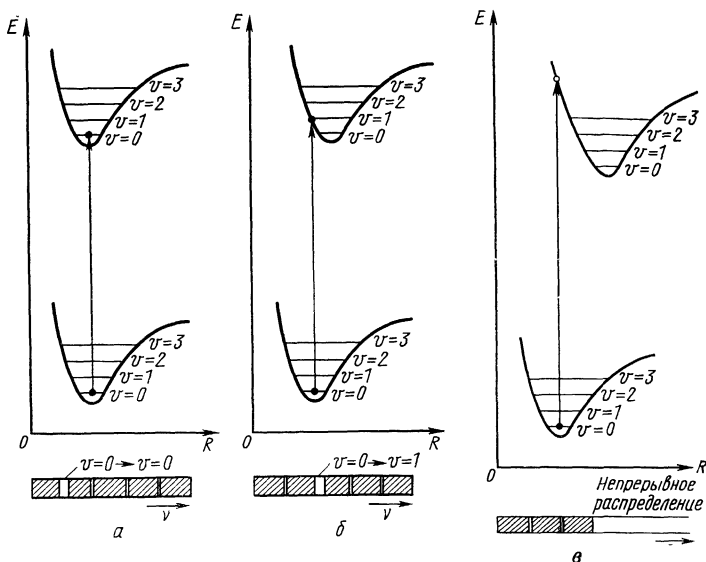


Рис. 14.15. Принцип Франка — Кондона.

монического осциллятора (см. гл. 8). Чем больше величина  $|\psi|^2$  для определенного значения  $R$  колебательного уровня, тем больше вероятность того, что ядра будут разделены именно таким промежутком. Видно, что  $|\psi|^2$  имеет максимум в середине интервала, на котором возможно движение, для каждого уровня с  $v = 0$  и максимумы на обоих концах этого интервала для более высоколежащих колебательных уровней. Вообще, преимущественно обладают переходы, связанные с высоковероятными начальными и конечными конфигурациями, поэтому вероятность электронных переходов в двухатомной молекуле сильно возрастает в тех случаях, когда междуядерное расстояние  $R$  равно средней величине интервала, на котором возможно движение, если  $v = 0$ , и какому-либо из предельных значений этого интервала в тех случаях, когда  $v = 1, 2, 3, \dots$

Имея все это в виду, мы можем исследовать переходы между двумя электронными состояниями двухатомной молекулы. Следует также заметить, что для таких переходов нет правил отбора по  $v$ . На рис. 14.15 показаны три возможные ситуации. В случае *a* средние междуядерные расстояния одинаковы для обоих электронных состояний, в случае *b* среднее расстояние несколько больше в верхнем состоянии, а в случае *в* оно много больше в верхнем состоянии. Для молекулы, находящейся в своем основном состоянии, наиболее вероятное значение  $R$  отмечено жирной точкой на прямой, изображающей самый нижний колебательный уровень. Согласно принципу Франка — Кондона, электронные переходы изображаются на диаграммах такого рода в виде вертикальных линий, поскольку  $R$  не меняется за время перехода. В случае *a* переход на уровень верхнего состояния, характеризующийся квантовым числом  $v = 0$ , имеет преимущество, поскольку такой переход связан

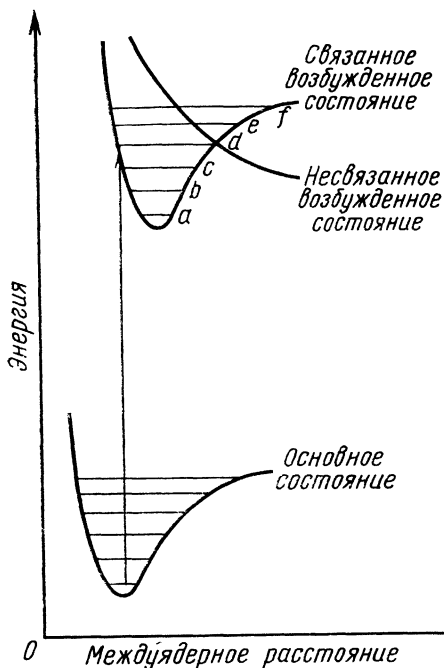


Рис. 14.16. После перехода на колебательный уровень  $d$  связанного состояния может произойти преддиссоциация.

связанные состояния. Однако переходы в связанные состояния могут тоже встретиться, но с малой вероятностью, и поэтому спектр состоит из нескольких слабых линий плюс непрерывное распределение без линейчатой структуры.

Когда пересекаются кривые  $V(R)$  для двух различных возбужденных состояний (рис. 14.16), обнаруживается интересное явление, называемое *преддиссоциацией*. Кривая для одного из состояний имеет минимум и обычный набор колебательных уровней, в то время как вторая кривая не имеет минимума, поэтому второе состояние нестабильно. Переход из основного состояния на уровень  $d$  приводит к возможности смещения молекулы в несвязанное состояние, когда фаза колебания соответствует наибольшему значению  $R$ . Однако переход на один из более высоких уровней  $e, f, \dots$  обычно не ведет к диссоциации, так как величина  $|\psi|^2$  невелика в тех местах, где кривая  $V(R)$  для несвязанного состояния пересекает эти колебательные уровни. Этим и объясняется происхождение термина «преддиссоциация».

Электронные возбуждения многоатомной молекулы часто приводят к изменению ее формы, что можно определить по вращательной тонкой структуре ее полосатого спектра. Такие изменения связаны с различным характером волновых функций электронов в разных состояниях, что

с высоковероятными конфигурациями. Встречаются также переходы и на другие колебательные уровни (пока не равны нулю малые величины  $|\psi|^2$  вблизи концов интервала движения для уровней  $v = 0$  или в центральных областях этого интервала для уровней  $v = 1, 2, 3, \dots$ ), но менее часто, и они приводят к слабым линиям поглощения. В случае  $b$  благоприятным является переход на уровень конечного состояния с  $v = 1$ , так как  $|\psi|^2$  имеет максимум на концах интервала движения, соответствующего более высоколежащим колебательным уровням. Имеют место также переходы на уровни с  $v = 0, 2, 3, 4$ , но они снова ведут к слабым линиям. В случае  $v$  электронные переходы вероятнее всего должны приводить к диссоциации молекулы. Направленная вверх вертикальная линия из середины отрезка, изображающего самый нижний уровень, пересекает верхнюю кривую потенциальной энергии в точке, где невозможны

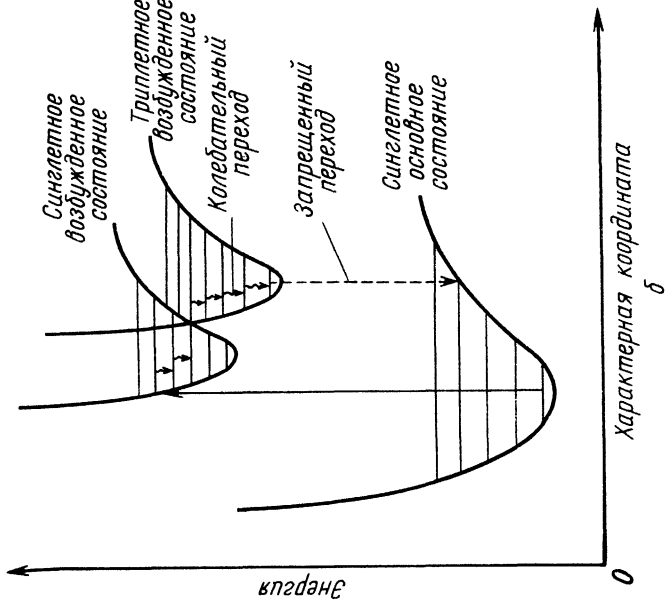
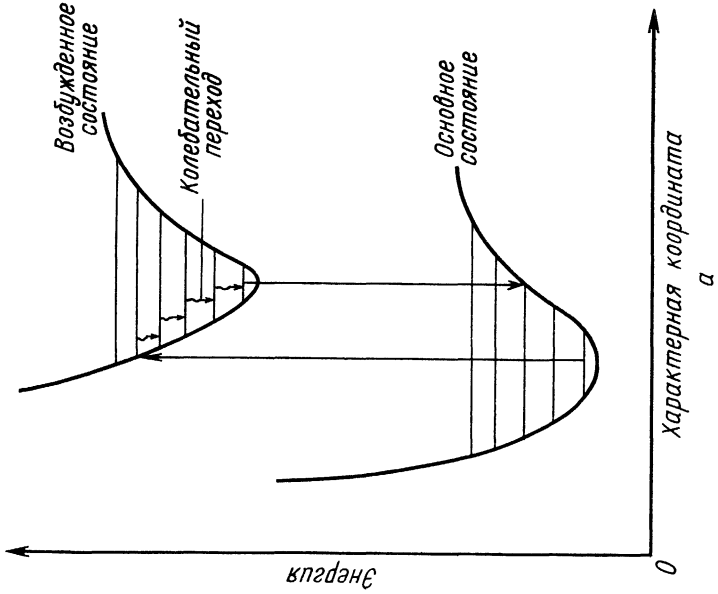


Рис. 14.17. Возникновение флуоресценции (а). Возникновение  $\pi$  фосфоресценции (б). Последний переход задержан, так как он нарушает правила отбора для электронных переходов.

ведет соответственно к отличающимся типам связи. Например, возможен электронный переход в молекуле, в создании связей которой участвуют гибридные  $sp$ -орбитали, в состоянии с более высокой энергией, в котором связи образуются с участием чистых  $p$ -орбиталей. Из краткого описания, приведенного в предыдущей главе, можно видеть, что в такой молекуле, как  $\text{BeH}_2$ , угол между связями в случае  $sp$ -гибридизации равен  $180^\circ$  и молекула линейна ( $\text{H} - \text{Be} - \text{H}$ ), в то время как в случае чистых  $p$ -орбиталей угол между связями равен  $90^\circ$  и молекула изогнута: ( $\text{H} - \text{Be}$ ).



Находящаяся в возбужденном электронном состоянии молекула способна потерять энергию и вернуться в основное состояние различным образом. Молекула может просто испустить фотон той же самой частоты, что и поглощенный фотон, и тем самым перейти в основное состояние одним скачком. Другой путь — *флюоресценция*: молекула может передать часть своей колебательной энергии другим молекулам при соударениях, поэтому идущий вниз радиационный переход происходит с более низкого колебательного уровня, относящегося к верхнему электронному состоянию рис. 14.17, а). Флюоресцентное излучение, следовательно, обладает меньшей частотой, чем поглощаемое излучение.

В молекулярных спектрах, так же как и в спектрах атомов, радиационные переходы между электронными состояниями с различными значениями полного спина запрещены (см. § 11.4). На рис. 14.17, б показан случай, когда молекула, находящаяся в синглетном ( $S = 0$ ) основном состоянии, поглощает фотон и переходит в синглетное возбужденное состояние. В соударениях молекула может испытать безрадиационный переход на более низкий колебательный уровень, причем может случиться, что этот уровень имеет примерно ту же энергию, что и один из уровней триплетного ( $S = 1$ ) возбужденного состояния. При этом существует некоторая вероятность того, что произойдет сдвиг в триплетное состояние. Дальнейшие соударения в триплетном состоянии понизят энергию молекулы ниже точки, в которой пересекаются кривые потенциальной энергии синглетного и триплетного состояний, так что она оказывается пойманной в ловушку триплетного состояния и в конце концов достигает уровня  $v = 0$ . Радиационный переход из триплетного состояния в синглетное запрещен правилами отбора, что на самом деле означает не невозможность, а лишь малую его вероятность. Времена жизни по отношению к таким переходам соответственно очень велики и возникающее в результате *фосфоресцентное излучение* может испускаться спустя минуты или даже часы после первоначального поглощения.

## Задачи

1. Соответствующая переходу  $J = 0 \rightarrow J = 1$  линия поглощения вращательного спектра наблюдается у  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  при  $1,153 \cdot 10^{11}$   $\text{гц}$  и при  $1,102 \cdot 10^{11}$   $\text{гц}$  у  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . Найдите массовое число неизвестного изотопа углерода.

2. Вычислите энергии четырех самых нижних вращательных энергетических состояний молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ . (Здесь D означает атом дейтерия  ${}^2_1\text{H}$ .)

3. Вращательный спектр  $\text{HCl}$  содержит следующие длины волн:  $12,03 \cdot 10^{-5}$ ;  $9,60 \cdot 10^{-5}$ ;  $8,04 \cdot 10^{-5}$ ;  $6,89 \cdot 10^{-5}$ ;  $6,04 \cdot 10^{-5}$  м. Если молекула  $\text{HCl}$  состоит из атомов изотопов  ${}^1_1\text{H}$  и  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ , найдите расстояние между ядрами водорода и хлора в этой молекуле. (Масса  ${}^{35}\text{Cl}$  равна  $5,81 \cdot 10^{-26}$  кг.)

4. Вычислите по классической формуле угловую скорость твердого тела, энергия которого определяется уравнением (14.7), для состояний с  $J = J$  и  $J = J + 1$  и покажите, что частота спектральной линии, соответствующей переходу между этими состояниями, является промежуточной между угловыми скоростями, соответствующими этим состояниям.

5. Молекула  ${}^{200}\text{Hg}{}^{35}\text{Cl}$  испускает фотон с длиной волны 4,4 см, испытывая вращательный переход из состояния с  $J = 1$  на уровень с  $J = 0$ . Найдите межатомное расстояние для этой молекулы. (Массы  ${}^{200}\text{Hg}$  и  ${}^{35}\text{Cl}$  равны соответственно  $3,32 \cdot 10^{-25}$  и  $5,81 \cdot 10^{-26}$  кг.)

6. Предположите, что молекула  $\text{H}_2$  ведет себя в точности, как гармонический осциллятор с коэффициентом жесткости 516 н/м и найдите колебательное квантовое число, соответствующее его энергии диссоциации 4,5 эв.

7. Связь между атомами водорода и хлора в молекуле  $\text{HCl}$  имеет коэффициент жесткости 516 н/м. Вероятно ли, чтобы молекула  $\text{HCl}$  при комнатной температуре оказалась колеблющейся в своем первом возбужденном колебательном состоянии?

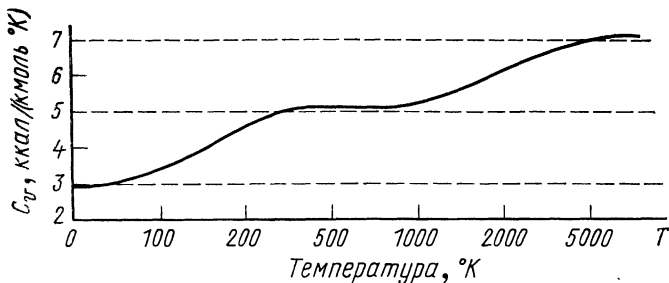
8. Изотоп водорода дейтерий по своей массе примерно вдвое превосходит обычный водород. Какая из молекул  $\text{H}_2$  или  $\text{HD}$  имеет большую энергию колебаний? Как это сказывается на энергиях связи обеих молекул?

9. Коэффициент жесткости связи молекулы  $\text{H}^{19}\text{F}$  составляет 966 н/м. Найдите частоту колебаний молекулы.

10. На рис. 14.18 показана зависимость от абсолютной температуры молярной теплоемкости газообразного водорода при постоянном объеме. (Шкала температуры логарифмическая.) Так как каждая степень свободы, т. е. каждая разновидность обладания энергией, молекулы газа дает вклад в удельную теплоемкость газа, равный  $\sim 1$  ккал/кмоль  $^\circ\text{K}$ , то эта кривая указывает на то, что при очень низких температурах молекулы водорода могут совершать только поступательное движение с тремя степенями свободы. При более высоких температурах теплоемкость возрастает до  $\sim 5$  ккал/кмоль  $^\circ\text{K}$ , что указывает на появление двух дополнительных степеней свободы, а при еще более высоких температурах теплоемкость достигает  $\sim 7$  ккал/кмоль  $^\circ\text{K}$ , что говорит о добавлении еще двух степеней свободы. Дополнительно появляющиеся пары степеней свободы относятся соответственно к вращению, которое может происходить вокруг двух независимых осей, перпендикулярных оси симметрии молекулы  $\text{H}_2$ , и к колебанию, при котором две степени свободы относятся к двум имеющимся у молекулы возможностям обладания энергией: в виде кинетической и в виде потенциальной энергии.

а) Подтвердите истолкование рис. 14.18 путем вычисления температур, при которых  $kT$  становится равным минимальной вращательной и минимальной колебательной энергиям, которыми может обладать молекула  $\text{H}_2$ . Примите, что коэффициент жестко-

Рис. 14.18. Молярная теплоемкость водорода при постоянном объеме.



сти связи  $H_2$  равен  $573 \text{ н/м}$  и что атомы  $H$  разделены расстоянием в  $7,42 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ . (При этих температурах примерно половина молекул находится во вращательном или соответственно колебательном состоянии, хотя в каждом случае некоторое количество их занимает более высокие уровни, чем характеризуются квантовыми числами  $J = 1$  или  $v = 1$ ).

б) Для подтверждения того факта, что у молекулы  $H_2$  имеются только две степени свободы для вращательного движения, вычислите температуру, при которой величина  $kT$  равна минимальной энергии вращения молекулы  $H_2$  вокруг ее оси симметрии.

в) Как много оборотов совершает молекула  $H_2$  с  $J = 1$  и  $v = 1$  за время одного колебания?



# Глава 15

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

В области физики, известной под названием *статистической механики*, делаются попытки связать макроскопические свойства ансамбля частиц с микроскопическими свойствами самих частиц. Статистическая механика рассматривает не действительные движения или взаимодействия отдельных частиц, а их наиболее вероятное поведение. Хотя статистическая механика не дает нам возможности выяснить историю жизни конкретной частицы, с ее помощью можно судить о вероятности того, что частица (какая именно, мы не можем знать заранее) будет иметь определенное положение и импульс в определенный момент времени. Поскольку очень много явлений физического мира связано с ансамблями частиц, преимущества статистического подхода перед детерминистическим очевидны. Благодаря общности доказательств, статистическую физику одинаково удобно применять и к классическим задачам (задаче о поведении молекул газа) и к квантовомеханическим проблемам (таким, как проблема свободных электронов в металле или фотонов в замкнутой полости). Таким образом, она является одним из наиболее мощных инструментов физика-теоретика.

### § 15.1. ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО

Состояние системы частиц в определенный момент классически полностью определяется, если известны положения и импульсы всех составляющих систему частиц. Так как положение и импульс задаются векторами с тремя компонентами каждый, то для каждой частицы нам нужно знать шесть величин:  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ .

Положение частицы есть точка, имеющая в обычном трехмерном пространстве координаты  $x, y, z$ . Удобно обобщить эту концепцию, представив себе шестимерное пространство, в котором каждая точка обладает шестью координатами  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Такое комбинированное пространство обычных координат и импульсов называется *фазовым пространством*.

Введение понятия фазового пространства необходимо, чтобы развить статистическую механику в геометрических рамках и тем самым получить более простой и прямой метод анализа, чем эквивалентный ему полностью абстрактный по характеру метод. Точка в фазовом пространстве соответствует сразу и положению и импульсу частицы, в то время

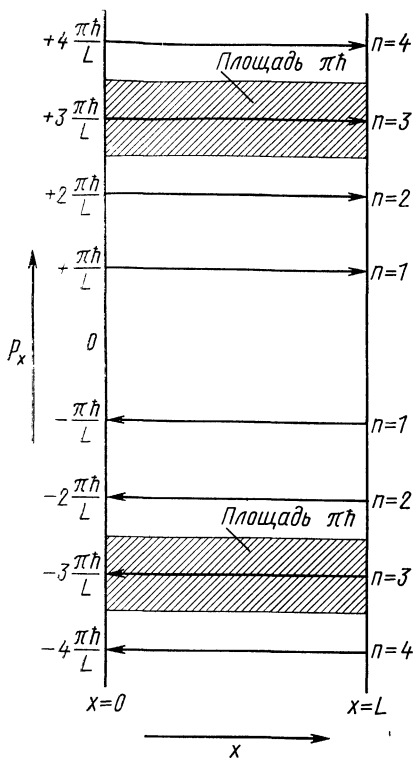


Рис. 15.1. Фазовое пространство для частицы в одномерном ящике. Горизонтальные линии представляют собой возможные траектории частицы в фазовом пространстве, причем к каждому энергетическому собственному состоянию данного  $l$  относятся две траектории (по одной для каждого направления движения). Каждое энергетическое собственное состояние, таким образом, соответствует двум областям общей площадью  $2\pi\hbar = h$ .

деленности, так как  $h^3 > \hbar^3$ . Вообще, каждая ячейка фазового пространства, определяемого  $k$  координатами и  $k$  импульсами, занимает объем  $h^k$ . Можно легко доказать это утверждение для частицы в одномерном ящике со стенками бесконечных размеров, где  $k = 1$ . Собственные функции импульса частицы в ящике шириной  $L$  равны согласно уравнению (8.11)  $\pm n\pi\hbar/L$ . На рис. 15.1 показаны траектории, по которым может следовать частица в фазовом пространстве  $x, p_x$ . Каждая траектория отделена от своих соседей с каждой стороны прямоугольником площадью  $Lx\pi\hbar/L = \pi\hbar$ , и можно считать, что каждое собственное состояние импульса занимает, как указано, площадь  $\pi\hbar$ . Однако для каждого энергетического собственного состояния имеются два импульсных собственных состояния: одно для движения в направлении  $+x$ , а другое для движения в направлении  $-x$ . Общая площадь в фазовом простран-

как точка в обычном пространстве соответствует только положению частицы. Таким образом, каждая частица полностью определяется точкой в фазовом пространстве, а состояние системы частиц соответствует некоторому распределению точек в фазовом пространстве.

Принцип неопределенности требует уточнения, что мы имеем в виду под «точкой» в фазовом пространстве. Поделим фазовое пространство на крошечные шестимерные ячейки со сторонами  $dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z$ . По мере уменьшения размеров ячеек мы все ближе подходим к пределу, под которым следует понимать точку в фазовом пространстве. Объем каждой из таких ячеек равен  $\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ , а согласно принципу неопределенности  $dx dp_x \geq \hbar; dy dp_y \geq \hbar; dz dp_z \geq \hbar$ . Таким образом,  $\tau \geq \hbar^3$ . «Точкой» в фазовом пространстве в действительности является ячейка, минимальный объем которой порядка  $\hbar^3$ . Мы должны рассматривать частицу в фазовом пространстве находящейся где-то внутри такой ячейки, положение центра которой определяется координатами  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ , а не в самой точке с этими координатами. Более подробный анализ показывает, что каждая ячейка фазового пространства в действительности имеет объем  $h^3$ , что не противоречит выводам из принципа неопре-

стве, занимаемая частицей в квантовом состоянии с некоторым квантовым числом  $n$ , равна, следовательно,  $2\pi\hbar$ , что равно  $h$ . Тот факт, что ячейки в этом случае имеют по две секции каждая, несуществен, так как на рис. 15.1 изображено фазовое, а не реальное пространство.

Хотя понятие точки бесконечно малых размеров в фазовом пространстве не имеет физического смысла, так как оно нарушает принцип неопределенности, аналогичное понятие точки в пространстве координат или импульсов, рассматриваемых в отдельности, вполне приемлемо: можно в принципе определить положение частицы с любой желаемой точностью, просто никак не ограничивая неопределенности наших знаний об импульсе, и наоборот.

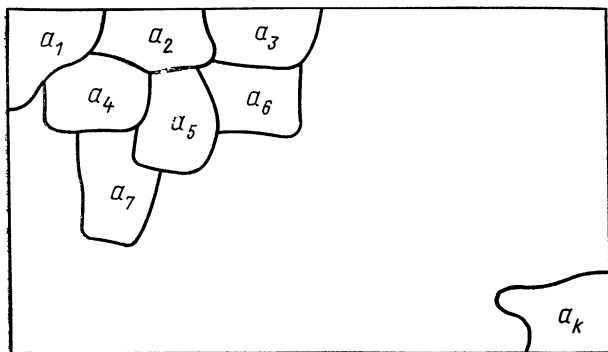
Задачей статистической механики является определение состояния системы путем исследования того, как образующие систему частицы сами распределены в фазовом пространстве. Если мы можем найти вероятности возникновения всех возможных распределений, разрешенных природой системы, мы получаем возможность немедленно отобрать наиболее вероятное распределение и утверждать, что имеется тенденция к тому, чтобы поведение системы определялось этим распределением координат и импульсов частиц.

Иными словами, мы утверждаем, что состояние системы, находящейся в тепловом равновесии, соответствует наиболее вероятному распределению частиц в фазовом пространстве.

## § 15.2. ВЕРОЯТНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим теперь элементарный пример, чтобы ознакомиться с математическими методами, которые будут необходимы в дальнейшем. Допустим, что у нас есть большой ящик, разделенный на  $k$  ячеек, площади которых равны  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_k$ , как указано на рис. 15.2. Начнем кидать в ящик в совершенно случайном порядке имеющиеся у нас  $N$  мячей. Отметим, сколько мячей попало в каждую ячейку, и затем повторим опыт. После достаточно большого числа таких подсчетов

Рис. 15.2. Коробка площадью  $A$ , разделенная на  $k$  ячеек.



мы обнаружим, что некоторое распределение мячей по разным ячейкам встречается чаще, чем любое другое. Такое распределение мы называем наиболее вероятным. Хотя наиболее вероятное распределение в действительности может быть, а может и не быть получено после какого-то конкретного бросания мячей, оно является тем распределением, которое *наиболее вероятно* будет обнаружено. Ясно, что наиболее вероятным распределением является такое, когда число мячей в каждой ячейке пропорционально размерам ячейки (большая ячейка более приспособлена для попадания в нее, чем маленькая).

Попробуем получить этот результат, непосредственно вычислив вероятности различных возможных распределений. Эта процедура будет напоминать применение парового катка для раскалывания ореха, но в данный момент нас интересует, как действует паровой каток.

Вероятность  $W$  того, что мячи распределены определенным образом по ячейкам, зависит от двух факторов: *априорной вероятности* распределения  $G$ , зависящей от свойств каждой ячейки, и *термодинамической вероятности* распределения  $M$ , представляющей собой число различных сочетаний, посредством которых мячи могут распределиться по ячейкам без изменения их числа в каждой ячейке. Тем самым мы считаем, что мячи одинаковы, но различимы между собой.

В данном случае априорной вероятностью  $g_i$  того, что мяч падает в  $i$ -ю ячейку, будет отношение площади  $a_i$  этой ячейки ко всей площади  $A$  ящика, т. е

$$g_i = a_i/A, \quad (15.1)$$

где

$$A = a_1 + a_2 + \dots + a_k. \quad (15.2)$$

Сумма априорных вероятностей для всех ячеек должна равняться единице, так как мяч, согласно предположению, падает в какое-то место ящика:

$$\Sigma g_i = g_1 + g_2 + \dots + g_k = 1. \quad (15.3)$$

Вероятность того, что два мяча попадут в  $i$ -ю ячейку, равна  $g_i^2$  — произведению вероятностей  $g_i$  и  $g_i$  событий, заключающихся в том, что каждый из мячей в отдельности попадет в эту ячейку. (Если существует 10%-ный шанс за то, что один мяч попадет в данную ячейку, имеется только 1%-ный шанс попасть туда сразу двум мячам.) Априорная вероятность попадания  $n_i$  мячей в  $i$ -ю ячейку равна  $(g_i)^{n_i}$ . Следовательно, априорная вероятность  $G$  некоторого определенного распределения  $N$  мячей по  $k$  ячейкам есть произведение  $k$  вероятностей вида  $(g_i)^{n_i}$ , а именно:

$$G = (g_1)^{n_1} (g_2)^{n_2} \dots (g_k)^{n_k}. \quad (15.4)$$

Причем должно соблюдаться условие, что общее число мячей равно  $N$ :

$$\Sigma n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_k = N. \quad (15.5)$$

Если все ячейки одинаковы по величине, то для них все априорные вероятности  $g$  одинаковы и  $G = g^N$ .

Полное число перестановок с  $N$  мячами есть  $N!$  Другими словами,  $N$  мячей можно расположить по порядку в  $N!$  различных последовательностях. Например, у нас может быть четыре мяча:  $a, b, c$  и  $d$ . Величина  $4!$  есть  $4! = 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 24$ , и действительно существует 24 способа расположить их по порядку:

$abcd$	$bacd$	$cabd$	$dabc$
$abdc$	$badc$	$cadb$	$dacb$
$acbd$	$bcad$	$cbad$	$dbac$
$acdb$	$bcda$	$cbda$	$dbca$
$adbc$	$bdac$	$cdab$	$dcab$
$adcb$	$bdca$	$cdba$	$dcba$

Когда, однако, в одной ячейке находится более одного мяча, их взаимная перестановка несущественна для положения дел. Например, если мячи  $a, b$  и  $c$  оказались в ячейке  $j$ , то не имеет значения, как мы их перенумеруем:  $abc, acb, bac, cab$  или  $cba$ . Эти шесть распределений эквивалентны, так как нас заботит только тот факт, что  $n_j = 3$ . Таким образом, с  $n_i$  мячами в  $i$ -й ячейке связано  $n_i!$  не представляющих интереса перестановок. Если в ячейке 1 находятся  $n_1$  мячей, в ячейке 2 —  $n_2$  мячей и т. д. вплоть до  $n_k$  мячей в  $k$ -й ячейке, то число не интересующих нас перестановок составит  $n_1! n_2! n_3! \dots n_k!$ . Следовательно, термодинамическая вероятность распределения  $M$  равна общему числу возможных перестановок  $N!$ , деленному на полное число перестановок, не влияющих на вид распределения, или

$$M = N! / (n_1! n_2! \dots n_k!). \quad (15.6)$$

Полная вероятность распределения  $W$  является произведением априорной вероятности  $G$  [см. уравнение (15.4)] и термодинамической вероятности  $M$  [см. уравнение (15.6)]:

$$W = (N! / n_1! n_2! \dots n_k!) (g_1)^{n_1} (g_2)^{n_2} \dots (g_k)^{n_k}. \quad (15.7)$$

Чтобы убедиться в правильности уравнения (15.7), сложим между собой вероятности всех возможных распределений и с помощью алгебраической теоремы о многочлене (эта теорема есть обобщение биномиальной теоремы) получим

$$\Sigma W = \Sigma (N! / n_1! n_2! \dots n_k) (g_1)^{n_1} (g_2)^{n_2} \dots (g_k)^{n_k} = (g_1 + g_2 + \dots + g_k)^N.$$

Поскольку согласно уравнению (15.3) сумма априорных вероятностей  $g_i$  равна 1, а  $1^N = 1$ , сумма вероятностей всех возможных распределений равна 1. Смысл выражения  $\Sigma W = 1$  заключается в том, что все  $N$  мячей наверняка попадут куда-то внутрь ящика, что согласуется с нашим первоначальным предположением и подтверждает правильность уравнения (15.7).

### § 15.3. НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Теперь нам предстоит определить, какое именно распределение мячей является наиболее вероятным, т. е. для какого распределения получается наибольшее значение  $W$ . Найдем сначала подходящее аналитическое выражение для факториала большого числа. Заметим, что, поскольку  $n! = n(n-1)(n-2) \dots (4)(3)(2)$ , натуральный логарифм  $n!$  равен  $\ln n! = \ln 2 + \ln 3 + \ln 4 + \dots + \ln(n-1) + \ln n$ .

На рис. 15.3 изображен график зависимости  $\ln n$  от  $n$ . Площадь под ступенчатой кривой есть  $\ln n!$ . Когда число  $n$  очень велико, ступенчатая кривая и гладкая кривая  $\ln n$  становятся неразличимыми и можно найти  $\ln n!$ , просто интегрируя  $\ln n$  в пределах от  $n = 1$  до  $n = n$ :  $\ln n! = \int_1^n \ln n \, dn = n \ln n - n + 1$ . Поскольку мы предположили, что  $n \gg 1$ , в этом выражении пренебрегаем единицей и получаем

$$\ln n! = n \ln n - n, \quad n \gg 1. \quad (15.8)$$

Уравнение (15.8) известно как *формула Стирлинга*.

Взяв натуральные логарифмы обеих частей уравнения (15.7), получим  $\ln W = \ln N! - \sum \ln n_i! + \sum n_i \ln g_i$ . Формула Стирлинга позволяет написать это выражение так:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i + \sum n_i \ln g_i.$$

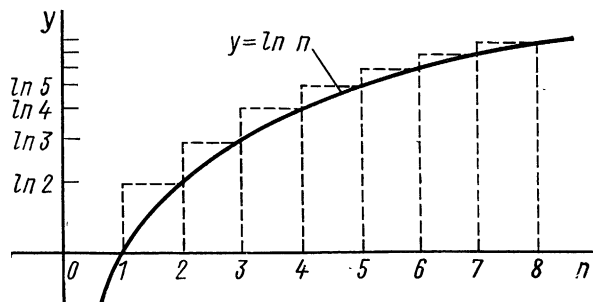
Поскольку  $\sum n_i = N$ , то

$$\ln W = N \ln N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i \ln g_i. \quad (15.9)$$

Хотя у нас имеется уравнение для  $\ln W$ , а не для самой вероятности  $W$ , это не является помехой, так как  $(\ln W)_{\max} = \ln W_{\max}$ .

Чтобы распределение было наиболее вероятным, необходимо, чтобы малые изменения  $\delta n_i$  любого из  $n_i$  не влияли на величину  $W$ . (Если бы  $n_i$  были непрерывно меняющимися переменными, а не ограничивались

Рис. 15.3. Площадь под ступенчатой кривой есть  $\ln n!$ . Когда  $n$  велико, хорошим приближением к ступенчатой линии является гладкая кривая и  $\ln n!$  можно найти, интегрируя  $\ln n$  от  $n = 1$  до  $n = n$ .



целыми числами, мы могли бы выразить это условие, положив  $\partial W/\partial n_i = 0$ .) Если изменение  $\ln W$ , соответствующее изменению  $n_i$  на  $\delta n_i$ , равно  $\delta \ln W$ , то из уравнения (15.9)

$$\delta \ln W_{\text{макс}} = -\sum n_i \delta \ln n_i - \sum \ln n_i \delta n_i + \sum \ln g_i \delta n_i = 0, \quad (15.10)$$

так как  $N \ln N$  есть константа. Далее,  $\delta \ln n_i = (1/n_i) \delta n_i$  и, значит,  $\sum n_i \delta \ln n_i = \sum \delta n_i$ .

Поскольку общее число мячей постоянно, сумма  $\sum \delta n_i$  изменений чисел мячей во всех ячейках должна равняться нулю, а это значит, что  $\sum n_i \delta \ln n_i = 0$ . Таким образом, уравнение (15.10) приобретает вид

$$-\sum \ln n_i \delta n_i + \sum \ln g_i \delta n_i = 0. \quad (15.11)$$

Хотя уравнение (15.11) должно выполняться для наиболее вероятного распределения мячей, само по себе оно не определяет полностью это распределение. Мы должны учесть тот факт, что вариации  $\delta n_1, \delta n_2, \dots$  числа мячей в каждой из  $k$  ячеек не независимы, а, поскольку общее число мячей фиксировано, связаны соотношением

$$\sum \delta n_i = \delta n_1 + \delta n_2 + \dots + \delta n_k = 0. \quad (15.12)$$

Чтобы выполнить это, воспользуемся лагранжевым методом неопределенных коэффициентов. Пусть  $\alpha$  есть величина, не зависящая ни от одного из  $n_i$ . Умножим уравнение (15.12) на  $\alpha$ :

$$\sum \alpha \delta n_i = 0. \quad (15.13)$$

Сложив это уравнение с уравнением (15.11), получим

$$-\sum \ln n_i \delta n_i + \sum \ln g_i \delta n_i + \sum \alpha \delta n_i = \sum (-\ln n_i + \ln g_i + \alpha) \delta n_i = 0. \quad (15.14)$$

В каждом из  $k$  уравнений, сумма которых есть уравнение (15.14), вариации  $\delta n_i$  действительно являются независимыми переменными. Чтобы уравнение (15.14) при этом было справедливым, необходимо, чтобы величина, стоящая в скобках, всегда равнялась нулю, независимо от значений, которые принимают  $\delta n_i$ . Таким образом, имеем:

$$\begin{aligned} -\ln n_i + \ln g_i + \alpha &= 0; \\ n_i &= g_i \exp \alpha. \end{aligned} \quad (15.15)$$

Складывая вместе  $n_i$  и замечая, что  $\alpha$  не зависит от  $i$ , получим  $\sum n_i = (\sum g_i) \exp \alpha$ .

Напомним, что  $g_i$  есть априорная вероятность того, что мяч падает в  $i$ -ю ячейку, и из уравнения (15.3)  $\sum g_i = 1$ . Значит  $\sum n_i = \exp \alpha$ , а поскольку общее число мячей  $\sum n_i$  равно  $N$ ,  $\exp \alpha = N$ . Уравнение (15.15), таким образом, приобретает вид  $n_i = N g_i$ .

Наиболее вероятное число мячей в каждой ячейке пропорционально общему числу мячей  $N$  и априорной вероятности  $g_i$ , равной относительной площади ячейки. Точнее, из уравнения (15.1) видно, что  $g_i = a_i/A$  и, значит,  $n_i = (N/A) a_i$ .

Наиболее вероятное число мячей в каждой ячейке равно средней плотности попадания мячей  $N/A$ , умноженной на площадь ячейки. Это и есть тот результат, который мы намеревались получить.

Теперь применим методы статистической механики к определению того, каким образом данное общее количество энергии распределяется между различными членами ансамбля идентичных частиц (т. е. найдем, сколько частиц в среднем имеет энергию  $u_1$ , сколько энергии  $u_2$  и т. д.). Рассмотрим ансамбли трех сортов частиц.

А. Идентичные частицы с любым спином, разделенные расстояниями, достаточно большими, чтобы их можно было отличать друг от друга. (Таковыми частицами являются молекулы газа.)

В. Идентичные неразличимые частицы с нулевым или целочисленным спином. (Это бозе-частицы, они не подчиняются принципу Паули.)

С. Идентичные неразличимые частицы со спином  $1/2$ . (Это ферми-частицы, подчиняющиеся принципу Паули.)

Попытаемся получить закон распределения для частиц сорта А, о которых мы будем говорить как вообще о *молекулах*, поскольку молекулы газа составляют наиболее важный класс таких частиц.

Рассмотрим ансамбль из  $N$  молекул, энергии которых ограничены  $k$  значениями  $u_1, u_2, \dots, u_k$ , расположенными в порядке возрастания энергии. Эти энергии могут представлять собой либо дискретные энергетические состояния, либо средние энергии для последовательности энергетических интервалов. Если имеется  $n_i$  молекул с энергией  $u_i$ , а полная энергия ансамбля равна  $U$ , то наиболее вероятное распределение молекул по этим  $k$  энергиям должно удовлетворять двум условиям, а именно: *сохранению числа молекул*

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_k = N \quad (15.16)$$

и *сохранению энергии*

$$\sum n_i u_i = n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots + n_k u_k = U. \quad (15.17)$$

Если априорная вероятность того, что молекула имеет энергию  $u_i$ , есть  $g_i$ , то вероятность любого распределения  $W$  определяется формулой (15.7). Как и раньше, распределение, имеющее наибольшую вероятность, должно подчиняться уравнению (15.11), но теперь для  $\delta n_i$  должны выполняться *два* условия. Они следуют из уравнений (15.16) и (15.17) и имеют вид:

$$\sum \delta n_i = \delta n_1 + \delta n_2 + \dots + \delta n_k = 0; \quad (15.18)$$

$$\sum u_i \delta n_i = u_1 \delta n_1 + u_2 \delta n_2 + \dots + u_k \delta n_k = 0. \quad (15.19)$$

Чтобы включить эти условия в уравнение (15.11), умножим уравнение (15.18) на  $-\alpha$ , а уравнение (15.19) на  $-\beta u_i$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — величины, не зависящие от всех  $n_i$ , и сложим эти выражения с уравнением (15.11). Получим  $\sum (-\ln n_i + \ln g_i - \alpha - \beta u_i) \delta n_i = 0$ . Как и раньше, величины  $\delta n_i$  становятся действительно независимыми, и выражение в скобках должно равняться нулю для каждого значения  $i$ . Значит,

$$\begin{aligned} -\ln n_i + \ln g_i - \alpha - \beta u_i &= 0; \\ n_i &= g_i \exp(-\alpha) \exp(-\beta u_i). \end{aligned} \quad (15.20)$$



Это выражение известно как закон *распределения Максвелла — Больцмана*. Теперь оценим  $\exp(-\alpha)$  и  $\beta$ . Для этого удобнее рассмотреть непрерывное распределение молекулярных энергий, а не дискретный ряд значений  $u_1, u_2, \dots, u_n$ , поэтому напомним уравнение (15.20) в виде

$$n(u)du = g(u)\exp(-\alpha)\exp(-\beta u)du. \quad (15.21)$$

(Это приближение вполне пригодно для молекул газа, когда квантование энергий не заметно, а общее число молекул может быть очень большим.) В уравнении (15.21)  $n(u)du$  представляет собой число молекул, энергии которых лежат между значениями  $u$  и  $u + du$ . Перейдем от энергии к импульсу. Поскольку  $u = p^2/2m$ , имеем

$$n(p)dp = g(p)\exp(-\alpha)\exp(-\beta p^2/2m)dp.$$

Априорная вероятность  $g(p)$  того, что молекула имеет импульс в промежутке между  $p$  и  $p + dp$ , равна числу ячеек в фазовом пространстве, внутри которых такая молекула может существовать. Если каждая ячейка имеет исчезающе малый объем  $h^3$ , то

$$g(p)dp = \left( \iiint \iiint dx dy dz dp_x dp_y dp_z \right) / h^3,$$

где числитель представляет собой объем фазового пространства, занятый частицами с выделенными импульсами. Здесь  $\iiint dx dy dz = V$ , где  $V$  — объем, занятый газом в обычном пространстве координат, а  $\iiint dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$  ( $4\pi p^2 dp$  — объем шарового слоя радиусом  $p$  и толщиной  $dp$  в импульсном пространстве — см. рис. 9.11). Следовательно,

$$g(p)dp = 4\pi V p^2 dp / h^3 \quad (15.22)$$

и

$$n(p)dp = \frac{4\pi V p^2 \exp(-\alpha) \exp(-\beta p^2/2m)}{h^3} dp. \quad (15.23)$$

Теперь можно найти  $\exp(-\alpha)$ . Поскольку  $\int_0^\infty n(p)dp = N$ , интегрируя уравнение (15.23), получаем

$$N = (4\pi \exp(-\alpha) V / h^3) \int_0^\infty p^2 \exp(-\beta p^2/2m) dp = [\exp(-\alpha) V / h^3] (2\pi m / \beta)^{3/2}.$$

Здесь использован определенный интеграл

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}.$$

Следовательно,

$$\exp(-\alpha) = (N h^3 / V) (\beta / 2\pi m)^{3/2}$$

и

$$n(p)dp = 4\pi N (\beta / 2\pi m)^{3/2} p^2 \exp(-\beta p^2/2m) dp. \quad (15.24)$$

Чтобы найти  $\beta$ , вычислим полную энергию ансамбля частиц  $U$ . Так как  $p^2 = 2mu$  и  $dp = mdu/\sqrt{2mu}$ , можно написать уравнение (15.24) в форме

$$n(u)du = (2N\beta^{3/2}/\sqrt{\pi})\sqrt{u}\exp(-\beta u)du. \quad (15.25)$$

Полная энергия равна

$$U = \int_0^{\infty} un(u)du = (2N\beta^{3/2}/\sqrt{\pi}) \int_0^{\infty} u^{3/2} \exp(-\beta u) du = \frac{3}{2} \cdot N/\beta. \quad (15.26)$$

(Здесь использован определенный интеграл  $\int_0^{\infty} x^{3/2} \exp(-ax) dx = (3/4a^2) \times \sqrt{\pi/a}$ ).

Согласно кинетической теории газов, полная энергия  $U$   $N$  молекул идеального газа (а это как раз то, что мы рассматриваем) при абсолютной температуре  $T$  равна

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad (15.27)$$

где  $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$  дж·мол·град — постоянная Больцмана.

Уравнения (15.26) и (15.27) согласуются между собой, если

$$\beta = 1/kT. \quad (15.28)$$

Теперь когда параметры  $\alpha$  и  $\beta$  оценены, можно написать закон распределения по энергиям Больцмана в окончательном виде:

$$n(u) du = [2\pi N/(\pi kT)^{3/2}] \sqrt{u} \exp(-u/kT) du. \quad (15.29)$$

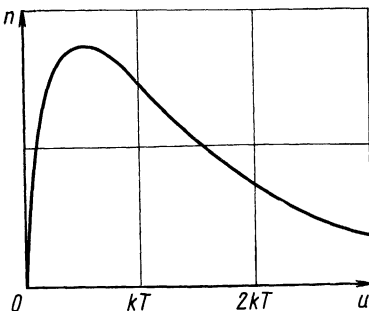
Это уравнение дает число молекул с энергиями между  $u$  и  $u + du$  в образце идеального газа, содержащего общее число  $N$  молекул и имеющего абсолютную температуру  $T$ . Больцмановское распределение по энергиям изображено графически на рис. 15.4. Кривая несимметрична, так как нижним пределом для  $u$  является  $u = 0$ , в то время как верхнего предела в принципе нет (хотя вероятность обнаружить энергии во много раз больше  $kT$  мала).

Согласно уравнению (15.26) полная энергия  $U$  ансамбля из  $N$  молекул равна  $U = (3/2)(N/\beta)$ . Средней энергией  $\bar{u}$ , приходящейся на одну молекулу, является  $U/N$ , поэтому

$$\bar{u} = \frac{3}{2} = 3kT/2. \quad (15.30)$$

При  $300^\circ \text{K}$  (что приблизительно сов-

Рис. 15.4. Энергетическое распределение Максвелла — Больцмана.



падает с комнатной температурой)  $u = 6,21 \cdot 10^{-21}$  дж/молекула  $\approx 1/25$  эв/молекула.

Эта средняя энергия одинакова для всех молекул при 300 °К, независимо от их массы.

### § 15.5. СКОРОСТИ МОЛЕКУЛ

Больцмановские распределения молекул по импульсам и скоростям можно получить из уравнения (15.29), заметив, что

$$u = p^2/2m = mv^2/2; \quad du = \frac{p}{m} dp = mv dv$$

Находим, что *распределение Больцмана по импульсам*

$$n(p) dp = [V\sqrt{2}\pi N / (\pi m k T)^{3/2}] p^2 \exp(-p^2/2mkT) dp \quad (15.31)$$

есть число молекул с импульсами от  $p$  до  $p + dp$ , а *распределение Больцмана по скоростям*

$$n(v) dv = [V\sqrt{2}\pi N m^{3/2} / (\pi k T)^{3/2}] v^2 \exp(-mv^2/2kT) dv \quad (15.32)$$

есть число молекул со скоростями от  $v$  до  $v + dv$ .

Последняя формула, впервые полученная Максвеллом в 1859 г., изображена графически на рис. 15.5.

Скорость молекулы со средней энергией  $3/2 kT$  равна

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3kT/m}, \quad (15.33)$$

так как  $1/2 m \overline{v^2} = 3/2 kT$ . Эта скорость обозначена символом  $v_{\text{ср.кв}}$ , поскольку она представляет собой квадратный корень из среднего квадрата молекулярной скорости — *среднюю квадратичную скорость*, а это не то же самое, что обычная средняя арифметическая скорость  $\bar{v}$ . Проиллюстрируем различие между двумя типами усреднения. Рассмотрим ансамбль из двух молекул, скорость одной из них равна 1 м/сек, а другой — 3 м/сек. Средняя скорость двух молекул составляет

$$\bar{v} = (v_1 + v_2)/2 = [(1 + 3)/2] \text{ м/сек} = 2 \text{ м/сек},$$

в то время как средняя квадратичная скорость равна  $v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{(v_1^2 + v_2^2)/2} = \sqrt{(1^2 + 3^2)/2} \text{ м/сек} = 2,24 \text{ м/сек}$ .

Соотношение между  $\bar{v}$  и  $v_{\text{ср.кв}}$  зависит от закона распределения молекул по рассматриваемым скоростям. Для распределения Больцмана  $v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{3\pi/8} \bar{v} \approx 1,09 \bar{v}$ , т. е. средняя квадратичная скорость примерно на 9% больше средней арифметической скорости.

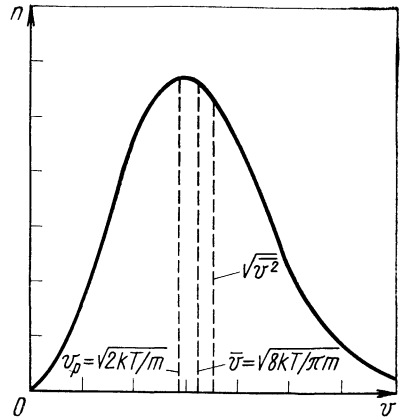


Рис. 15.5. Максвелл-больцмановское распределение по скоростям.

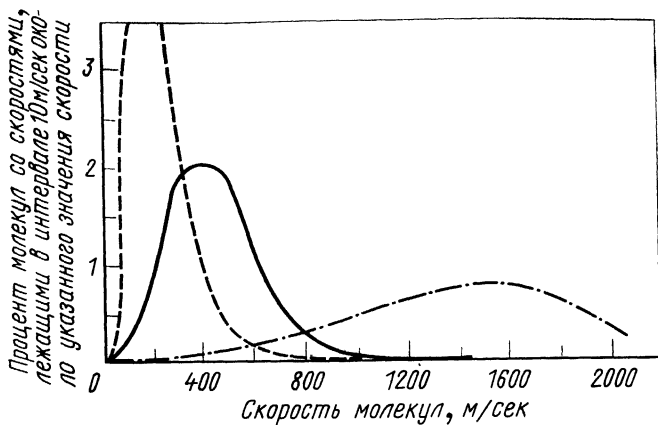


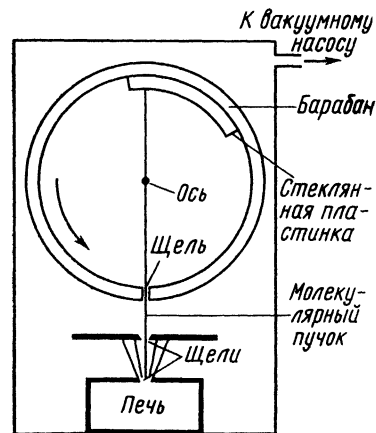
Рис. 15.6. Распределения молекул по скоростям в кислороде при 73° К (---), в кислороде при 273° К (—) и в водороде при 273° К (-·-·-).

Поскольку распределение Больцмана по скоростям не симметрично, наиболее вероятная скорость  $v_v$  меньше  $\bar{v}$ , и  $v_{ср.кв.}$ . Для нахождения  $v_v$  производную  $n(v)$  по  $v$  положив равной нулю и решим полученное уравнение относительно  $v$ :

$$v_v = \sqrt{2kT/m}. \quad (15.34)$$

Молекулы газа имеют скорости, лежащие в широком диапазоне по обе стороны от  $v_v$ . На рис. 15.6 показаны распределения по скоростям молекул кислорода при 73° К (—200° С) и 273° К (0° С) и водорода при 273° К. Наиболее вероятная скорость молекул растет с температурой и уменьшается с увеличением массы молекул. В соответствии с этим скорости молекул кислорода при 73° К в общем меньше, чем при 273° К, а скорости молекул водорода при 273° К в общем больше, чем скорости молекул кислорода при той же температуре. (Средняя энергия молекулы при 273° К, конечно, одна и та же и у водорода и у кислорода.)

Рис. 15.7. Эксперимент Цартмана и Ко.



Прямую проверку правильности максвелл-больцмановского распределения по скоростям осуществили в начале тридцатых годов Цартман и Ко. В этом опыте использовался прибор, показанный на рис. 15.7. В печи находились пары висмута при  $\sim 800^\circ \text{C}$ , часть молекул этих паров вылетала через щель и коллимировалась другой щелью, расположенной на близком расстоянии. Над второй щелью был расположен барабан, вращавшийся вокруг горизонтальной оси со скоростью 6000 об/мин. В тот момент, когда щель барабана была открыта для

пучка молекул висмута, порция молекул попадала внутрь барабана. Эти молекулы достигали противоположной стенки барабана, где была прикреплена стеклянная пластинка, в различные моменты времени в зависимости от их скоростей. Так как барабан вращался, то более быстрые и более медленные молекулы ударялись о разные части пластинки.

По возникавшему распределению осажденного на пластинке висмута можно было сделать выводы о распределении по скоростям молекул в пучке. Это распределение согласовалось с предсказаниями статистики Максвелла — Больцмана.

## § 15.6. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Непрерывное распределение по энергиям осуществляется только в поступательных движениях молекул. Как мы видели в гл. 14, вращения и колебания молекул квантованы и возможны лишь некоторые определенные значения энергий  $E_i$ . Закон распределения Больцмана для таких случаев можно написать в виде уравнения

$$n_i = n_0 g_i \exp(-E_i/kT), \quad (15.35)$$

которое представляет собой уравнение (15.20), где множитель  $\exp(-\alpha)$  заменен на  $n_0$ , а  $\beta u_i$  на  $E_i/kT$ .

Множитель  $\exp(-E_i/kT)$ , часто называемый *больцмановским фактором*, выражает относительную вероятность того, что квантовое состояние с энергией  $E_i$  оказывается занятым при температуре  $T$ . Множитель  $g_i$  — кратность (или *статистический вес*) уровня — есть число квантовых состояний с одинаковой энергией  $E_i$ . Предполагается, что все квантовые состояния имеют одну и ту же априорную вероятность (т. е. ячейки, представляющие их в фазовом пространстве, имеют одинаковые объемы), поэтому априорная вероятность  $g_i$  того, что занят энергетический уровень  $E_i$ , равна числу состояний, образующих уровень.

Применим уравнение (15.35) к вращательным энергетическим уровням молекулы. (Относительные заселенности атомных уровней энергии можно вычислить тем же способом.) Как известно, определенному вращательному квантовому числу  $J$  может соответствовать более одного вращательного состояния. Вырождение возникает из-за того, что компонента момента количества движения  $\mathbf{L}$  вдоль некоторого выделенного направления  $L_z$  может принимать любое кратное  $\hbar$  значение от  $J\hbar$  до 0 и далее до  $-J\hbar$ , а всего  $2J + 1$  возможных значений. Таким образом, имеется  $2J + 1$  возможных ориентаций  $\mathbf{L}$  относительно выделенного направления  $z$ , каждая из этих ориентаций соответствует особому квантовому состоянию. Значит, энергетический уровень с вращательным квантовым числом  $J$  имеет статистический вес  $g_J = 2J + 1$ . Для жесткой двухатомной молекулы  $E_J = J(J + 1)\hbar^2/2I$  и поэтому больцмановский фактор, соответствующий квантовому состоянию  $J$ , равен  $\exp[-J(J + 1)\hbar^2/2IkT]$ .

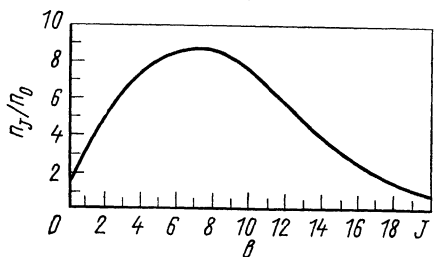
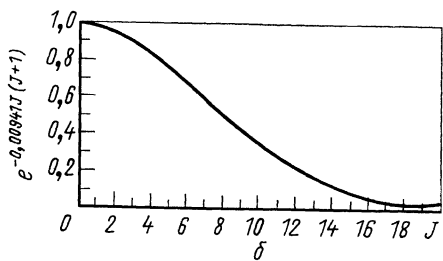
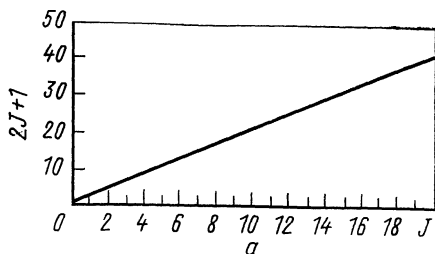


Рис. 15.8. Кратности (а), бальцмановские факторы (б) и относительные заселенности (в) вращательных уровней энергии молекулы СО при 20° С.

Формула распределения Больцмана для вероятности заселения вращательных энергетических уровней жесткой двухатомной молекулы имеет, таким образом, вид

$$n_J = (2J + 1) n_0 \times \exp[-J(J + 1)\hbar^2/2IkT]. \quad (15.36)$$

Здесь  $n_0$  — число молекул во вращательном состоянии с  $J = 0$ .

В § 14.1 было найдено, что момент инерции молекулы СО равен  $1,46 \cdot 10^{-46}$  кг·м<sup>2</sup>. Для образца газобразной окиси углерода при комнатной температуре 293°К (20°С) имеем:

$$\hbar^2/2IkT = (1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек})^2:$$

$$: (2 \cdot 1,46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \times$$

$$\times 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/}^\circ\text{К } 293^\circ\text{К}) = 0,00941$$

и, значит,  $n_J = (2J + 1)n_0 \times \exp[-0,00941 J(J + 1)]$ .

На рис. 15.8 представлены графики статистического веса  $2J + 1$ , бальцмановского фактора  $\exp[-0,00941 J(J + 1)]$  и относительной заселенности  $n_J/n_0$  для СО при 20°С в зависимости от  $J$ . Видно, что вращательный уровень энергии с  $J = 7$  заселен наиболее сильно, и при комнатной температуре примерно столько же молекул в образце СО находится на уровне с  $J = 19$ , сколько и на уровне с  $J = 0$ .

Чтобы найти аналитически наиболее заселенный энергетический уровень, нам нужно лишь продифференцировать  $n_J$  по  $J$  и приравнять производную  $dn_J/dJ$  нулю. В результате имеем следующее выражение для  $J_{\text{наиб.вер}}$ :

$$J_{\text{наиб.вер}} = (\sqrt{IkT/\hbar}) - (1/2). \quad (15.37)$$

Конечно, мы должны взять самое близкое к вычисленному значению целое число. В случае СО уравнение (15.37) дает  $J = 7,29$ , т. е. ближайшим квантовым числом является 7.

Интенсивности вращательных линий в молекулярных спектрах пропорциональны относительным заселенностям различных вращательных уровней энергии. Поэтому следует ожидать наибольших интенсивностей для линий, соответствующих исходным уровням, лежащим по соседству

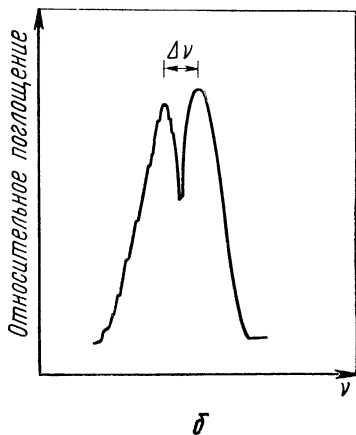
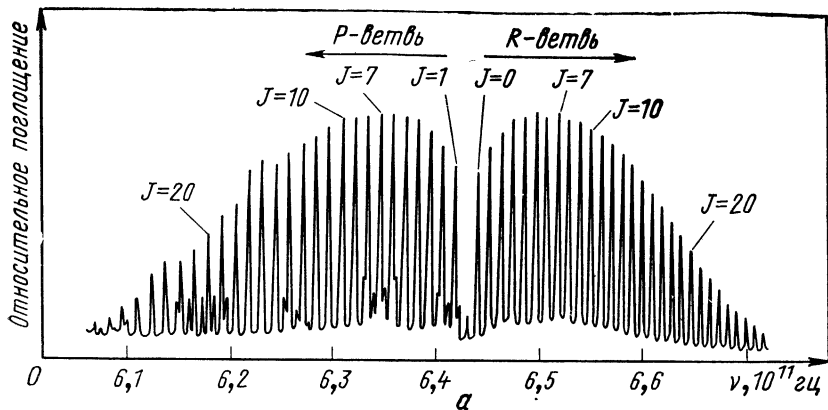


Рис. 15.9. Колебательно-вращательная полоса  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  для СО при высокой разрешающей способности ( $a$ ). Та же полоса при низкой разрешающей способности ( $b$ ).

с  $J_{\text{наиб.вер.}}$  и спада интенсивностей по мере удаления в обе стороны от этого значения  $J$ . На рис. 15.9,  $a$  показана колебательно-вращательная полоса СО для колебательного перехода  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ , измеренная с высокой разрешающей способностью. Линии идентифицированы согласно значениям  $J$  исходных вращательных уровней. И  $P$ - и  $R$ -ветви имеют максимумы при  $J = 7$ . На рис. 15.9,  $b$  изображена та же полоса, измеренная с недостаточной разрешающей способностью, и вращательная тонкая структура здесь не видна. Однако разность частот  $\Delta\nu$ , соответствующих максимумам  $P$ - и  $R$ -ветвей, можно измерить, а по ней с хорошей точностью определить момент инерции молекулы с помощью уравнений (14.43), (14.44) и (15.37).

### Задачи

1. Найдите термодинамическую вероятность наиболее вероятного распределения  $10^6$  одинаковых частиц по  $5 \cdot 10^5$  одинаковым ячейкам.
2. Найдите термодинамическую вероятность наименее вероятного распределения  $10^6$  одинаковых частиц по  $5 \cdot 10^5$  одинаковым ячейкам.

3. Докажите, что наиболее вероятная скорость молекулы идеального газа равна  $\sqrt{2kT/m}$ .

4. Докажите, что средняя скорость молекулы идеального газа равна  $\sqrt{8kT/\pi m}$ .

5. Найдите среднюю величину  $1/v$  для газа, подчиняющегося статистике Максвелла — Больцмана.

6. Какая доля молекул идеального газа имеет компоненты скорости в некотором определенном направлении больше, чем удвоенная наиболее вероятная скорость?

7. Из канала ядерного реактора испускается поток в  $10^{12}$  нейтрон/( $m^2 \cdot сек$ ). Вычислите плотность нейтронов в пучке, если эти нейтроны имеют максвелл-больцмановское распределение по энергии, соответствующее  $T = 300^\circ K$ .

8. Частота колебаний молекулы  $H_2$  равна  $1,32 \cdot 10^{14}$  *гц*.

а) Найдите относительные заселенности колебательных состояний с  $v = 0, 1, 2, 3$  и 4 при  $5000^\circ K$ .

б) Могут ли заселенности состояний с  $v = 2$  и  $v = 3$  быть равными? Если да, то при какой температуре?

9. Момент инерции молекулы  $H_2$  равен  $4,64 \cdot 10^{-48}$  *кг·м<sup>2</sup>*.

а) Найдите относительные заселенности вращательных состояний с  $J = 0, 1, 2, 3$  и 4 при  $300^\circ K$ .

б) Могут ли оказаться равными заселенности состояний с  $J = 2$  и  $J = 3$ ? Если да, то при какой температуре?

10. Докажите правильность уравнения (15.37).

11. Температура хромосферы Солнца составляет приблизительно  $5000^\circ K$ . Найдите относительные количества атомов водорода в хромосфере, находящихся на уровнях энергии с  $n = 1, 2, 3$  и 4. (Конечно, необходимо учесть кратность каждого уровня.)

12. Молекула  $N_2O$  линейна и имеет длину связи N — N, равную  $1,126$  Å, а длина связи N — O равна  $1,191$  Å. Масса атома  $O^{18}$  составляет  $2,66 \cdot 10^{-26}$  *кг*, а атома  $N^{14}$  —  $2,32 \cdot 10^{-26}$  *кг*.

а) Каково квантовое число наиболее заселенного вращательного уровня энергии при  $300^\circ K$ ?

б) Начертите график зависимости  $n_1/n_0$  от  $J$  при  $300^\circ K$ .



# Глава 16

## КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

Хотя закон распределения Максвелла — Больцмана был выведен в предыдущей главе способом, согласующимся с квантовой механикой, в точности те же результаты получаются и при чисто классическом подходе. Как мы видели, нет существенной разницы между случаями, когда возможен непрерывный набор значений энергии (например, при поступательном движении молекул газа) и когда энергии ограничены дискретным рядом определенных уровней (примером последнего случая служит вращательное состояние молекулы). В любом случае предполагается, что частицы, с которыми приходится иметь дело, отличимы друг от друга. (Это справедливо для молекул в газе, но не верно, скажем, для фотонов внутри замкнутой оболочки или для электронов в металле.) Для неразличимых частиц становятся важными квантовые соображения, и законы распределений, которым они подчиняются, существенно отличаются от закона Максвелла — Больцмана. В настоящей главе будут выведены законы статистических распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака. Эти законы применимы соответственно к идентичным неразличимым частицам, не подчиняющимся принципу Паули (например, к фотонам), и частицам, на которые распространяется его действие (например, электронам).

### § 16.1. СТАТИСТИКА БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА

Основное различие между статистиками Максвелла — Больцмана и Бозе — Эйнштейна состоит в том, что первой подчиняются одинаковые частицы, которые можно каким-либо образом отличить друг от друга, в то время как последняя определяет поведение одинаковых частиц, которые нельзя различить, хотя и можно сосчитать. В статистике Бозе — Эйнштейна предполагается, что все квантовые состояния имеют равные априорные вероятности и поэтому  $g_i$  представляют собой числа состояний, имеющих одинаковую энергию  $u_i$ . (Такое же предположение было сделано в § 15.6 в связи с рассмотрением вращательных состояний молекулы.) Каждое квантовое состояние соответствует ячейке в фазовом пространстве, поэтому сначала определим число способов, которыми  $n_i$  неразличимых частиц могут распределиться по  $g_i$  ячейкам.

Рассмотрим ряд из  $n_i + g_i - 1$  предметов, расположенных вдоль линии (рис. 16.1). Заметим, что  $g_i - 1$  предметов можно рассматривать

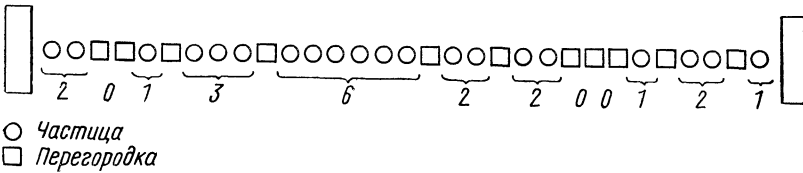


Рис. 16.1. Последовательность  $n_i$  неразличимых частиц, разделенная  $g_i - 1$  перегородками на  $g_i$  ячеек.

как перегородки, разделяющие интервалы, общее количество которых  $g_i$ . Тогда весь набор предметов представляет собой тем самым  $n_i$  частиц, размещенных в  $g_i$  ячейках. На рисунке  $g_i = 12$ , а  $n_i = 20$ . С помощью 11 перегородок 20 частиц разделены по 12 ячейкам. Первая ячейка содержит две частицы, вторая ни одной, третья одну частицу, четвертая три частицы и т. д. Существует  $(n_i + g_i - 1)!$  перестановок, которые можно произвести с  $n_i + g_i - 1$  объектами, но среди них  $n_i!$  перестановок  $n_i$  частиц между собой и  $(g_i - 1)!$  взаимных перестановок  $g_i - 1$  перегородок не влияют на распределение. Следовательно, возможны  $(n_i + g_i - 1)!/n_i!(g_i - 1)!$  различных между собой размещений из  $n_i$  неразличимых частиц по  $g_i$  ячейкам.

Вероятность  $W$  общего распределения  $N$  частиц есть произведение

$$W = \prod \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (16.1)$$

чисел различных размещений частиц по состояниям, соответствующим каждой энергии.

Теперь допустим, что  $(n_i + g_i) \gg 1$ . Тогда  $(n_i + g_i - 1)$  можно заменить на  $(n_i + g_i)$ , а взяв натуральный логарифм от обеих частей уравнения (16.1), получим  $\ln W = \sum [\ln(n_i + g_i)! - \ln n_i! - \ln(g_i - 1)!]$ . Формула Стирлинга  $\ln n! = n \ln n - n$  позволяет нам переписать выражение для  $\ln W$  в виде:

$$\ln W = \sum [(n_i + g_i) \ln(n_i + g_i) - n_i \ln n_i - \ln(g_i - 1)! - g_i]. \quad (16.2)$$

Как и раньше, условие наибольшей вероятности этого распределения состоит в том, что малые изменения  $\delta n_i$  любого из отдельных  $n_i$  не влияют на величину  $W$ . Если при изменении  $n_i$  на величину  $\delta n_i$   $\ln W$  меняется на  $\delta \ln W$ , то указанное выше условие можно записать так:  $\delta \ln W_{\text{макс}} = 0$ .

Следовательно, если вероятность  $W$  из уравнения (16.2) максимальна, то

$$\delta \ln W_{\text{макс}} = \sum [\ln(n_i + g_i) - \ln n_i] \delta n_i = 0. \quad (16.3)$$

Здесь мы использовали тот факт, что  $\delta \ln n = \delta n/n$ .

Как и в § 15.4, объединим закон сохранения частиц

$$\sum \delta n_i = 0 \quad (16.4)$$

и закон сохранения энергии

$$\sum u_i \delta n_i = 0. \quad (16.5)$$

Для этого умножим первое из этих уравнений на  $-\alpha$ , а второе на  $-\beta$  и сложим с уравнением (16.3). В результате имеем:

$$\Sigma [\ln(n_i + g_i) - \ln n_i - \alpha - \beta u_i] \delta n_i = 0.$$

Так как  $\delta n_i$  независимы, то величина в скобках должна равняться нулю для каждого  $i$ . Значит,

$$\ln [(n_i + g_i)/n_i] - \alpha - \beta u_i = 0;$$

$$1 + g_i/n_i = \exp \alpha \exp(\beta u_i)$$

и

$$n_i = g_i / [\exp \alpha \exp(\beta u_i) - 1]. \quad (16.6)$$

Подставив вместо  $\beta$  взятую из уравнения (15.28) величину

$$\beta = 1/kT, \quad (16.7)$$

мы получим закон распределения Бозе — Эйнштейна:

$$n_i = g_i / [\exp \alpha \exp(u_i/kT) - 1]. \quad (16.8)$$

## § 16.2. ИЗЛУЧЕНИЕ ЧЕРНОГО ТЕЛА

Каждое вещество испускает электромагнитное излучение, характер которого зависит от природы и температуры вещества. Мы уже рассматривали дискретные спектры возбужденных газов, возникающие в связи с электронными переходами внутри отдельных атомов. Другая, противоположная по характеру ситуация связана с плотными веществами, такими, как твердые тела, излучающими непрерывные спектры, в которых присутствуют все частоты. Атомы твердого вещества расположены так тесно, что их взаимодействия приводят к возникновению множества расположенных близко квантовых состояний, не отличающихся от непрерывной полосы разрешенных энергий.

Способность тела излучать тесно связана с его способностью поглощать излучение. Этому и следует ожидать, так как тело при постоянной температуре находится в тепловом равновесии с окружающей средой и должно поглощать энергию из этой среды в той же степени, в какой оно излучает энергию. В качестве идеального удобно рассматривать тело, которое поглощает все падающее на него излучение, независимо от его частоты. Такое тело называется *черным телом*.

Легко предложить эксперимент, доказывающий, что черное тело является наилучшим излучателем из всех возможных. В таком опыте (рис. 16.2) должны использоваться две одинаковые пары разнородных поверхностей. Между поверхностями  $I'$  и  $II'$  не наблюдается разности температур. При данной температуре интенсивность излучения энергии поверхностями  $I$  и  $I'$  составляет  $e_1$  вт/м<sup>2</sup>, в то время как для поверхностей  $II$  и  $II'$  интенсивность излучения равна  $e_2$ . Поверхности  $I$  и  $I'$  поглощают некоторую часть  $a_1$  излучения, падающего на них, а  $II$  и  $II'$

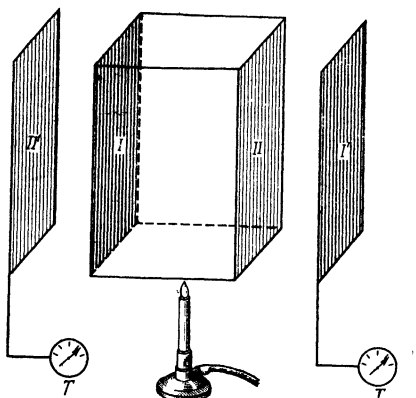


Рис. 16.2. Поверхности  $I$  и  $I'$  идентичны и отличны от пары идентичных поверхностей  $II$  и  $II'$ .

поглощают какую-то другую часть излучения  $a_2$ . Следовательно,  $I'$  поглощает энергию, испускаемую  $II'$ , с интенсивностью, пропорциональной  $a_1 e_2$ , а  $II'$  поглощает энергию, излучаемую  $I$ , с интенсивностью, пропорциональной  $a_2 e_1$ . Поскольку  $I$  и  $II'$  остаются при одной и той же температуре, должно выполняться условие  $a_1 e_2 = a_2 e_1$  или

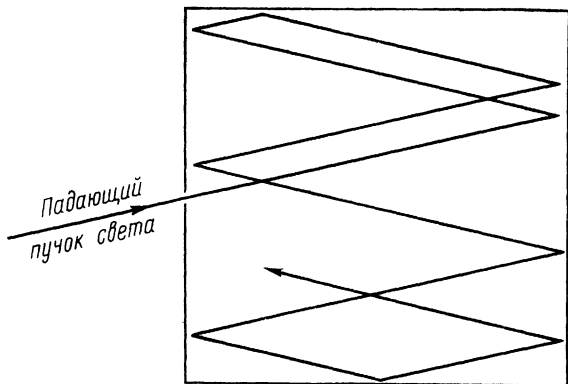
$$e_1/a_1 = e_2/a_2. \quad (16.9)$$

Способность тела испускать излучение пропорциональна его поглощательной способности. Предположим, что  $I$  и  $I'$  черные тела (так что  $a_1 = 1$ ), в то время как  $II$  и  $II'$  таковыми не являются (значит,  $a_2 < 1$ ).

Тогда  $e_1 = e_2/a_2$  и, поскольку  $a_2 < 1$ ,  $e_1 > e_2$ . Черное тело при данной температуре излучает энергию интенсивнее любого другого тела.

Причина использования идеализированного черного тела при обсуждении вопросов теплового излучения заключается в том, что подлинную сущность природы излучающего тела теперь можно не принимать во внимание, так как все черные тела ведут себя по отношению к излучению одинаково. В лабораторных условиях приближением к черному телу служит полый предмет с очень маленьким отверстием (рис. 16.3). Любое излучение, попадающее в отверстие, проходит в полость, где, оказавшись в ловушке, испытывает многократные отражения пока не поглотится. Стенки полости постоянно испускают и поглощают излучение, а именно свойствами этого излучения (*излучения черного тела*) мы и интересуемся. Экспериментально можно изучать излучение черного тела, просто исследуя то, что испускается из отверстия. Резуль-

Рис. 16.3. Отверстие в стенке полого предмета является превосходным приближением к черному телу.



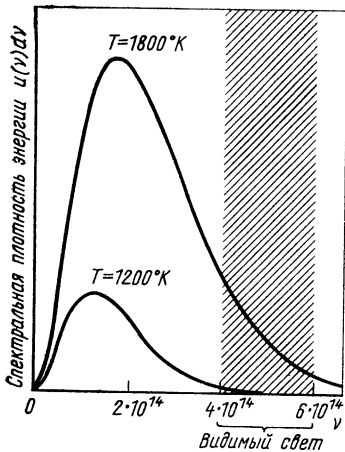


Рис. 16.4. Спектры черного тела. Спектральное распределение энергии излучения зависит только от температуры тела.

таты согласуются с нашим повседневным опытом: горячее черное тело излучает больше, чем холодное, а в спектре горячего черного тела имеется пик при более высокой частоте, чем в спектре холодного тела. Вспомним поведение железного стержня, постепенно нагреваемого до высоких температур. Сначала он светится тускло красным светом, затем становится оранжево-красным и, наконец, становится «нагретым добела». На рис. 16.4 показаны спектры излучения черного тела для двух температур.

Некоторые особенности излучения черного тела можно понять, считая черное тело термодинамической системой, рабочим веществом которой служит электромагнитное излучение. На этой основе легко показать, например, что плотность энергии излучения черного тела внутри полости зависит только от температуры ее стенок. Предположим, что это утверждение неверно и что возможны две полости  $A$  и  $B$ , стенки которых находятся при одинаковой температуре, но плотность энергии в полости  $A$  выше, чем в полости  $B$  (рис. 16.5, а). Если полости соединить между собой, как показано на рис. 16.5, б, то энергия излучения будет перетекать из  $A$  в  $B$ , пока плотности энергии в обеих полостях не станут одинаковыми. Разъединим полости и вновь закупорим их. Теперь от стенок полости  $A$  тепло начнет переходить внутрь, чтобы возместить утечку излучения в полость  $B$ . Поэтому, когда восстановится равновесие, полость  $A$  будет при меньшей температуре, чем вначале. Между тем часть излучения, перетекшего в полость  $B$ , поглотится ее стенками и, когда установится равновесие, полость  $B$  окажется при большей тем-

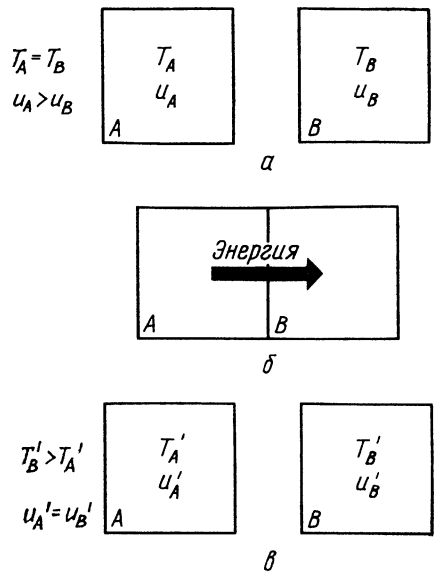


Рис. 16.5. Плотность энергии излучения черного тела  $u$  зависит только от температуры тела  $T$ . В противном случае существовала бы возможность перетекания лучистой энергии от одного тела к другому, когда оба тела имеют одинаковую начальную температуру, что нарушает второй закон термодинамики. Гипотетическая ситуация, изображенная здесь, невозможна.

пературе, чем вначале (рис. 16.5, *в*). Таким образом, у нас теперь имеются два резервуара тепла при разных температурах, а это значит, что, соединив их в тепловую машину, можно совершать с ее помощью работу до тех пор, пока обе полости не окажутся вновь при одинаковой температуре, которая будет ниже первоначальной. Затем мы разведем составляющие тепловую машину полости, составим их вместе еще раз, как показано на рис. 16.5, *а*, и снова повторим весь цикл. Можно продолжать этот процесс до тех пор, пока в полостях не останется энергии. Однако второе начало термодинамики утверждает, что нельзя построить машину, работающую циклично и не производящую никакого другого действия, кроме извлечения тепла из резервуара и совершения равноценного количества работы (а полости *A* и *B*, первоначально находившиеся при одинаковой температуре, с точки зрения термодинамики представляют собой единый резервуар). Следовательно, плотность энергии излучения внутри полости зависит *только* от температуры полости, так как мы доказали, что иная ситуация абсурдна. Черное тело эквивалентно отверстию в стенке полости, а это означает, что интенсивность, с которой черное тело излучает энергию, тоже зависит только от температуры тела.

### § 16.3. ФОРМУЛА РЭЛЕЯ — ДЖИНСА

Нам хотелось бы получить общую формулу для спектра излучения черного тела, т. е. иметь возможность объяснить эмпирические кривые, подобные изображенным на рис. 16.4.

Убедимся сначала в том, что форма спектра — распределение энергии по различным длинам волн излучения — есть функция лишь температуры черного тела.

Доказательство подобно использованному в предыдущем параграфе, за исключением того, что теперь мы помещаем между соединяемыми полостями фильтр, чтобы пропустить из полости *A* в полость *B* излучение лишь в узком интервале длин волн. Мы заключаем, что интенсивность излучения энергии в этом интервале длин волн одинакова для всех черных тел при данной температуре. Следовательно, спектры всех черных тел должны описываться одной и той же формулой.

Проблему спектра черного тела в конце девятнадцатого века Рэлей и Джинс исследовали с помощью классической физики, так как понятия об электромагнитных квантах еще не было. Они представляли излучение внутри полости, находящейся при температуре *T*, стенки которой являются совершенными отражателями, как ряд стоячих электромагнитных волн (что, по существу, есть трехмерное обобщение стоячих волн в натянутой струне). Условие возникновения стоячих волн в такой полости заключается в том, что длины пробега от стенки до стенки в любом направлении должны равняться целому числу половин длины волн, так чтобы у каждой отражающей поверхности располагался узел. Если полость является кубом, длина каждой стороны которого *L*, то это условие означает, что для возникновения стоячих волн

в направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно длины волн должны быть таковы, чтобы

$$j_x = 2L/\lambda = 1, 2, 3, \dots; \quad (16.10)$$

$$j_y = 2L/\lambda = 1, 2, 3, \dots; \quad (16.11)$$

$$j_z = 2L/\lambda = 1, 2, 3, \dots \quad (16.12)$$

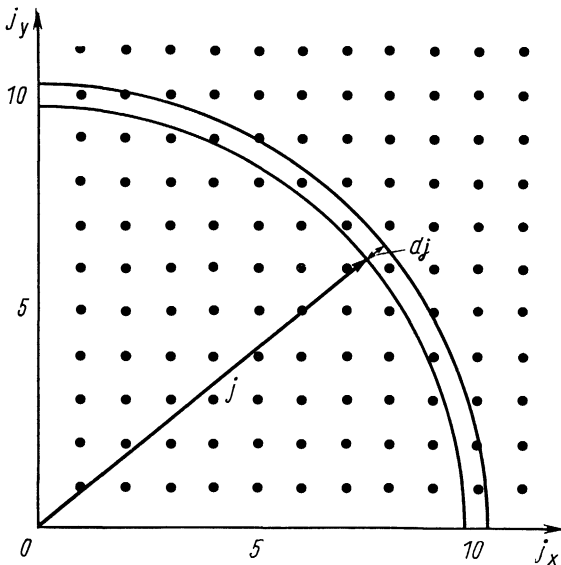
Для стоячей волны, возникающей в любом произвольном направлении, должно тогда быть справедливым условие

$$j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 = (2L/\lambda)^2, \quad \left. \begin{array}{l} j_x = 0, 1, 2, \dots; \\ j_y = 0, 1, 2, \dots; \\ j_z = 0, 1, 2, \dots, \end{array} \right\} \quad (16.13)$$

чтобы стоячая волна с обеих сторон оканчивалась узлами. (Конечно, если  $j_x = j_y = j_z = 0$ , то волны нет, хотя она может возникнуть, если какой-либо один или два  $j$  равны нулю.)

Чтобы подсчитать число стоячих волн  $n(\lambda)d\lambda$  на единицу объема внутри полости с длинами волн, лежащими между  $\lambda$  и  $\lambda + d\lambda$ , нужно определить число наборов значений  $j_x, j_y, j_z$ , для которых длины волн попадают в этот интервал, и затем разделить это число на объем полости  $L^3$ . Представим себе  $j$ -пространство с координатными осями  $j_x, j_y$  и  $j_z$ . На рис. 16.6 показана часть  $j_x, j_y$ -плоскости такого пространства. Каждая точка в  $j$ -пространстве соответствует допустимому набору значений  $j_x, j_y, j_z$  и, следовательно, стоячей волне. Если  $j$  — вектор, про-

Рис. 16.6. Каждая точка в  $j$ -пространстве соответствует возможной стоячей волне.



веденный из начала координат в определенную точку  $j_x, j_y, j_z$ , то его величина

$$j = \sqrt{j_x^2 + j_y^2 + j_z^2}. \quad (16.14)$$

Общее число длин волн между  $\lambda$  и  $\lambda + d\lambda$  равно числу точек в  $j$ -пространстве, расстояния от которых до начала координат лежат между  $j$  и  $j + dj$ . Объем шарового слоя радиусом  $j$  и толщиной  $dj$  равен  $4\pi j^2 dj$ , но для нас представляет интерес лишь один октант этого слоя, включающий в себя положительные значения  $j_x, j_y$  и  $j_z$ .

Значит,

$$N(j)dj = (1/8)4\pi j^2 dj = (\pi/2)j^2 dj. \quad (16.15)$$

Из уравнений (16.13) и (16.14) имеем

$$j = 2L/\lambda; \quad (16.16)$$

$$dj = -(2L/\lambda^2)d\lambda. \quad (16.17)$$

Так как увеличение  $\lambda$  соответствует уменьшению  $j$ , то общее число допустимых длин волн в полости составляет

$$N(\lambda)d\lambda = -N(j)dj = (\pi/2)(2L/\lambda)^2(2L/\lambda^2)d\lambda = 4\pi L^3 d\lambda/\lambda^4. \quad (16.18)$$

Объем полости равен  $L^3$ , откуда следует, что число стоячих волн на единицу объема равно

$$n(\lambda)d\lambda = (1/L^3)N(\lambda)d\lambda = 4\pi d\lambda/\lambda^4. \quad (16.19)$$

Уравнение (16.19), полученное Рэлеем, не зависит от формы полости, даже несмотря на то, что при его выводе мы считали полость кубом. Чем меньше длина волны, тем больше число появляющихся стоячих волн, что согласуется с интуитивными представлениями. Джинс усовершенствовал эту картину, указав, что для каждой стоячей волны имеются два направления поляризации. Значит, действительное число независимых *стоячих волн в полости* вдвое больше указанного выше количества или

$$n(\lambda)d\lambda = 8\pi d\lambda/\lambda^4. \quad (16.20)$$

Теперь определим среднюю энергию, приходящуюся на стоячую волну. Согласно теореме о равномерном распределении энергии средняя энергия, которая приходится на одну степень свободы выделенного объекта (такого, как молекула газа, гармонического осциллятора, жесткого ротатора и т. д.), являющегося частью системы таких объектов, находящейся в тепловом равновесии при абсолютной температуре  $T$ , равна  $1/2 kT$ . (Этот результат выведен для гармонического осциллятора в § 19.2.) Каждая стоячая волна в заполненной излучением полости соответствует двум степеням свободы. Этот вывод следует из наблюдения, что каждая волна возникает благодаря наличию атомного осциллятора в стенке полости, а такой осциллятор имеет две степени свободы: одну, соответствующую его кинетической энергии, а другую — потенциальной. (Заметим, что электромагнитная волна содержит как электрическую, так и магнитную энергию, что опять-таки означает



две степени свободы.) Каждая стоячая волна, таким образом, имеет среднюю энергию  $2 \cdot \frac{1}{2} kT$  или  $kT$  и общая энергия  $u(\lambda)d\lambda$ , приходящаяся на единицу объема полости в интервале длин волн от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ , есть

$$u(\lambda)d\lambda = kTn(\lambda)d\lambda = 8\pi kT d\lambda/\lambda^4. \quad (16.21)$$

Уравнение (16.21) — формула Рэлея — Джинса — и есть то выражение, которое мы искали для формы спектра черного тела.

Чтобы выразить формулу Рэлея — Джинса через  $\nu$ , заметим, что так как  $\lambda = c/\nu$ , то  $d\lambda = cd\nu/\nu^2$ , и поскольку увеличение частоты приводит к уменьшению длины волны,  $u(\lambda)d\lambda = -u(\nu)d\nu$ , следовательно,

$$u(\nu)d\nu = 8\pi\nu^2 kT d\nu/c^3. \quad (16.22)$$

При первом же взгляде на любую из двух записей формулы Рэлея — Джинса (являющихся строгим следствием классической физики) становится очевидным, что они безнадежно непригодны. При увеличении  $\nu$ , соответствующем переходу в ультрафиолетовую часть спектра, уравнение (16.22) указывает на возрастание интенсивности излучения энергии, пропорциональное  $\nu^2$ , и в предельном случае бесконечно больших частот  $u(\nu)d\nu$  приближается к бесконечности. В действительности же, как видно из рис. 16.4,  $u(\nu) \rightarrow 0$  при  $\nu \rightarrow \infty$ . Противоречие между теорией и экспериментом было сразу же расценено как решающее и стало известно под названием «ультрафиолетовой катастрофы».

#### § 16.4. ФОРМУЛА ПЛАНКА ДЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

В чем же ошиблись Рэлей и Джинс? Ответ состоит в том, что теорема о равномерном распределении энергии справедлива лишь для непрерывного распределения возможных энергий, а энергия, содержащаяся в электромагнитных волнах частоты  $\nu$  (как мы теперь уже знаем), в действительности квантована по  $h\nu$ . Определим среднюю энергию  $\bar{E}$  осциллятора, для которого возможные значения энергии ограничены величинами  $E_n = nh\nu$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . Относительная вероятность того, что осциллятор имеет энергию  $E_n$  при температуре  $T$ , определяется бoльцмановским фактором  $\exp(-E_n/kT)$ . Для нахождения  $\bar{E}$  просуммируем величины  $E_n \exp(-E_n/kT)$  по всем  $n$  от  $n = 0$  до  $n = \infty$  и затем разделим результат на сумму значений  $\exp(-E_n/kT)$  по всем  $n$ , чтобы отнормировать его:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp(-E_n/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/kT)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-nh\nu/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/kT)} \times \\ &\times (-nh\nu/kT) \left| \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/kT) = \exp(-h\nu/kT) + \right. \\ &+ 2 \exp(-2h\nu/kT) + \dots \left. / [1 + \exp(-h\nu/kT) + \exp(-2h\nu/kT) + \dots] = \right. \\ &= h\nu \frac{d}{d(-h\nu/kT)} \ln[1 + \exp(-h\nu/kT) + \exp(-2h\nu/kT) + \dots]. \end{aligned}$$

Величина, стоящая в этой формуле в скобках под знаком логарифма, есть геометрическая прогрессия, для которой отношение последовательных членов составляет  $\exp(-h\nu/kT)$ . Сумма прогрессии равна  $1/[1 - \exp(-h\nu/kT)]$  и, таким образом, *средняя энергия квантованного осциллятора* равна

$$\bar{E} = h\nu \frac{d}{d(-h\nu/kT)} \ln \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (16.23)$$

Результатом этого расчета стала формула для спектральной плотности энергии в полости, полученная в 1900 г. Максом Планком:

$$u(\nu)d\nu = (8\pi h/c^3)\nu^3 d\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1]. \quad (16.24)$$

*Формула Планка* превосходно согласовалась с данными опытов, а подкрепленная в 1905 г. созданной Эйнштейном квантовой теорией фотоэлектрического эффекта она явилась первым шагом в развитии современной физики.

Теперь в качестве упражнения в методах квантовой статистики получим уравнение (16.24) с помощью закона распределения Бозе — Эйнштейна. Как и раньше, нашей моделью черного тела будет полость в некотором непрозрачном веществе. Эта полость объемом  $V$  содержит большое число неразличимых фотонов с разными частотами. Фотоны не подчиняются принципу Паули и поэтому являются частицами, следующими закону распределения Бозе — Эйнштейна. Априорная вероятность  $g(p)$  того, что фотон имеет импульс в интервале от  $p$  до  $p + dp$ , равна удвоенному числу ячеек в импульсном пространстве, в пределах которых может существовать такой фотон. Причина разрешенной двойной заселенности каждой ячейки в том, что фотоны одинаковой частоты могут иметь два разных направления поляризации (быть поляризованными по часовой стрелке и против нее). Следовательно, используя рассуждения, которые привели к уравнению (15.22), получим

$$g(p)dp = 8\pi V p^2 dp / h^3.$$

Так как импульс фотона  $p = h\nu/c$ , то  $p^2 dp = h^3 \nu^2 d\nu / c^3$  и

$$g(\nu)d\nu = (8\pi V/c^3)\nu^2 d\nu. \quad (16.25)$$

Теперь оценим лагранжев множитель  $\alpha$ , входящий в уравнение (16.8). Отметим, что число фотонов в полости *не должно* сохраняться. В отличие от молекул газа или электронов фотоны рождаются и уничтожаются, поэтому, хотя общая энергия излучения внутри полости должна оставаться постоянной, число фотонов, несущих эту энергию, может меняться. Например, одновременно с поглощением одного фотона с энергией  $2h\nu$  могут испуститься два фотона с энергией  $h\nu$ . Следовательно,  $\sum \delta n_i \neq 0$ , что мы можем выразить, положив  $\alpha$  равным нулю, так как уравнение (16.4) умножается на  $\alpha$ .

Подставив уравнение (16.25) для  $g_i$  и  $h\nu$  вместо  $u_i$  в закон распределения Бозе — Эйнштейна [см. уравнение (16.8)] и приняв  $\alpha = 0$ , найдем, что число фотонов с частотами от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  в составе излучения,

находящегося внутри полости объемом  $V$ , стенки которой имеют абсолютную температуру  $T$ , равно

$$n(\nu) d\nu = (8\pi V/c^3) \nu^2 d\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1]. \quad (16.26)$$

Соответствующая спектральная плотность энергии  $u(\nu) d\nu$ , представляющая собой количество энергии в единице объема в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ , определяется выражением

$$u(\nu) d\nu = h\nu n(\nu) d\nu / V = (8\pi h/c^3) \nu^3 d\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1]. \quad (16.24)$$

Это есть формула Планка, согласующаяся с экспериментальными данными.

Из формулы Планка можно получить два интересных результата. Чтобы найти длину волны, соответствующую наибольшей плотности энергии, выразим уравнение (16.24) через длины волн и положим  $du(\lambda)/d\lambda = 0$ . Решив это уравнение, получим для  $\lambda = \lambda_{\text{макс}}$  выражение:  $hc/kT\lambda_{\text{макс}} = 4,965$ , что удобнее выразить в виде

$$\lambda_{\text{макс}} T = hc/4,965k = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{°К}. \quad (16.27)$$

Уравнение (16.27) известно как *закон смещения Вина*. Оно количественно выражает опытный факт, заключающийся в том, что пик в спектре черного тела по мере повышения температуры смещается в сторону все более коротких длин волн (более высоких частот).

Из уравнения (16.24) можно получить также общую плотность энергии  $u$  внутри полости. Она представляет собой интеграл от плотности энергии по всем частотам  $u = \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu = (8\pi^3 k^4/15c^3 h^3) T^4 = aT^4$ , где  $a$  — универсальная постоянная. Общая плотность энергии пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры стенок полости. Таким образом, следует ожидать, что энергия  $e$ , излучаемая черным телом с единицы площади в секунду, тоже пропорциональна  $T^4$ . Этот вывод выражается *законом Стефана — Больцмана*:

$$e = \sigma T^4, \quad (16.28)$$

где постоянная Стефана  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-9} \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°К}^4)$ .

Закон смещения Вина и закон Стефана — Больцмана качественно проявляются на рис. 16.4: с увеличением температуры максимум кривой сдвигается к более высоким частотам, а общая площадь под ним быстро растет.

## § 16.5. СТАТИСТИКА ФЕРМИ — ДИРАКА

Статистика Ферми — Дирака применяется к неразличимым частицам, подчиняющимся принципу Паули. Наш вывод закона распределения Ферми — Дирака поэтому аналогичен выводу закона распределения Бозе — Эйнштейна, за исключением того, что теперь каждую ячейку (т. е. квантовое состояние) может занимать самое большее одна частица.

Если имеется  $g_i$  ячеек, соответствующих одной и той же энергии, и  $n_i$  частиц, то  $n_i$  ячеек заполнены, а  $(g_i - n_i)$  вакантны.  $G_i$  ячеек можно расположить по порядку разными способами, число которых равно  $g_i!$ .  $n!$  перестановок между собой заполненных ячеек несущественны, так как частицы неразличимы.  $(g_i - n_i)!$  перестановок вакантных ячеек также не имеют значения, поскольку ячейки не заполнены. Таким образом, число различных расположений частиц по ячейкам равно  $g_i!/n_i!(g_i - n_i)!$ . Вероятность  $W$  общего распределения частиц есть следующее произведение:

$$W = \prod (g_i!/n_i!(g_i - n_i)!). \quad (16.29)$$

Возьмем натуральный логарифм обеих частей:

$$\ln W = \sum [\ln g_i! - \ln n_i! - \ln (g_i - n_i)!].$$

Формула Стирлинга  $\ln n! = n \ln n - n$  позволяет записать приведенное выше выражение для  $W$  в виде

$$\ln W = \sum [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)]. \quad (16.30)$$

Чтобы это распределение соответствовало максимуму вероятности, малые изменения  $\delta n_i$  любого из отдельных  $n_i$  не должны менять  $W$ . Значит,

$$\delta \ln W_{\text{макс}} = \sum [-\ln n_i + \ln (g_i - n_i)] \delta n_i = 0. \quad (16.31)$$

Как и раньше, учтем сохранение числа частиц и энергии, добавив к уравнению (16.31) выражения  $-\alpha \sum \delta n_i = 0$  и  $-\beta \sum u_i \delta n_i = 0$ . Это приводит нас к следующему результату:

$$\sum [-\ln n_i + \ln (g_i - n_i) - \alpha - \beta u_i] \delta n_i = 0. \quad (16.32)$$

Так как  $\delta n_i$  независимы, то величина в скобках должна обращаться в нуль для каждого значения  $i$  и поэтому

$$\begin{aligned} \ln \frac{(g_i - n_i)}{n_i} - \alpha - \beta u_i &= 0; \\ g_i/n_i - 1 &= \exp \alpha \exp \beta u_i; \\ n_i &= g_i / (\exp \alpha \exp \beta u_i + 1). \end{aligned} \quad (16.33)$$

Подставляя  $\beta = 1/kT$ , получим закон распределения Ферми — Дирака:

$$n_i = g_i / (\exp \alpha \exp u_i/kT + 1). \quad (16.34)$$

Наиболее важным применением закона распределения Ферми — Дирака является теория свободных электронов в металлах, которую мы изучим в гл. 19.

## § 16.6. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, мы получили статистические законы распределения: *Максвелла — Больцмана*

$$n_i = g_i / [\exp \alpha \exp (u_i/kT)]; \quad (16.35)$$

Бозе — Эйнштейна

$$n_i = g_i / [\exp \alpha \exp(u_i/kT) - 1]; \quad (16.36)$$

Ферми — Дирака

$$n_i = g_i / [\exp \alpha \exp(u_i/kT) + 1]. \quad (16.37)$$

В этих формулах  $n_i$  есть число частиц с энергией  $u_i$ , а  $g_i$  — число состояний, связанных с одной и той же энергией  $u_i$ . Величина

$$f(u_i) = n_i/g_i, \quad (16.38)$$

называемая *показателем заселенности* состояния с энергией  $u_i$ , есть, таким образом, среднее число частиц в каждом из состояний с такой энергией. Показатель заселенности не зависит от того, как распределены энергетические уровни системы частиц, поэтому он удобен для сравнения основных характеристик трех законов распределения.

На рис. 16.7 показаны графики максвелл — больцмановского показателя заселенности для трех различных значений  $T$  и  $\alpha$ . Этот показатель чисто экспоненциальный, спадающий в  $e$  раз при каждом увеличении  $u_i$  на  $kT$ . Хотя  $f(u_i)$  зависит от параметра  $\alpha$ , отношение показателей заселенности  $f(u_i)$  и  $f(u_j)$  для двух уровней энергии  $u_i$  и  $u_j$  от  $\alpha$  не зависит:

$$f(u_i)/f(u_j) = \exp[(u_j - u_i)/kT]. \quad (16.39)$$

Эта формула полезна тем, что при некоторых обстоятельствах распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака напоминают распределение Максвелла — Больцмана, и она в этих случаях позволяет определить относительные степени заселенности двух квантовых состояний.

Показатель заселенности распределения Бозе — Эйнштейна изображен графически на рис. 16.8 для температур  $1000^\circ \text{K}$ ,  $5000^\circ \text{K}$  и  $10\,000^\circ \text{K}$ , в каждом случае  $\alpha = 0$  (что соответствует «газу» фотонов). Когда  $u_i \gg kT$ , распределение Бозе — Эйнштейна приближается к распределению Максвелла — Больцмана, а при  $u_i \ll kT$  член  $-1$  в знаменателе

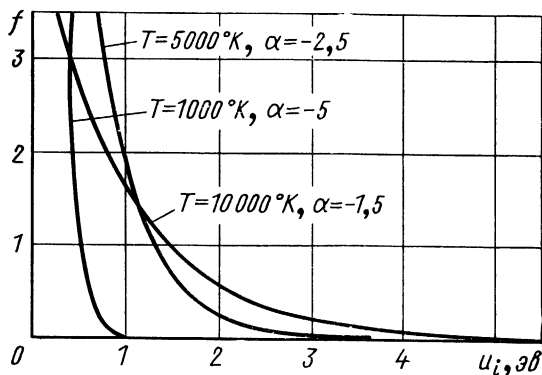


Рис. 16.7. Показатели заселенности для трех распределений Максвелла — Больцмана.

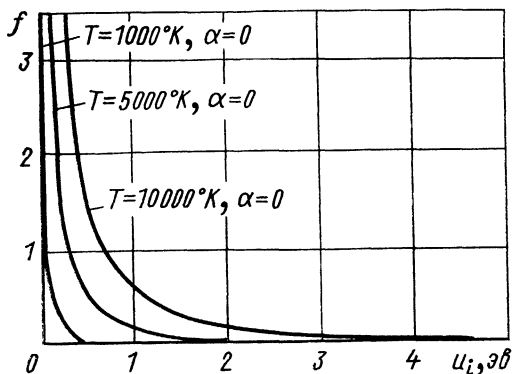


Рис. 16.8. Показатели заселенности для трех распределений Бозе — Эйнштейна.

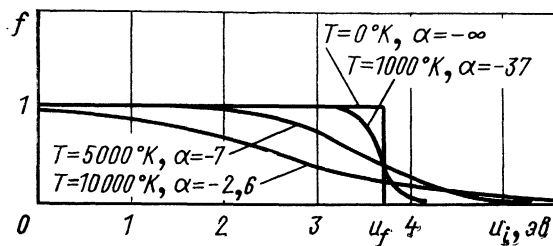


Рис. 16.9. Показатели заселенности для четырех распределений Ферми — Дирака.

уравнения (16.36) приводит к тому, что показатель заселенности для первого распределения становится много больше, чем для второго.

На рис. 16.9 изображены графики ферми — дираковского показателя заселенности для четырех значений  $T$  и  $\alpha$ . Показатель заселенности никогда не бывает  $> 1$  — значения, соответствующего одной частице в данном состоянии, что является следствием подчиненности ферми-частиц принципу Паули. При низких температурах фактически все низкоэнергетические состояния заполнены, причем показатель заселенности быстро падает вблизи некоторой критической энергии, называемой *энергией Ферми*. При высоких температурах показатель заселенности при всех энергиях достаточно мал, чтобы влияние принципа Паули было несущественно. В этом случае распределение Ферми — Дирака становится похожим на распределение Максвелла — Больцмана.

## § 16.7. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ СОСТОЯНИЯМИ

В этой и предыдущих главах мы изучали частицы различных сортов, которые могут существовать в разных энергетических состояниях, и рассмотрели относительные заселенности этих состояний в ансамблях частиц каждого сорта. Теперь привлечем некоторые из изложенных выше соображений, чтобы исследовать переходы между различными энергетическими состояниями в специальном случае, когда рассматриваемой системой является атом.

Рассмотрим два энергетических уровня атома: нижний уровень  $i$  и верхний  $j$  (рис. 16.10). Если атом первоначально находится в состоянии  $i$ , он может перейти в состояние  $j$ , поглотив световой фотон с частотой

$$\nu = (E_j - E_i)/h. \quad (16.40)$$

(Эффектами отдачи при этом рассмотрении пренебрегаем). Вероятность того, что атом действительно испытает переход, пропорциональна интенсивности, с которой фотоны частоты  $\nu$  падают на образец, и, следовательно, спектральной плотности энергии  $u(\nu)$ . Конечно, вероятность перехода зависит также от свойств состояний  $i$  и  $j$ , но мы включим эту зависимость для любой конкретной пары состояний в некоторую константу  $B_{ij}$ . Значит, если мы освещаем атом, когда он находится в нижнем состоянии  $i$ , светом с частотой  $\nu$  плотностью энергии  $u(\nu)$ , то вероятность того, что он перейдет в верхнее состояние, есть

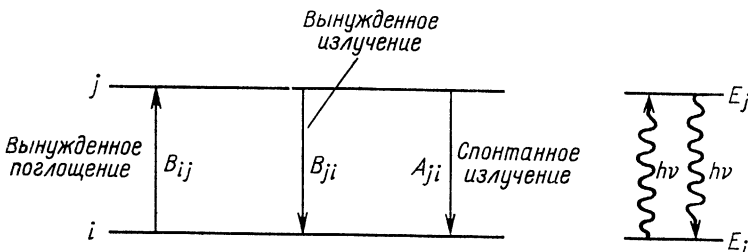
$$P_{i \rightarrow j} = B_{ij}u(\nu). \quad (16.41)$$

Если атом вначале был в верхнем состоянии  $j$ , то имеется некоторая вероятность  $A_{ji}$  его спонтанного перехода в состояние  $i$  путем испускания фотона с частотой  $\nu$ . Предположим также, что освещение атома светом с частотой  $\nu$ , когда он находится в верхнем состоянии, в какой-то степени способствует его переходу в нижнее состояние. Спектральная плотность энергии  $u(\nu)$ , следовательно, влияет на вероятность *вынужденного излучения*  $B_{ji}u(\nu)$ , причем  $B_{ji}$ , подобно  $B_{ij}$  и  $A_{ji}$ , зависит от свойств состояний  $i$  и  $j$ . Полная вероятность перехода атома из состояния  $j$  в нижнее состояние  $i$ , таким образом, есть

$$P_{j \rightarrow i} = A_{ji} + B_{ji}u(\nu). \quad (16.42)$$

(Следует заметить, что понятие вынужденного излучения не включает в себе новых представлений. Рассмотрим гармонический осциллятор, например, маятник, к которому приложена синусоидальная сила с периодом, равным естественному периоду колебания. Если приложенная сила совпадает по фазе с качаниями маятника, то амплитуда постепенно возрастает, что соответствует вынужденному поглощению энергии. Однако если фаза приложенной силы отличается от фазы качаний маятника на  $180^\circ$ , то амплитуда этих качаний *убывает*, что соот-

Рис. 16.10. Переходы между двумя энергетическими уровнями атома могут происходить путем вынужденного поглощения, спонтанного излучения и вынужденного излучения.



ветствует вынужденному излучению энергии. Если приложенная сила произвольна по фазе относительно маятника, то вероятности вынужденного поглощения и вынужденного излучения одинаковы. Иными словами, если сила прикладывается многократно, то в среднем в половине случаев — излучение. Этот результат соответствует условию  $B_{ij} = B_{ji}$ , что ниже будет продемонстрировано более формально. Как бы то ни было, мы не предполагаем, что вынужденное излучение в действительности *имеет* место, а лишь допускаем, что оно *может* происходить. Если бы мы ошиблись, то в конце концов нашли бы просто, что  $B_{ji} = 0$ ).

Теперь рассмотрим ансамбль из  $N_i$  атомов в состоянии  $i$  и  $N_j$  атомов в состоянии  $j$ , находящихся при температуре  $T$  в тепловом равновесии со светом частоты  $\nu$ , плотность энергии которого есть  $u(\nu)$ . Число атомов, поглощающих фотон в состоянии  $i$  и переходящих в состояние  $j$  за 1 сек, равно  $N_i P_{i \rightarrow j} = N_i B_{ij} u(\nu)$ , в то время как соответствующее число атомов, переходящих из состояния  $j$  в  $i$  либо путем спонтанного излучения фотона, либо будучи вынужденными сделать это, есть  $N_j P_{j \rightarrow i} = N_j [A_{ji} + B_{ji} u(\nu)]$ .

Чтобы сохранялось равновесие, процессы противоположного характера должны происходить одинаково часто, поэтому  $N_i P_{i \rightarrow j} = N_j P_{j \rightarrow i}$ , т. е.  $N_i B_{ij} u(\nu) = N_j [A_{ji} + B_{ji} u(\nu)]$ . Разделив обе части последнего уравнения на  $N_j B_{ji}$  и решив его относительно  $u(\nu)$ , получим

$$(N_i/N_j)(B_{ij}/B_{ji})u(\nu) = (A_{ji}/B_{ji}) + u(\nu);$$

$$u(\nu) = (A_{ji}/B_{ji}) / [(N_i/N_j)(B_{ij}/B_{ji}) - 1]. \quad (16.43)$$

Наконец, привлечем уравнение (16.39) для отношения заселенностей состояний  $i$  и  $j$   $N_i/N_j = \exp[(E_j - E_i)/kT] = \exp(h\nu/kT)$  и в результате имеем.

$$u(\nu) = (A_{ji}/B_{ji}) / [(B_{ij}/B_{ji}) \exp(h\nu/kT) - 1]. \quad (16.44)$$

Уравнение (16.44) представляет собой формулу для плотности энергии фотонов частоты  $\nu$ , находящихся при температуре  $T$  в равновесии с атомами, возможные энергии которых равны  $E_i$  и  $E_j$ . Сразу видно, что для совместимости этого выражения с формулой Планка для излучения [см. уравнение (16.24)] должны выполняться условия

$$B_{ij} = B_{ji}; \quad (16.45)$$

$$A_{ji}/B_{ji} = 8\pi h\nu^3/c^3. \quad (16.46)$$

Предыдущий анализ, впервые выполненный Эйнштейном в 1917 г., таким образом, не только подтверждает наличие вынужденного излучения, но показывает также, что коэффициент, характеризующий вынужденный излучательный переход между двумя состояниями, равен коэффициенту для процесса вынужденного поглощения. Кроме того, существует определенное соотношение между коэффициентами спонтанного и вынужденного излучений, меняющееся пропорционально  $\nu^3$ , так что относительная вероятность спонтанного излучения быстро растет с уве-



личением разности энергий двух состояний. Достаточно знать один из коэффициентов  $A_{ji}$ ,  $B_{ij}$  и  $B_{ji}$ , чтобы найти остальные.

На основании изложенного в § 16.6 заметим, что, поскольку для фотонного газа  $\alpha = 0$ , *среднее число фотонов частоты  $\nu$  при температуре  $T$*   $N_\nu$  есть

$$N_\nu = f(u_\nu) = 1/[\exp(h\nu/kT) - 1]. \quad (16.47)$$

Формулу Планка можно так выразить через  $N_\nu$ :

$$u(\nu) = (8\pi h\nu^3/c^3)N_\nu. \quad (16.48)$$

Полезно переписать уравнения (16.41) и (16.42) для вероятностей переходов  $P_{i \rightarrow j}$  и  $P_{j \rightarrow i}$ , выразив их через коэффициенты переходов, скажем  $B_{ij}$ :

$$P_{i \rightarrow j} = (8\pi h\nu^3 B_{ij}/c^3) N_\nu; \quad (16.49)$$

$$P_{j \rightarrow i} = (8\pi h\nu^3 B_{ij}/c^3) + (8\pi h\nu^3 B_{ij}/c^3) N_\nu = (8\pi h\nu^3 B_{ij}/c^3) (N_\nu + 1). \quad (16.50)$$

Если имеется  $N_\nu$  фотонов, то вероятность поглощения фотона атомом, находящимся в нижнем состоянии  $i$ , пропорциональна  $N_\nu$ , а вероятность испускания фотона атомом в верхнем состоянии  $j$  пропорциональна  $N_\nu + 1$ . Очевидно, что процесс спонтанного излучения, обуславливающий наличие дополнительного слагаемого 1 в последнем случае, тесно связан с процессами вынужденного излучения и поглощения. Последние процессы можно понять, непосредственно рассмотрев взаимодействие между атомом и электромагнитной волной частоты  $\nu$ , спонтанное же излучение, насколько можно судить по приведенным выше формулам, возникает в отсутствие какой-либо подобной волны явно в результате некоторого сравнимого взаимодействия. Этот парадокс устраняется при квантовомеханическом анализе электромагнитного поля, показывающем, что реальные поля постоянно флуктуируют относительно значений, которые следовало бы ожидать согласно классическим основам. Флуктуации имеют место даже в том случае, когда электромагнитные волны отсутствуют и когда по классической оценке  $E = B = 0$ . Вот эти флуктуации (часто называемые «вакуумными флуктуациями», аналогичными по смыслу нулевым колебаниям гармонического осциллятора) и вызывают «спонтанное» испускание фотонов атомами, находящимися в возбужденных состояниях.

## § 16.8. МАЗЕРЫ И ЛАЗЕРЫ

Поскольку обычно для атомных и молекулярных излучений  $h\nu$  гораздо больше, чем  $kT$ , при тепловом равновесии заселенность верхних энергетических уровней атомной системы гораздо меньше, чем нижнего. Допустим, мы облучаем светом частоты  $\nu$  систему, для которой разность энергий основного состояния  $E_0$  и возбужденного  $E_1$  есть  $E_1 - E_0 = h\nu$ . Пока верхний уровень в основном не заселен, вынужденное излучение мало и основная доля событий будет состоять в поглощении падающих фотонов атомами, находящимися в основном состоянии, и в последую-



полностью когерентный пучок квантов. Типичный лазер представляет собой газонаполненную трубку или прозрачный образец твердого вещества с зеркалами на обоих концах, одно из которых частично прозрачно, что позволяет возникшему свету выходить наружу. Накачивающее световое излучение частоты  $\nu'$  направляется на трубку с боковых сторон. Возникновение вынужденного излучения света частоты  $\nu$  вызывается прохождением удерживаемого системой света туда и обратно между зеркалами, что поддерживает коллимацию выходящего из лазера пучка. В настоящее время разработано множество различных мазеров и лазеров, устройство которых значительно сложнее, чем описанный выше механизм.

## Задачи

1. Перейдите в законе излучения Планка от частоты к длинам волн и покажите, что в предельном случае, когда  $\lambda \rightarrow \infty$ , оно сводится к формуле Рэлея — Джинса.
2. Считая вольфрамовую нить накала осветительной лампы эквивалентной черному телу при температуре  $2900^\circ \text{K}$ , найдите процентную долю испущенной в форме видимого света энергии излучения в интервале частот от  $4 \cdot 10^{14}$  до  $7 \cdot 10^{14}$  *гц*.
3. Солнечный свет падает на Землю с интенсивностью около  $1400 \text{ вт/м}^2$ , когда Солнце находится прямо над головой. Радиус Солнца  $6,96 \cdot 10^8 \text{ м}$ , а средний радиус земной орбиты  $1,49 \cdot 10^{11} \text{ м}$ . Найдите температуру поверхности Солнца, предполагая, что оно излучает подобно черному телу. (Реальная температура солнечной поверхности немного меньше этой величины.)
4. При какой температуре вероятности спонтанного и вынужденного излучений одинаковы?
5. Газ, состоящий из классических молекул, газ бозонов (частиц, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна) или газ фермионов (частиц, следующих статистике Ферми — Дирака) оказывается при одной и той же температуре наибольшее (наименьшее) давление? Почему?
6. Выведите закон Стефана — Больцмана следующим путем. Рассмотрите машину Карно, состоящую из цилиндра и поршня, внутренние поверхности которой являются совершенными отражателями, а рабочим телом машины служит электромагнитное излучение. Рабочий цикл этой машины имеет четыре ступени: изотермическое расширение при температуре  $T$ , во время которого давление остается постоянным и равным  $p$ ; адиабатическое расширение, при котором температура падает на  $dT$ , а давление на  $dp$ ; изотермическое сжатие при температуре  $T - dT$  и давлении  $p - dp$  и адиабатическое сжатие до первоначальных температуры, давления и объема. Давление, оказываемое излучением с плотностью энергии  $u$  на отражающие стенки резервуара, равно  $u/3$ , а к. п. д. машин Карно есть  $dW/Q = 1 - \{(T - dT)/T\}$ , где  $Q$  — теплоподвод за время изотермического расширения, а  $dW$  — работа, совершенная машиной в течение всего цикла. Выразите эффективность этой конкретной машины через  $u$  и  $T$  с помощью  $pV$ -диаграммы и покажите, что  $u = \alpha T^4$ , где  $\alpha$  — постоянная.
7. В непрерывно действующем гелиево-неоновом лазере накачка атомных метастабильных состояний с энергиями соответственно  $20,61$  и  $20,66 \text{ эв}$  над основными состояниями производится с помощью соударений с электронами. Некоторые возбужденные атомы Ne передают в соударениях энергию атомам Ne, причем дополнительные  $0,05 \text{ эв}$  энергии берутся из кинетической энергии атомов. Возбужденный атом Ne испускает фотон с длиной волны  $6328 \text{ \AA}$  в запрещенном переходе, обуславливающим лазерное действие. Затем испускается фотон с  $\lambda = 6680 \text{ \AA}$  в разрешенном переходе на другой метастабильный уровень. Оставшаяся энергия возбуждения теряется в соударениях со стенками трубки. Найдите энергию возбуждения двух промежуточных состояний неона. Почему нужны атомы Ne?

# Глава 17

## СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Твердое тело состоит из плотно уложенных атомов, ионов или молекул, близость которых обуславливает характерные особенности этого состояния вещества. Ионные и ковалентные связи, участвующие в образовании молекул, играют важные роли и в возникновении твердого состояния. Кроме того, в молекулярных кристаллах и металлах сцепляющие силы возникают также благодаря наличию соответственно *вандербальсовых* и металлических связей. Все эти связи по своей природе электростатические, и главные различия между ними заключаются в распределениях электронов вокруг различных частиц, регулярное расположение которых образует кристалл.

### § 17.1. АМОРФНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Большинство твердых тел имеет кристаллическое строение. Атомы, ионы или молекулы, из которых они состоят, образуют правильную трехмерную решетку, ячейки которой повторяются в пространстве. Наличие *дальнего порядка* является, таким образом, определяющим свойством кристалла. В других твердых телах отсутствует дальний порядок расположения составляющих их частиц и эти тела более правильно считать переохлажденными жидкостями, прочность которых связана с исключительно высокой вязкостью. Стекло, вар и многие пластики являются примерами таких аморфных («бесформенных») твердых тел.

Аморфные тела обнаруживают, однако, *ближний порядок* в своем строении. Различие между двумя видами порядка хорошо проявляется в случае триоксида бора  $B_2O_3$ , которая может встречаться как в кристаллическом, так и в аморфном виде. В обоих случаях каждый атом бора окружен тремя атомами кислорода, что представляет собой ближний порядок. В кристалле  $B_2O_3$  атомы кислорода образуют гексагональные расположения, как показано на рис. 17.1 (проявление дальнего порядка), в то время как аморфная  $B_2O_3$  — стекловидное вещество — не обладает этой дополнительной упорядоченностью.

Аналогия между аморфным твердым телом и жидкостью заслуживает рассмотрения, так как позволяет лучше понять свойства обоих состояний вещества. Обычно считают, что жидкости напоминают газы в большей степени, чем твердые тела: в конце концов и жидкости и газы текучи и при температурах выше критической точки становятся нераз-

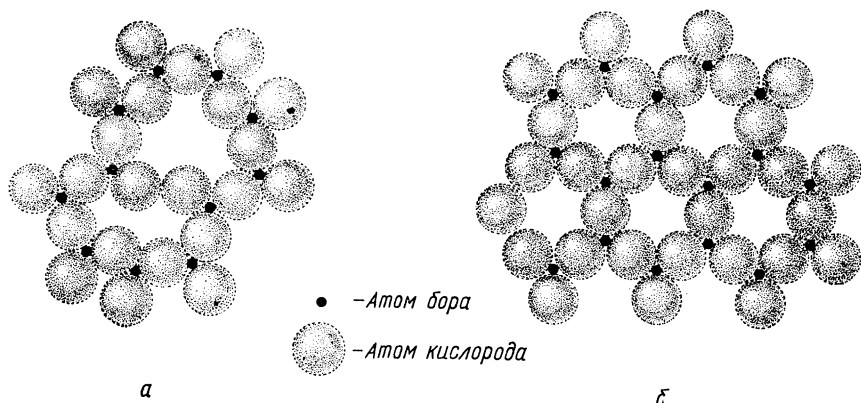


Рис. 17.1. В аморфной  $B_2O_3$  проявляется только ближний порядок (а). В кристаллической  $B_2O_3$  имеется, кроме того, и дальний порядок (б).

личимыми. Однако, с микроскопической точки зрения, жидкости и твердые тела также имеют много общего. Например, плотность жидкости обычно близка к плотности соответствующего твердого вещества, что указывает на похожий характер укладки частиц, — вывод, поддерживаемый характером сжимаемости веществ в этих состояниях. Далее, дифракция рентгеновых лучей указывает, что у многих жидкостей в любой момент имеются определенные структуры в ближнем порядке, вполне аналогичные структурам аморфных твердых тел, за исключением того, что группирующиеся молекулы непрерывно меняются.

Наглядным примером наличия ближнего порядка в жидкости служит вода чуть выше точки ее плавления. Плотность воды оказывается ниже, чем при более высоких температурах, потому что молекулы  $H_2O$  менее тесно упакованы, когда они сомкнуты в кристаллах, чем когда они могут свободно двигаться (см. § 17.5). Еще более поразительными являются «жидкие кристаллы», обладающие в ограниченном диапазоне температур выше точки плавления двойным лучепреломлением — свойством, обычно характерным для анизотропных кристаллов, таких, как кварц и кальцит. Например, фиксированное правильное расположение молекул в кристаллическом *p*-азоксианизоле исчезает в точке плавления при  $116^\circ C$ , а у жидкого *p*-азоксианизола способность к двойному лучепреломлению сохраняется вплоть до  $135^\circ C$ . Объясняется это тем, что, хотя вытянутые молекулы *p*-азоксианизола способны перемещаться, они тем не менее остаются взаимно параллельными в интервале температур от  $116$  до  $135^\circ C$  и образуют анизотропную жидкость.

Теперь посмотрим, что происходит, когда жидкость охлаждается до точки своего замерзания. Переход от жидкости к твердому состоянию начинается с появления мельчайших кристаллов, называемых ядрами кристаллизации, которые растут по величине, пока превращение не завершится. Ядра кристаллизации появляются самопроизвольно или в качестве ядер могут действовать посторонние частицы, такие, как крупинки пыли или примесные кристаллики. Если жидкость чиста и не возмущена,

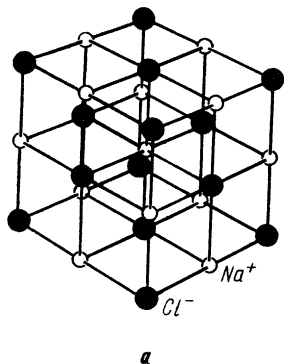
то ее можно охладить ниже точки ее замерзания без кристаллизации. Обычно такая переохлажденная жидкость нестабильна и кристаллизуется при малейшем возмущении, но в некоторых случаях вязкость бывает настолько велика при пониженных температурах, что молекулы не способны перемещаться с тем, чтобы расположиться в виде кристаллического узора. В результате получается твердое вещество, внутренняя конфигурация которого та же, что у жидкости. Изменения состояния не происходит, а просто из-за уменьшения подвижности молекул фиксируется одно из обычно меняющихся молекулярных расположений. Стеклообразное твердое вещество, таким образом, метастабильно, так как его внутренняя энергия могла бы понизиться, если бы оно при той же температуре перешло в кристаллическое состояние. Кристаллизация из стеклообразного состояния настолько замедлена, что обычно не наблюдается. Однако нельзя сказать, что о ней ничего неизвестно: стекло, нагретое до такой степени, что почти начинает размягчаться, расстекловывается, а порой обнаруживается, что старинные стеклянные предметы кристаллизовались.

Так как аморфные тела по существу жидкости, они не обладают определенными точками плавления. Мы можем истолковать это свойство с точки зрения микроскопического строения вещества, заметив, что, поскольку у аморфных твердых тел отсутствует дальний порядок, связи между его молекулами по своей силе различны. Когда твердое тело нагревается, наиболее слабые связи рвутся при более низких температурах, чем другие, поэтому вещество размягчается постепенно. В кристаллическом твердом теле переход от дальнего порядка к ближнему (или вообще к беспорядку) связан с нарушением связей, более или менее одинаковых по силе, и плавление происходит при точно определенной температуре.

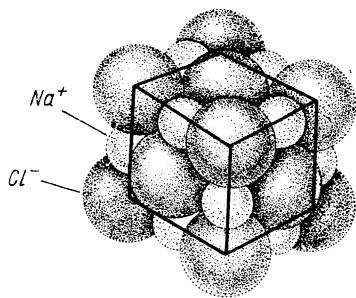
## § 17.2. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ионные связи в кристаллах и молекулах чрезвычайно сходны. Такие связи возникают, когда атомы имеют очень малые энергии ионизации и, следовательно, легко теряют электроны, взаимодействуя с другими атомами, обладающими высоким сродством к электронам. Атомы первого типа отдают электроны второму виду атомов и при этом образуются соответственно положительные и отрицательные ионы. В ионных кристаллах они смыкаются, образуя равновесную конфигурацию, в которой силы притяжения между положительными и отрицательными ионами преобладают над силами отталкивания, действующими между одноименно заряженными ионами. Как и в случае молекул, разрушению кристаллов всех типов, которое могли бы вызвать силы притяжения, препятствует принцип Паули, требующий, чтобы заселялись более высокие энергетические состояния, когда электронные оболочки различных атомов смешиваются и перекрываются.

Два общих типа строения, обнаруженные у ионных кристаллов, показаны на рис. 17.2 и 17.3. На рис. 17.2 изображено расположение ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в кристалле хлорида натрия. Можно полагать, что ионы каж-

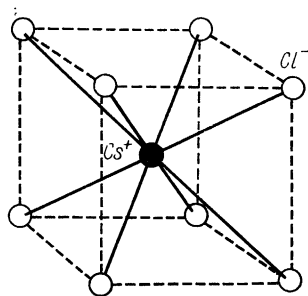


*a*

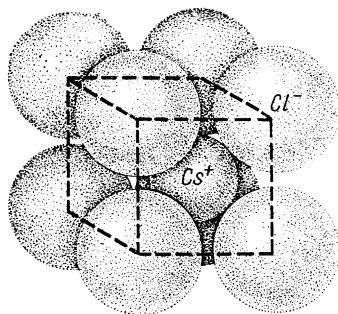


*б*

Рис. 17.2. Гранецентрированная кубическая структура кристалла NaCl. Координационное число (количество ближайших соседей у каждого иона) равно 6 (*a*). Масштабная модель кристалла NaCl (*б*).



*a*



*б*

Рис. 17.3. Объемноцентрированная кубическая структура кристалла CsCl. Координационное число равно 8 (*a*). Масштабная модель кристалла CsCl (*б*).

дого типа размещаются по углам и центрам граней набора кубов, причем подрешетки ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  взаимно прослаиваются. Каждый ион, таким образом, имеет шесть ближайших соседей другого сорта. Такая кристаллическая структура называется *кубической гранецентрированной*. В кристаллах NaCl расстояние между подобными ионами составляет 5,62 Å. Иное строение обнаружено у кристаллов хлорида цезия, где каждый ион помещен в центре куба, по углам которого находятся ионы противоположного знака (рис. 17.3). Такая структура называется *объемноцентрированной*. Здесь каждый ион имеет восемь ближайших соседей другого сорта. В кристаллах CsCl расстояние между одинаковыми ионами равно 4,11 Å.

Прочность большинства ионных твердых тел обусловлена силой связей между составляющими их ионами, чем объясняются также высокие

точки плавления этих веществ. Такие вещества обычно хрупки, поскольку скольжению одних атомов по другим, которым объясняется пластичность металлов, препятствует чередование положительных и отрицательных ионов, вытекающее из природы связей. Полярные жидкости, такие, как вода, способны растворять многие ионные кристаллы, а ковалентные жидкости, подобные бензину, для этого обычно не годятся.

*Энергией связи* ионного кристалла является энергия, которая должна освободиться при образовании кристалла из отдельных нейтральных атомов. Энергия связи обычно выражается в *эв/атом*, *эв/молекула* или в *ккал/моль*, где «молекула» и «моль» относятся к наборам атомов, входящим в формулу соединения (например, NaCl в случае хлорида натрия), хотя таких молекул в кристаллах не существует. Энергия связи молекулы, скрепленной ионной связью, не то же самое, что энергия связи соответствующего кристалла, поскольку в кристалле каждый ион взаимодействует со всеми другими присутствующими ионами, а не только с одним, двумя или тремя ионами противоположного знака.

Главный вклад в энергию связи ионного кристалла дает электростатическая потенциальная энергия ионов  $V_{\text{Кулон}}$ . Рассмотрим ион  $\text{Na}^+$  в NaCl. Его ближайшими соседями (см. рис. 17.2) являются шесть ионов  $\text{Cl}^-$ , каждый из которых находится от него на расстоянии  $r$ . Потенциальная энергия иона  $\text{Na}^+$ , связанная с этими шестью ионами  $\text{Cl}^-$ , равна, следовательно,  $V_1 = -6e^2/4\pi\epsilon_0 r$ .

Следующими ближайшими соседями являются 12 ионов  $\text{Na}^+$ , каждый из которых находится на расстоянии  $\sqrt{2}r$ , так как диагональ квадрата со стороной длиной  $r$  равна  $\sqrt{2}r$ . Потенциальная энергия иона  $\text{Na}^+$ , определяемая 12 ионами  $\text{Na}^+$ , есть  $V_2 = +12e^2/4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r$ .

Проделав суммирование потенциальных энергий взаимодействия со всеми положительными и отрицательными ионами в кристалле бесконечных размеров, получим энергию кулоновского взаимодействия:

$$V_{\text{Кулон}} = -(e^2/4\pi\epsilon_0 r)(6 - (12/\sqrt{2}) + \dots) = -1,748e^2/4\pi\epsilon_0 r = -\alpha e^2/4\pi\epsilon_0 r. \quad (17.1)$$

(Этот результат остается, конечно, справедливым и для потенциальной энергии иона  $\text{Cl}^-$ .) Величина  $\alpha$  называется *постоянной Маделунга* для кристалла и имеет одно и то же значение для всех кристаллов одинакового типа. Аналогичные вычисления для других разновидностей кристаллов дают следующие постоянные Маделунга: кристаллы, сходные по структуре с хлоридом цезия (см. рис. 17.3), например, имеют  $\alpha = 1,763$ , а у имеющих строение, подобное цинковой обманке (одна из форм ZnS),  $\alpha = 1,638$ . Кристаллы с простым строением имеют постоянные Маделунга, лежащие между 1,6 и 1,8.

Вклад в потенциальную энергию сил отталкивания, обусловленных действием принципа Паули, можно с хорошим приближением выразить в форме:

$$V_{\text{отталкивание}} = B/r^n. \quad (17.2)$$



Знак  $V_{\text{отталкивания}}$  положителен, что соответствует взаимодействию отталкивания, а зависимость от  $r^{-n}$  (где  $n$  — большое число) означает короткодействующие силы, быстро растущей с уменьшением междудерного расстояния  $r$ . Полная потенциальная энергия  $V$  каждого иона, связанная с его взаимодействием со всеми другими ионами, следовательно, равна

$$V = V_{\text{кулон}} + V_{\text{отталкивания}} = -(\alpha e^2/4\pi\epsilon_0 r) + (B/r^n). \quad (17.3)$$

Когда ионы находятся на равновесном расстоянии  $r_0$  друг от друга,  $V$  по определению имеет минимум, поэтому при  $r = r_0$   $\left(\frac{dV}{dr}\right) = 0$ . Значит,

$$\begin{aligned} (dV/dr)_{r=r_0} &= \alpha e^2/4\pi\epsilon_0 r_0^2 - nB/r_0^{n+1} = 0; \\ \alpha e^2/4\pi\epsilon_0 r_0^2 &= nB/r_0^{n+1}; \\ B &= (\alpha e^2/4\pi\epsilon_0 n) r_0^{n-1}. \end{aligned} \quad (17.4)$$

И общая потенциальная энергия равна

$$V = -(\alpha e^2/4\pi\epsilon_0 r_0) (1 - 1/n). \quad (17.5)$$

Показатель  $n$  можно определить по наблюдаемым сжимаемостям ионных кристаллов. Средний полученный результат  $n \approx 9$ , что означает весьма резкое изменение силы отталкивания с  $r$ : ионы скорее «твердые», чем «мягкие», и сильно сопротивляются усилиям упаковать их слишком тесно. При равновесном расстоянии между ионами взаимное расталкивание, обусловленное принципом Паули (отличающееся от электростатического отталкивания ионов одинакового знака), уменьшает потенциальную энергию примерно на 11%. Точное знание  $n$  несущественно: если бы оказалось, что  $n = 10$  вместо 9, то энергия  $V$  изменилась бы только на 1%.

В кристалле NaCl равновесное расстояние между ионами  $r_0 = 2,81 \text{ \AA}$ . Так как  $\alpha = 1,748$ , а  $n = 9$ , то потенциальная энергия иона любого знака равна  $V = -(\alpha e^2/4\pi\epsilon_0 r_0) (1 - 1/n) =$   
 $= -\left\{ \frac{9 \cdot 10^9 \text{ н} \cdot \text{м}^2/\text{к}^2 \times 1,748 \times (160 \cdot 10^{-19} \text{ к})^2}{2,81 \cdot 10^{-10} \text{ м}} \right\} \times (1 - 1/9) =$   
 $= -1,27 \cdot 10^{-18} \text{ дж} = -7,97 \text{ эв}.$

Поскольку мы не можем учитывать каждый ион более одного раза, то только половина этой потенциальной энергии, или  $-3,99 \text{ эв}$ , представляет собой вклад одного иона в энергию связи кристалла.

Необходимо также принять в расчет энергию, требуемую для перехода электрона от атома Na к атому Cl при образовании пары ионов  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ . Эта энергия передачи электрона есть разность энергии ионизации Na, равной  $+5,14 \text{ эв}$ , и сродства к электронам атома Cl, составляющего  $-3,61 \text{ эв}$ , т. е.  $+1,53 \text{ эв}$ . Каждый атом, следовательно, вносит по  $+0,77 \text{ эв}$  в энергию связи благодаря этому механизму. Полная энергия связи на атом, таким образом, есть  $E_{\text{связи}} = (-3,99 + +0,77) \text{ эв/атом} = -3,22 \text{ эв/атом}.$

Как мы выяснили в § 12.6, энергия связи реальной молекулы NaCl равна 3,2 эв, или 2,1 эв/атом. Поскольку энергия связи кристаллического NaCl столь сильно превосходит энергию связи молекул NaCl, отдельные молекулы NaCl обнаруживаются только в парах хлорида натрия.

Эмпирическое значение энергии связи ионного кристалла можно получить из измерений его теплоты испарения, энергии диссоциации и энергии обмена электронами. Результат для NaCl составляет 3,28 эв, что хорошо согласуется с вычисленным значением. [Иногда табулируется энергия решетки, а не энергия связи; энергия решетки выделяется при образовании кристалла из отдельных ионов, а не из отдельных атомов и равна  $V$  из уравнения (17.5). В случае NaCl экспериментальное значение энергии решетки оказалось равным 183 ккал/моль, или 7,96 эв/пара ионов. Последняя цифра согласуется с величиной 7,97 эв/пара ионов, вычисленной раньше.]

Существуют две другие добавки к энергии связи ионного кристалла, еще не рассмотренные до сих пор: ван-дер-ваальсово притяжение между соседними ионами (см. § 17.4), увеличивающее энергию связи, и нулевые колебания ионов относительно их положений равновесия (см. § 19.4), которые, поскольку представляют собой разновидность обладания энергией, присущую твердому телу и не свойственную отдельным атомам, уменьшают энергию связи. Оба эти эффекта малы для ионных кристаллов и ими обычно можно пренебречь.

### § 17.3. КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Силы, скрепляющие ковалентные кристаллы, возникают из-за присутствия электронов в промежутках между соседними атомами. Каждый атом, участвующий в ковалентной связи, вносит в образование связи вклад в виде электрона и эти электроны оказываются скорее общим достоянием обоих атомов, чем неотъемлемой частью одного из них, как в случае ионной связи. Примером кристалла, атомы которого сцеплены ковалентными связями, является алмаз. На рис. 17.4 показана структура кристалла алмаза. Тетраэдрическое строение есть следствие способности каждого атома углерода образовывать ковалентные связи с четырьмя другими атомами (см. рис. 13.11). Длина каждой связи в алмазе 1,54 Å.

Чисто ковалентные кристаллы относительно редки. Кроме алмаза несколькими примерами служат кремний, германий и карбид кремния. В SiC каждый атом окружен четырьмя атомами другого сорта, образуя такую же тетраэдрическую структуру, как у алмаза. Все ковалентные кристаллы тверды (алмаз — самое твердое из известных веществ, а SiC — не что иное как промышленный абразив карборунд), имеют высокие точки плавления и нерастворимы во всех обычных жидкостях. Эти свойства отражают прочность ковалентных связей. Для ковалентных кристаллов типичны энергии связи от 3 до 5 эв/атом (т. е. того же порядка, что и энергии связи ионных кристаллов).

Имеется несколько путей для выяснения, являются ли связи в данном неметаллическом немолекулярном кристалле преимущественно ионными или ковалентными. Как правило, соединение элемента из I или

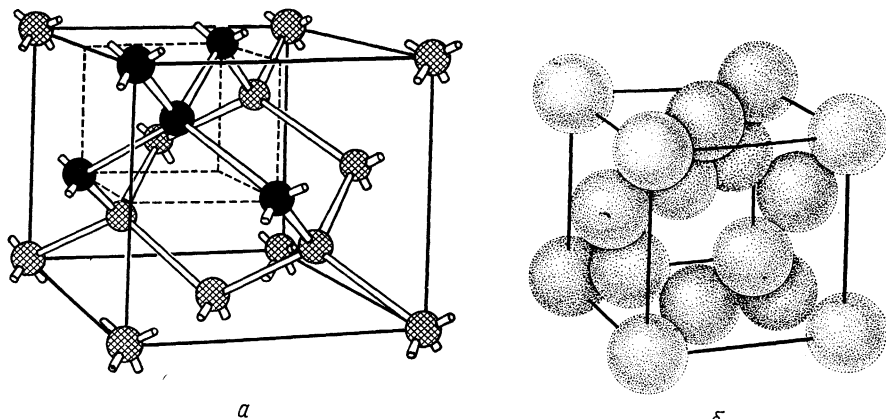


Рис. 17.4. Тетраэдрическая структура алмаза. Координационное число равно 4 (а). Масштабная модель кристалла алмаза (б).

II группы периодической таблицы (см. табл. 10.7) с элементом из VI или VII группы проявляет в твердом состоянии свойства ионной связи. Другим указанием служит координационное число кристалла, которым является количество ближайших соседей у каждой частицы, входящей в кристалл. Высокие координационные числа говорят о том, что кристалл ионный, так как трудно представить, как атом может образовать чисто ковалентные связи с шестью другими атомами (как в случае гранецентрированной кубической структуры, подобной NaCl) или с восемью другими атомами (как в кубических объемноцентрированных кристаллах, подобных CsCl). Однако координационное число 4, как у алмаза, совместимо со связями исключительно ковалентного характера. Конечно, как и в случае молекул, не всегда можно классифицировать конкретный кристалл, как полностью ионный или ковалентный: и AgCl со строением, аналогичным NaCl, и CuCl со структурой, напоминающей алмаз, имеют связи промежуточного характера, что свойственно и многим другим твердым телам.

Доступны также и более или менее прямые методы исследования природы связей в кристалле. Один из них заключается в измерении топографии электронной плотности внутри кристалла с помощью очень точной рентгеновской техники: когда речь идет о легких атомах (например, о LiF), можно подтвердить наличие отдельных положительных и отрицательных ионов. Другой изящный метод состоит в сравнении диэлектрической постоянной кристалла  $K_{н.ч.}$ , измеренной при низких частотах, с аналогичной величиной  $K_{в.ч.}$ , определенной при высоких частотах,  $>10^{13} \text{ сек}^{-1}$ . Вторую величину удобно получить из оптического показателя преломления  $n$ , так как  $n = \sqrt{K_{в.ч.}}$ . Реакции ионного кристалла на приложенное электрическое поле, а значит, и его диэлектрические постоянные различны при низких частотах, когда сами ионы могут двигаться вместе с колебаниями поля, и при высоких частотах, когда воз-

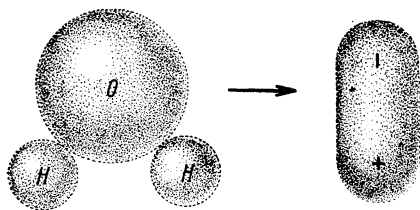


Рис. 17.5. Молекулы воды полярны, потому что обобщественные электроны располагаются между кислородным и водородным атомами.

действие поля сказывается только на распределении электронов. В  $KCl$ , например,  $K_{н.ч} = 4,7$ , а  $K_{в.ч} = 2,1$ . С другой стороны, в ковалентном кристалле диэлектрическая постоянная не зависит от частоты.

#### § 17.4. СИЛЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Все атомы и молекулы (даже атомы инертных газов, таких, как гелий и аргон) подвержены слабым короткодействующим взаимным притяжениям, вызываемым силами Ван-дер-Ваальса. Эти силы вызывают конденсацию газов с образованием жидкости и замораживание жидкостей при возникновении твердых тел, что происходит, даже несмотря на отсутствие механизмов ионной, ковалентной или металлической связи. Такие известные характеристики достаточно больших количеств вещества, как трение, поверхностное натяжение, вязкость, прилипание, сцепление и т. д., также являются проявлениями сил Ван-дер-Ваальса. Как мы увидим, ван-дер-ваальсово притяжение между двумя молекулами, находящимися на расстоянии  $r$ , пропорционально  $r^{-7}$ , поэтому оно существенно только для молекул, находящихся очень близко друг к другу.

Начнем с замечания, что многие молекулы (называемые *полярными молекулами*) обладают постоянными дипольными моментами. Примером служит молекула  $H_2O$ , в которой концентрация электронов вокруг атома кислорода делает этот конец молекулы более отрицательным, чем тот, где находятся атомы водорода (рис. 17.5). Такие молекулы стремятся расположиться так, чтобы быть обращенными друг к другу противоположно заряженными концами, как показано на рис. 17.6, при этой ориентации молекулы испытывают сильное взаимное притяжение.

Полярная молекула способна также притягивать молекулы, которые в нормальном состоянии не имеют постоянного дипольного момента. Этот процесс показан на рис. 17.7: электрическое поле полярной молекулы вызывает разделение зарядов в другой молекуле, причем возникает индуцированный момент того же направления, что и у полярной молекулы, и появляется сила притяжения. (Этот эффект подобен возникновению притяжения ненамагниченного куска железа к магниту.) Нетрудно определить характеристики этой силы притяжения. Электрическое поле  $E$  на расстоянии  $r$  от дипольного момента  $p$  определяется формулой

$$E = (1/4\pi\epsilon_0)[p/r^3 - 3(pr)r/r^5] \quad (17.6)$$

( $pr = pr \cos \theta$ , где  $\theta$  — угол между  $p$  и  $r$ ). Поле  $E$  индуцирует в другой, нормально неполярной молекуле, электрический дипольный момент  $p'$ , пропорциональный по величине  $E$  и в идеальном случае имеющий то же направление. Следовательно,

$$p' = \alpha E, \quad (17.7)$$

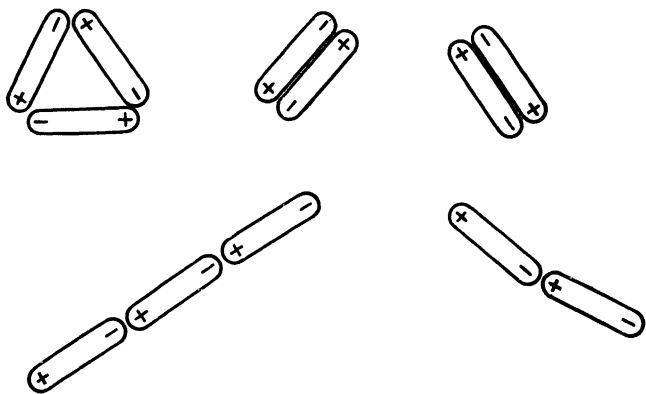


Рис. 17.6. Полярные молекулы взаимно притягиваются.

где  $\alpha$  — постоянная, называемая *поляризуемостью* молекулы. Энергия индуцированного диполя в электрическом поле  $E$  есть

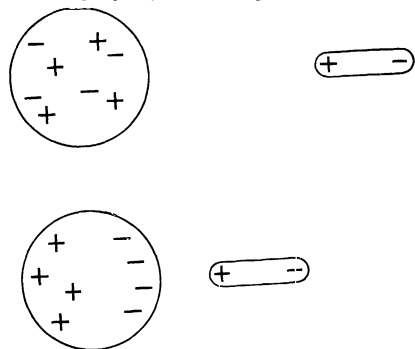
$$V = -p'E = -[\alpha/(4\pi\epsilon_0)^2](p^2/r^6 - 3p^2 \cos^2 \theta/r^6 - 3p^2 \cos^2 \theta/r^6 + 9p^2 \cos^2 \theta/r^6) = -(\alpha/4\pi\epsilon_0)^2(1 + 3 \cos^2 \theta)(p^2/r^6). \quad (17.8)$$

Общая энергия двух молекул при их взаимодействии, таким образом, пропорциональна  $1/r^6$  и отрицательна, а это означает, что между ними действует сила притяжения. Сама сила равна  $-dV/dr$  и, следовательно, пропорциональна  $1/r^7$ , что говорит о ее быстром спаде при увеличении промежутка, разделяющего молекулы. Удвоение расстояния между двумя молекулами уже понижает силу их притяжения до 0,8% первоначальной величины.

Хотя силы Ван-дер-Ваальса действуют между *всеми* молекулами, только ограниченное число молекул полярно. В этом, однако, нет противоречия, поскольку энергия взаимодействия  $V$  пропорциональна  $p^2$  —

квадрату дипольного момента. Даже несмотря на то, что распределение электронов в неполярной молекуле в *среднем* симметрично, в любой произвольный момент оно асимметрично и поэтому обладает электрическим дипольным моментом. Этот мгновенный момент флуктуирует по величине и направлению, но в то время как средний момент  $\bar{p}$  есть нуль, средний квадрат момента  $\bar{p}^2$  не равен нулю, а имеет некоторую конечную величину. Силы, возникающие благодаря наличию таких мгновенных молекулярных моментов в соответствии с механизмом, опи-

Рис. 17.7. Полярные молекулы притягивают поляризующиеся молекулы.



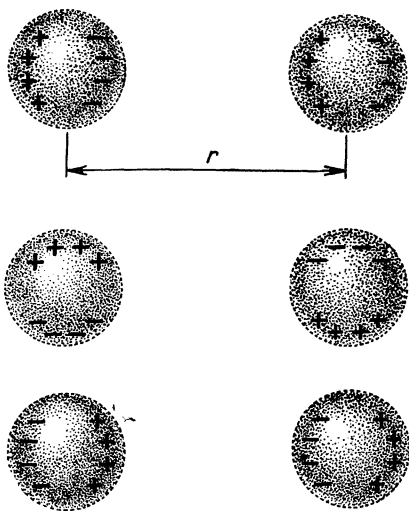


Рис. 17.8. Неполарные молекулы в среднем имеют симметричные распределения зарядов, но в каждый момент времени распределения асимметричны. Флуктуации зарядовых распределений расположенных близко молекул взаимно координированы, что приводит к возникновению между ними силы притяжения, величина которой пропорциональна  $1/r^2$ .

санным выше, действуют не только между всеми молекулами, но также и между всеми атомами, включая атомы благородных газов, которые не взаимодействуют другими способами (рис. 17.8). Для большинства молекул величины  $\overline{p^2}$  и  $\alpha$  сравнимы; в этом отчасти причина того, что плотности и теплота испарения жидкостей, свойства, зависящие от величины межмолекулярных сил, лежат в довольно узком интервале значений.

Силы Ван-дер-Ваальса много слабее сил, проявляющихся в ионных и ковалентных связях, и в результате молекулярные кристаллы имеют низкие точки плавления и кипения и малую механическую прочность. Энергии связи низки:  $0,08$  эв/атом для твердого аргона (точка плавления  $-189^\circ\text{C}$ ),  $0,01$  эв/молекула для твердого водорода (точка плавления  $-259^\circ\text{C}$ ) и  $0,1$  эв/молекула для твердого метана  $\text{CH}_4$  (точка плавления  $-183^\circ\text{C}$ ).

## § 17.5. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

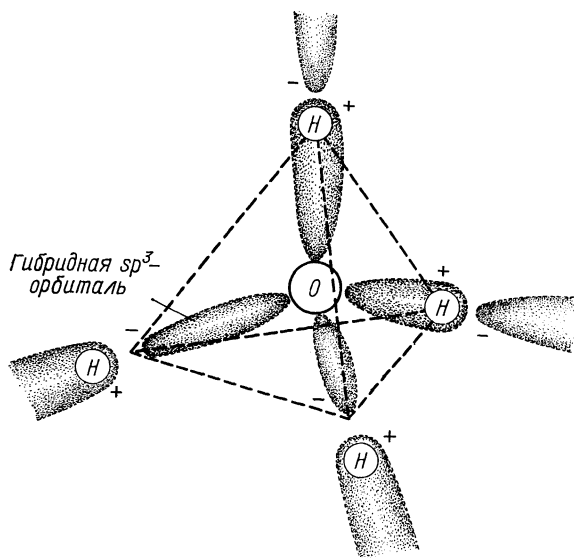
Некоторые вещества, особенно вода, имеют точки плавления и кипения более высокие, чем можно было бы ожидать, если бы они следовали общей тенденции этих показателей для других соединений того же типа. Например, расположенные по порядку убывания молекулярного веса неметаллические гидриды  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  имеют соответствующие точки кипения  $-2^\circ\text{C}$ ,  $-42^\circ\text{C}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ , в то время как  $\text{H}_2\text{O}$  с еще меньшим молекулярным весом кипит при  $100^\circ\text{C}$ . Аналогичные, хотя и менее заметные, аномалии проявляются у аммиака  $\text{NH}_3$  и фторида водорода  $\text{HF}$ . Межмолекулярные силы в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  обусловлены водородными связями, которые прочнее обычных вандерваальсовых связей, но слабее ионных или ковалентных.

Водородные связи встречаются у гидридов атомов, которые настолько электроотрицательны, что соответствующие молекулы можно представить себе так, как если бы у них снаружи находились фактически голые протоны. Более точно, распределение электронов в такой молекуле так возмущено сродством «материнского» атома к электронам, что каждый атом водорода в сущности передает большую часть своего отрицательного заряда этому атому, оказываясь поэтому слабо экранированным протоном. В случае  $\text{HF}$  в результате возникает молекула с большим локализованным положительным зарядом на одном конце, который может сцепляться с менее концентрированным отрицательным зарядом

на противоположном конце другой молекулы HF. Ключевым фактором здесь служит малый эффективный размер слабо экранированного протона, поскольку электростатические силы меняются как  $r^{-2}$ . Водородные связи во фтористом водороде настолько сильны, что даже в газовой фазе часто встречаются такие сверхмолекулы, как  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_3\text{F}_3$ ,  $\text{H}_4\text{F}_4$ ,  $\text{H}_5\text{F}_5$  и  $\text{H}_6\text{F}_6$ , или в другой записи  $\text{HF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{HF} \cdot \text{HF} \cdot \text{HF}$  и т. д.

Молекулы воды особенно склонны к образованию водородных связей, так как четыре пары электронов вокруг атома O занимают гибридные орбитали  $sp^3$ , выступающие наружу как бы к вершинам тетраэдра (рис. 17.9). Атомы водорода находятся в двух из этих вершин, что проявляется как наличие локализованных положительных зарядов. Две другие вершины ведут себя подобно распределенным несколько более диффузно отрицательным зарядам. Каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может, следовательно, образовывать водородные связи с четырьмя другими молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Для двух из этих связей центральная молекула предоставляет протоны, служащие связующими мостиками, а для двух других эти протоны берутся от присоединяемых молекул. В жидком состоянии водородные связи между расположенными близко молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  непрерывно нарушаются и вновь возникают вследствие теплового перемешивания, но даже в таких условиях в любой момент времени молекулы объединены в определенные сгустки. В твердом состоянии эти скопления становятся большими и стабильными, образуя кристаллы льда.

Рис. 17.9. В молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  четыре пары валентных электронов, расположенных вокруг атома кислорода (шесть принадлежат атому O и по одному каждому из атомов H), занимают четыре гибридные  $sp^3$ -орбитали, образующие тетраэдрическую картину. Каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  может создавать водородные связи с четырьмя другими молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .



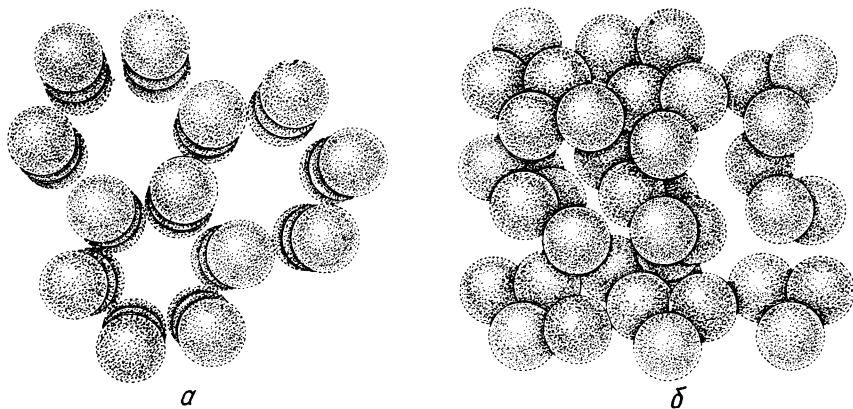


Рис. 17.10. Вид сверху (*a*) и сбоку (*б*) на кристалл льда, показывающие открытое гексагональное расположение молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . У каждой молекулы четыре ближайших соседа, с которыми она скреплена водородными связями.

Характерная гексагональная картина строения (рис. 17.10) кристалла льда возникает благодаря тетраэдрическому расположению четырех водородных связей, в которых может участвовать каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку вокруг каждой молекулы имеется лишь четыре ближайших соседа, кристаллы льда имеют предельно открытую структуру, что и является причиной исключительно малой плотности льда. Так как молекулярные сгустки в жидком состоянии мельче и менее стабильны, то молекулы воды в среднем упакованы теснее, чем молекулы льда, и вода имеет более высокую плотность: поэтому лед плавает. Плотность воды растёт при увеличении температуры от 0 до  $4^\circ\text{C}$ , так как большие сгустки молекул  $\text{H}_2\text{O}$  распадаются на малые, занимающие в целом меньший объём. Только после  $4^\circ\text{C}$  нормальное тепловое расширение жидкости начинает проявлять себя в убывании плотности с ростом температуры.

## § 17.6. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Фундаментальная основа современной теории металлов состоит в представлении о том, что валентные электроны атомов, входящих в состав металла, становятся общими для всего куска металла в целом и металл оказывается заполненным своего рода «газом» свободных электронов. Взаимодействие между этим электронным газом и положительными ионами металла приводит к появлению сил сцепления большой величины (здесь есть параллель с делокализованными  $\pi$ -электронами в молекуле бензола). Присутствие таких свободных электронов хорошо объясняет высокие электропроводность и теплопроводность, непрозрачность, поверхностный блеск и другие единственные в своем роде свойства металлов. Конечно, никакие электроны в любом твердом веществе, даже в металле, не могут двигаться по его внутренней области с полной свободой. Все они подвержены в какой-то степени воздействию со стороны других присутствующих частиц. Когда теория металлов уточняется



при учете этих дополнительных взаимодействий, возникает ясная картина, находящаяся в превосходном согласии с экспериментом. В этом параграфе мы ограничимся некоторыми общими взглядами на металлическую связь, оставив другие аспекты физики металлов для рассмотрения в гл. 19 и 20.

Можно достичь некоторого понимания способности атомов металлов соединяться, образуя кристаллы неограниченных размеров, рассматривая металлическую связь как ненасыщенную ковалентную связь. Сравним процессы образования связи водорода и лития — элементов из I группы периодической таблицы. Молекула  $H_2$  содержит два  $1s$ -электрона с противоположно направленными спинами, т. е. максимально возможное число  $K$ -электронов. Следовательно, она насыщена, так как принцип Паули требует, чтобы любые дополнительные электроны находились в состоянии с более высокой энергией, а устойчивая связь с другими атомами  $H$  не возникает, если их электроны находятся в  $1s$ -состояниях. Может показаться, что литий должен вести себя таким же образом, поскольку он имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s$ . У каждого атома лития имеется, однако, шесть *незаполненных*  $2p$ -состояний, энергии которых лишь слегка превосходят энергии  $2s$ -состояний. Когда атом лития подходит близко к молекуле  $Li_2$ , он с легкостью присоединяется к ней посредством ковалентной связи без нарушения принципа Паули и возникшая молекула  $Li_3$  оказывается устойчивой, так как все ее валентные электроны остаются в  $L$ -оболочках. Не существует ограничений числа атомов  $Li$ , которые могут этим путем соединиться вместе, так как литий образует кубические объемноцентрированные кристаллы (см. рис. 17.3), в которых каждый атом имеет восемь ближайших соседей. Когда лишь один электрон от каждого атома принимает участие в образовании связей, то на каждую связь приходится в среднем по одной четверти электрона вместо двух электронов, как это имеет место в обычной ковалентной связи. Стало быть связь далеки от насыщения. Это справедливо и для связей в других металлах.

Одно из следствий ненасыщенной природы металлической связи — мягкость металлов по сравнению с ионными и ковалентными кристаллами с насыщенными связями. Другое состоит в легкости, с которой металлы деформируются. Не имея ни определенных локализованных связей между соседними атомами, как в ковалентном кристалле, ни строения, связанного с чередованием положительных и отрицательных ионов, как в ионном кристалле, металлические кристаллы не разрушаются при изменении положения атомов внутри них. По той же причине свойства смесей атомов различных металлов не критично зависят от соотношения количеств атомов каждого сорта при условии, что их размеры близки. Таким образом, характеристики сплава часто меняются постепенно с изменениями состава в отличие от ситуации с ионными и ковалентными твердыми телами, которые, подобно  $SiC$ , требуют определенных атомных соотношений.

Наиболее поразительное следствие ненасыщенных связей в металле — способность валентных электронов свободно путешествовать от атома к атому. Чтобы интуитивно понять это явление, мы можем считать

каждый валентный электрон непрерывно движущимся от связи к связи. В твердом Li каждый электрон участвует в восьми связях, поэтому он затрачивает лишь короткое время на пребывание между какой-либо парой ионов  $Li^+$ . Электрон не может «запомнить», какому из двух ионов он в действительности принадлежит, и может оказаться, что он находится именно вблизи связи, вообще не имеющей отношения к его материнскому атому. Валентные электроны в металле ведут себя, следовательно, подобно молекулам газа. Как и в случае любого другого твердого вещества, атомы в металле объединяются по той причине, что их коллективная энергия меньше, когда они связаны между собой, чем когда они существуют в виде отдельных атомов. Чтобы было понятно, почему происходит такое уменьшение энергии в металлическом кристалле, заметим, что вследствие близости ионов каждый валентный электрон в среднем находится ближе к одному или другому ядру, чем в случае, если бы он принадлежал изолированному атому. Значит потенциальная энергия электрона в кристалле меньше, чем в атоме, и именно это уменьшение потенциальной энергии ответственно за возникновение металлической связи.

Существует, однако, и другой фактор, который следует рассмотреть. В то время как потенциальная энергия электрона в кристалле металла уменьшается, его кинетическая энергия возрастает. Свободные электроны в металле образуют единую систему и принцип Паули запрещает более двум из них (по одному для каждого направления спина) занимать каждый энергетический уровень. На первый взгляд должно показаться, опять-таки на примере лития, что только восемь валентных электронов во всем кристалле Li могли бы находиться в квантовых состояниях с  $n = 2$ , а остальные должны перебрасываться на все более и более высокие уровни, имеющие настолько большую энергию, что вся структура должна бы разрушиться. В действительности ситуация менее драматична. Все валентные уровни энергии различных атомов металла слегка изменяются при их взаимодействии и возникает *энергетическая полоса*, состоящая из такого же числа расположенных близко уровней энергии, что и общее количество валентных электрических уровней у всех атомов, входящих в кристалл. Свободные электроны в соответствии с этим имеют кинетические энергии в диапазоне от 0 до некоторого наибольшего значения  $u_F$ , называемого *энергией Ферми*. Для лития, например, энергия Ферми составляет 4,72 эв, а средняя кинетическая энергия свободных электронов в металлическом литии 2,8 эв. (Энергетическое распределение электронов в металле подробно рассматривается в гл. 19.) Так как кинетическая энергия электронов положительна, ее увеличение в металле по сравнению с величиной для отдельных атомов ведет к отталкиванию.

Металлическая связь возникает, когда притяжение между положительными ионами металла и электронным газом превосходит взаимное отталкивание электронов в этом газе, т. е. когда уменьшение потенциальной энергии электронов превышает по величине происходящее параллельно увеличение их кинетической энергии. Чем больше число валентных электронов на атом, тем выше будет средняя кинетическая энергия

электронов в металлическом кристалле, но этому не будет сопутствовать соизмеримый спад потенциальной энергии. По этой причине металлические элементы почти все обнаруживаются в первых трех группах периодической таблицы. Несколько элементов лежат справа на граничной линии и могут образовывать как металлические, так и ковалентные кристаллы. Замечательным примером служит олово. Выше  $13,2^\circ\text{C}$  существует металл «белое олово», атомы которого образуют объемноцентрированную тетрагональную структуру с координационным числом 6. Ниже  $13,2^\circ\text{C}$  существует ковалентное твердое вещество «серое олово», строение которого то же, что и у алмаза, с координационным числом 4. Серое и белое олово — совершенно разные вещества: например, их плотности равны соответственно  $5,8$  и  $7,3 \text{ г/см}^3$  и серое олово — полупроводник, в то время как белое олово имеет типичную для металла высокую электропроводность.

В общем металлические связи не так прочны, как ковалентные или ионные, хотя они и много прочнее вандерваальсовых. (Примеры значений энергий связи для металлов следующие:  $1,4 \text{ эв/атом}$  для цинка,  $1,6 \text{ эв/атом}$  для лития,  $2,0 \text{ эв/атом}$  для свинца и  $3,5 \text{ эв/атом}$  для меди.)

### § 17.7. ОДНО- И ДВУХМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В некоторых твердых веществах имеются связи нескольких видов. В молекулярном кристалле, таком, как твердый метан, например, каждая молекула  $\text{CH}_4$  объединена ковалентными связями, а в твердое вещество молекулы связаны силами Ван-дер-Ваальса. В таком ионном кристалле, как хлорид аммония, решетка которого состоит из ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cl}^-$ , каждый ион  $\text{NH}_4^+$  внутренне соединен ковалентными связями. Более интересные твердые вещества, состоящие из гигантских одно- и двухмерных «молекул», соединяемых связями Ван-дер-Ваальса или в некоторых случаях ионными связями в виде трехмерных структур.

Графит состоит из слоев атомов углерода, причем каждый слой является плоским гексагональным набором атомов (рис. 17.11). Каждый атом углерода соединен с тремя другими, по-видимому, гибридными  $sp^2$ -связями (см. § 13.7), так как углы между связями составляют  $120^\circ$ . Остающиеся валентные электроны (по одному на атом) занимают связывающие  $\pi$ -орбитали, концентрирующиеся выше и ниже слоя углеродных атомов. Эти  $\pi$ -электроны делокализованы так же, как в молекуле бензола, и могут сравнительно свободно двигаться вдоль всего слоя, к которому они относятся. Связь в каждом слое графита, таким образом, отчасти ковалентная, а отчасти металлическая по своей природе. Образец графита обладает существенной электропроводностью в направлениях, параллельных его слоям, и намного меньшей поперек слоев, что согласуется с описанной выше картиной строения графита.

Силы Ван-дер-Ваальса, связывающие между собой слои графита, совсем слабы по сравнению с большими силами связи внутри слоев. Благодаря этому слои могут легко скользить один по другому и без труда отслаиваться, в связи с чем графит так полезен в качестве смазочного

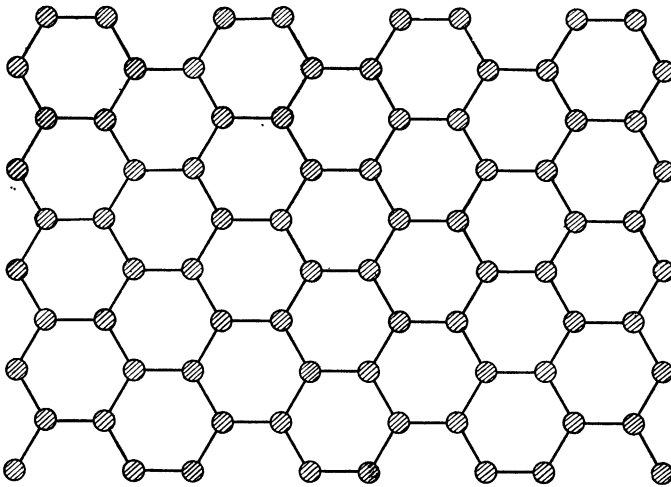


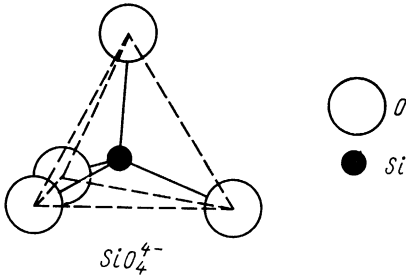
Рис. 17.11. Графит состоит из слоев атомов углерода, имеющих гексагональное расположение, причем каждый атом связан с тремя другими. Слои связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

материала и в карандашах. Междядерное расстояние в слое графита составляет  $1,42 \text{ \AA}$ , а промежуток между слоями равен  $3,40 \text{ \AA}$ , в то время как в алмазе во всем объеме кристалла расстояние между ядрами равно  $1,54 \text{ \AA}$  (см. рис. 17.4). Более открытая структура графита отражается на его плотности, составляющей  $2,25 \text{ г/см}^3$ , в то время как у алмаза она равна  $3,51 \text{ г/см}^3$ .

Кроме двух кристаллических форм алмаза и графита углерод встречается и в виде аморфного твердого тела, называемого сажей. Древесный уголь и кокс тоже в сущности аморфный углерод, хотя в углеродных зернах, из которых они состоят, иногда появляются следы структуры графита.

Среди многих различных структур силикатов имеются такие известные примеры одно- и двухмерных кристаллов со слабой взаимной связью, как асбест и слюда. Основной

Рис. 17.12. Si—O-связи в силикатных структурах частично ковалентны, а частично ионны по природе.



структурной единицей силикатов является тетраэдр  $\text{SiO}_4$  (рис. 17.12), в котором вполне прочные связи отчасти ковалентные, а отчасти ионные. Каждый атом кислорода несет в таких тетраэдрах эффективный отрицательный заряд и может связываться либо с атомом металла, либо с другим атомом Si. В минерале форстерите  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  тетраэдры  $\text{SiO}_4$  сцеплены с ионами  $\text{Mg}^{++}$ , образуя ионный кристалл с чередующимися ионами  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{Mg}^{++}$ .

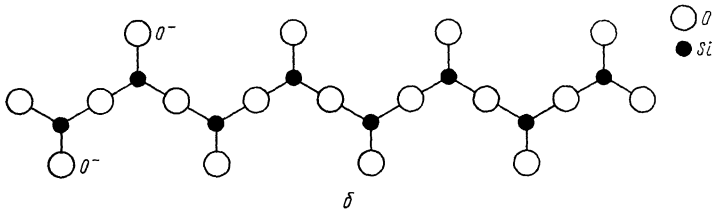
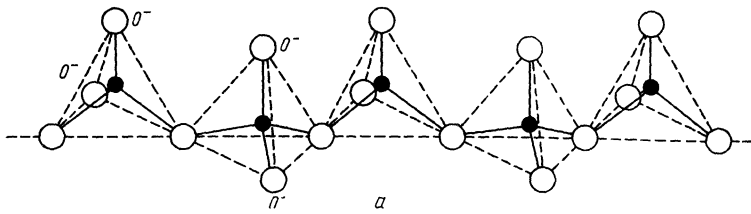


Рис. 17.13. Одиночная цепочка из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Каждая структурная единица имеет формулу  $[\text{SiO}_3]$ . Ионы  $\text{O}^-$  в верхушках и по сторонам цепочки могут образовывать ионные связи с ионами металлов (а). Двухмерное представление цепочки. Сплошными линиями показаны  $\text{Si}-\text{O}$ -связи (б).

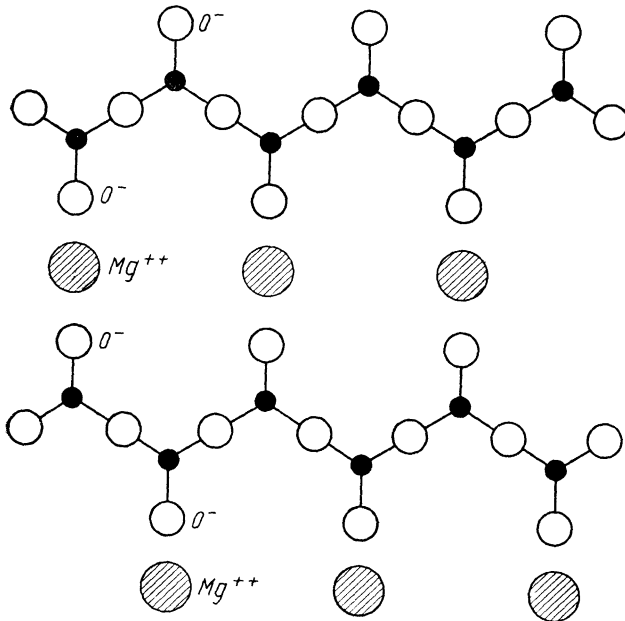


Рис. 17.14. В  $\text{MgSiO}_3$  соседние цепочки из структурных единиц  $[\text{SiO}_3]$  связаны ионами  $\text{Mg}^{++}$ .

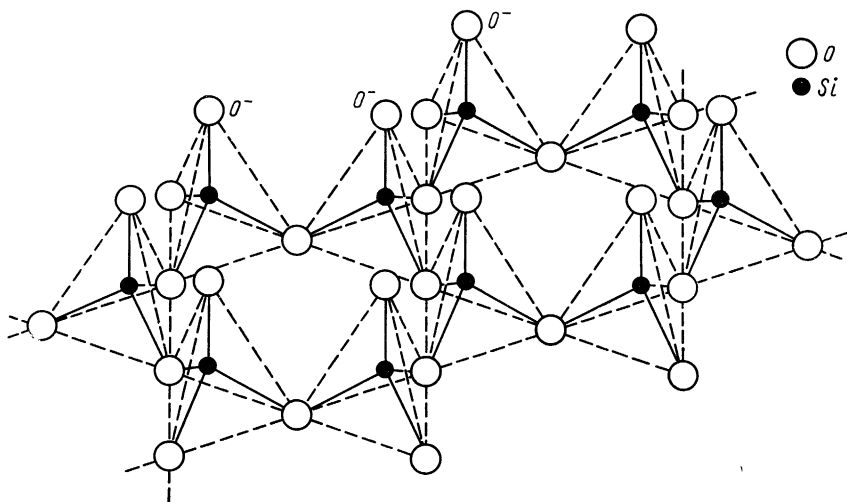


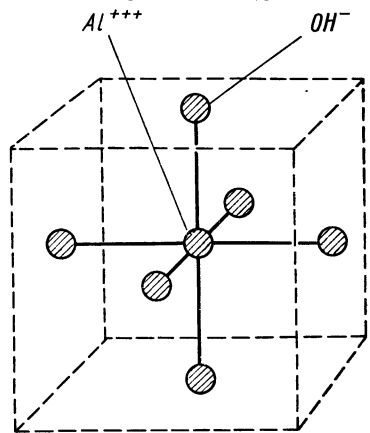
Рис. 17.15. Слой из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Каждая структурная единица имеет формулу  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ . Ионы  $\text{O}^-$  в верхушках над слоем могут образовывать ионные связи с металлическими ионами.

В кремнеземе  $\text{SiO}_2$  каждый атом  $\text{O}$  принадлежит двум соседним тетраэдрам так, что вся конфигурация в целом удерживается вместе связями  $\text{Si} - \text{O}$  и в результате очень тверда. Кремнезем встречается в двух формах: как кристаллический кварц, в строении которого проявляется дальний порядок, и в виде стеклообразного (или плавленого) кварца, стекла, имеющего такой же ближний порядок, как и кристаллический кварц, но не обладающий фиксированной пространственно повторяющейся решеткой последнего.

Между двумя предельными случаями, когда тетраэдры  $\text{SiO}_4$  сцепляются исключительно посредством ионов металлов или только путем обобществления атомов кислорода, лежит много структур с обоими типами связи. На рис. 17.13 показана цепь тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , каждый из которых делит два атома  $\text{O}$  со своими соседями, оставляя два иона  $\text{O}^-$  свободными для образования ионных связей с металлическими ионами. На рис. 17.14 изображены подобные цепи, связанные ионами  $\text{Mg}^{++}$  в структуру минерала энстатита  $\text{MgSiO}_3$ . Ионные связи между цепями слабее, чем ковалентно-ионные связи внутри каждой цепи. Этот эффект объясняет волокнистую природу многих минералов под общим наименованием асбестов.

Глина, тальк и слюда — примеры силикатов с двухмерной структурой. Као-

Рис. 17.16. Строение  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



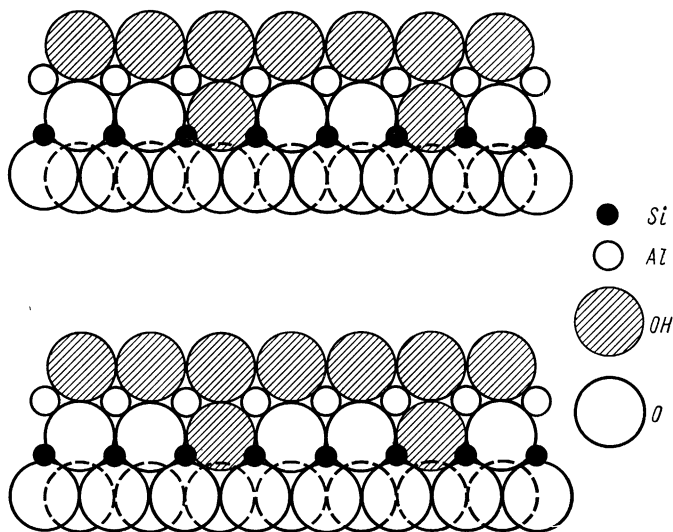
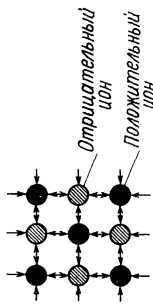
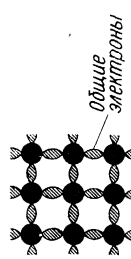
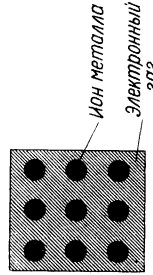
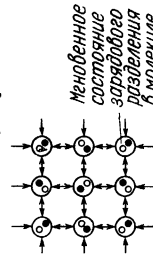


Рис. 17.17. Боковой вид строения глины каолинита. Последовательные слои взаимно связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

линит — простейшая глина, главная составная часть каолина (китайской глины) — широко применяется в производстве керамики, бумаги, краски и пластиков. Каолинит обладает двухслойной структурой, состоящей в сущности из слоя тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (рис. 17.15) и слоя  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , в котором каждый ион  $\text{Al}^{+++}$  имеет в качестве ближайших соседей шесть ионов  $\text{OH}^-$  (рис. 17.16). В слое  $\text{SiO}_4$  три атома  $\text{O}$  из каждого тетраэдра являются общими для соседних тетраэдров, причем у каждого тетраэдра остается один ион  $\text{O}^-$ , выдающийся с одной стороны слоя. Каждый из выступающих ионов  $\text{O}^-$  замещает один ион  $\text{OH}^-$  в слое  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , тем самым скрепляя вместе два слоя в прочно связанный плоский кристалл (рис. 17.17). Примыкающие друг к другу слои удерживаются вместе силами Ван-дер-Ваальса и образуют глину, пластичность которой — результат слабых связей между слоями.

Силы Ван-дер-Ваальса в глине в действительности имеют большую величину, чем в других случаях, так как каждый слой каолинита поляризован, причем атомы кислорода со стороны кремния проявляют свой слабый отрицательный заряд, в то время как группы  $\text{OH}$  со стороны алюминия оказываются обладающими слабым положительным зарядом. По этой причине глина легко впитывает воду, причем полярные молекулы воды располагаются между соседними слоями глины. Между примыкающими друг к другу слоями глины могут задержаться несколько слоев молекул воды (рис. 17.18), что объясняет способность глины поглощать большие количества воды и исключительную пластичность мокрой глины. Тальк — другой слоистый силикатный минерал — имеет более симметричное строение и состоит из слоя  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  со слоями

Таблица 17.1  
Типы кристаллов

Тип	Причина связи	Примеры	Свойства
<p><b>Ионный</b></p>  <p><b>Ковалентный</b></p>  <p><b>Металлический</b></p>  <p><b>Молекулярный</b></p> 	<p>Электростатическое притяжение</p> <p>Общие электроны</p> <p>Электронный газ</p> <p>Силы Ван-дер-Ваальса</p>	<p>Хлорид натрия <math>\text{NaCl}</math> <math>E_{\text{связи}} = 3,28 \text{ эв/атом}</math></p> <p>Алмаз <math>\text{C}</math> <math>E_{\text{связи}} = 7,4 \text{ эв/атом}</math></p> <p>Натрий <math>\text{Na}</math> <math>E_{\text{связи}} = 1,1 \text{ эв/атом}</math></p> <p>Метан <math>\text{NH}_4</math> <math>E_{\text{связи}} = 0,1 \text{ эв/атом}</math></p>	<p>Твердые, высокие точки плавления, растворимы в полярных жидкостях, таких, как вода</p> <p>Очень твердые, высокие точки плавления, нерастворимы почти во всех растворителях</p> <p>Ковки, металлический блеск, теплопроводность и электропроводность высоки</p> <p>Мягкие, низкие точки плавления и кипения, растворимы в ковалентных жидкостях</p>



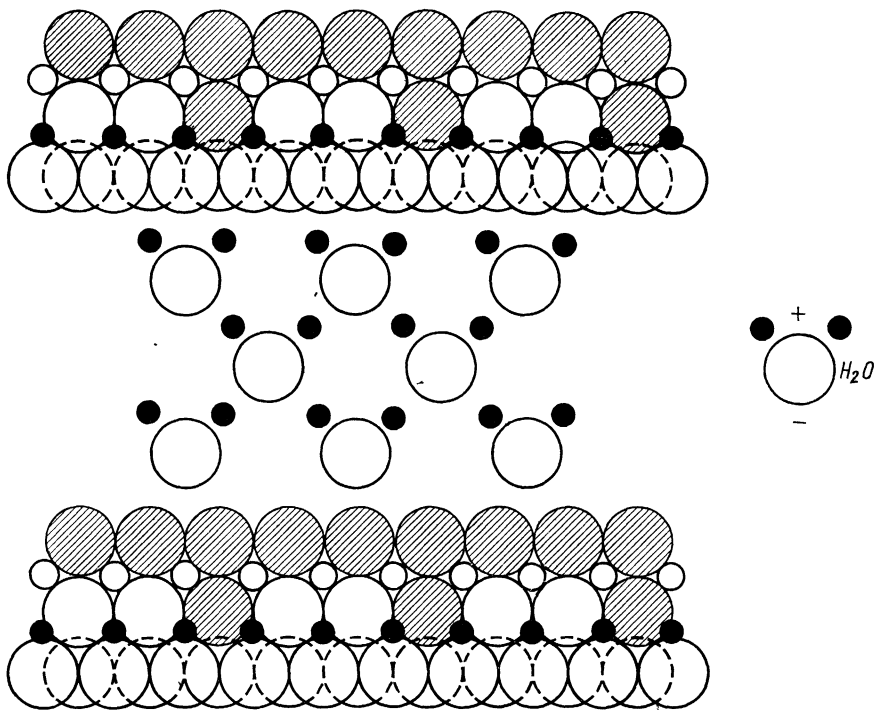


Рис. 17.18. Молекулы воды легко поглощаются кристаллом каолинита, так как атомы О проявляют наличие слабых отрицательных зарядов, а у групп ОН заметны слабые положительные заряды.

$\text{SiO}_4$  с обеих сторон. Неполлярные слои талька соответственно проявляют меньшую тенденцию к взаимному слипанию, чем слои глины, и гораздо менее охотно впитывают воду.

### Задачи

1. Энергия связи молекулы водорода относительно высока. Какое отношение это имеет к тому факту, что водород не является металлом?
2. Покажите, что первые пять членов ряда, дающего постоянную Маделунга для  $\text{NaCl}$ , таковы:

$$\alpha = 6 - (12/\sqrt{2}) + (8/\sqrt{3}) - (6/2) + (24/\sqrt{5}) - \dots$$

3. а) Энергия ионизации калия 4,34 эв, а сродство к электронам хлора 3,61 эв. Постоянная Маделунга для решетки  $\text{KCl}$  равна 1,748, а расстояние между ионами противоположных знаков 3,14 Å. На основании только этих данных рассчитайте энергию связи  $\text{KCl}$ .

б) Измеренная энергия связи  $\text{KCl}$  равна 6,42 эв/пара ионов. В предположении, что различие между этим значением и результатом расчета в задаче 3а) связано с отталкиванием вследствие принципа Паули, найдите показатель  $n$  в формуле  $B r^{-n}$  для потенциальной энергии, обусловленной этой причиной.

4. Повторите задачу 3 для  $\text{LiCl}$ , постоянная Маделунга которого 1,748, расстояние между ионами 2,57 Å, а измеренная энергия связи 6,8 эв/пара ионов. Энергия ионизации лития 5,4 эв.

5. Эффектом Джоуля — Томсона называют падение температуры газа при медленном прохождении из наполненного резервуара в пустой сквозь пористую пробку. Так как расширение происходит в жесткий резервуар, то механическая работа не совершается. Объясните эффект Джоуля — Томсона на основании представления о вандерваальсовом взаимном притяжении молекул.

6. Расстояния между ионами и точки плавления галондов натрия следующие: ‘

Соединение	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Расстояние между ионами, Å. . . . .	2,3	2,8	2,9	3,2
Точка плавления, °C . . . . .	988	801	740	660

Объясните регулярное изменение этих величин с атомным номером галогена.

7. Потенциальную энергию  $V(x)$  пары атомов в твердом теле, раздвинутых на величину  $x$  относительно равновесного промежутка между ними при  $0^\circ\text{K}$ , можно выразить формулой  $V(x) = ax^2 - bx^3 - cx^4$ , где ангармонические члены  $-bx^3$  и  $-cx^4$  представляют соответственно асимметрию, вносимую силами отталкивания между атомами и изменением сил притяжения при больших смещениях атомов (см. рис. 14.8). При температуре  $T$  вероятность того, что возникает смещение  $x$ , относится к вероятности отсутствия смещения как  $\exp(-V/kT)$ , и поэтому среднее смещение  $\bar{x}$  при этой температуре есть

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-V/kT) dx \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-V/kT) dx.$$

Покажите, что при малых смещениях  $\bar{x} \approx 3 b kT/4a^2$ . (В этом причина того, что изменение длины твердого тела, когда меняется его температура, пропорционально  $\Delta T$ )

8. Вандерваальсово притяжение между двумя атомами He приводит к энергии связи порядка  $6 \cdot 10^{-5}$  эв при равновесном расстоянии между ними около 3 Å. Используя принцип Паули, покажите, что при обычных давлениях ( $< 25$  атм) твердый He существовать не может.

# Глава 18

## СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

В предыдущей главе обсуждались различные типы механизмов связи, обуславливающие существование твердых тел. Теперь обратимся непосредственно к самим реальным кристаллам, их структурам и несовершенствам этих структур, которые оказывают весьма важное влияние на физические свойства твердых тел. Следует помнить, что, хотя мы будем рассматривать отдельные монокристаллы, большинство реальных твердых веществ являются скоплениями очень большого числа мелких кристалликов и поведение поликристаллического блока вещества может не совпадать с поведением одной из составляющих его частей.

### § 18.1. РЕШЕТКИ БРАВЕ

Атомы кристалла по определению имеют периодическое расположение. Следовательно, можно выделить характерную *элементарную ячейку* в каждой группе частиц, составляющих кристалл (совокупность ионов, атомов или молекул, в зависимости от того, с каким случаем приходится иметь дело), и построить кристалл, многократно пристраивая элементарную ячейку вдоль трех измерений (рис. 18.1).

Элементарные ячейки делятся на 14 категорий, соответствующих 14 различным возможным пространственным решеткам. Последние представляют собой такие трехмерные наборы точек, в которых каждая точка окружена своими соседями совершенно одинаковым образом. В простейших кристаллах в каждой точке решетки находится по одному атому, но часто каждый узел решетки занимают группы из двух или большего числа атомов, причем каждая группа одинакова по составу, расположению и ориентации. Следовательно, есть различие между структурой кристалла, представляющей собой реальное расположение в пространстве составляющих кристалл атомов, ионов или молекул, и соответствующей кристаллической решеткой, являющейся абстрактным геометрическим образом, полезным при классификации кристаллов. На рис. 18.2 показаны 14 *решеток Браве*, который показал, что только они являются возможными типами решеток.

Из рис. 18.2 ясно, что для построения 14 решеток Браве достаточно семи наборов осей, и это ведет к классификации всех кристаллов по семи *кристаллическим системам* (иногда тригональную и гексагональную си-

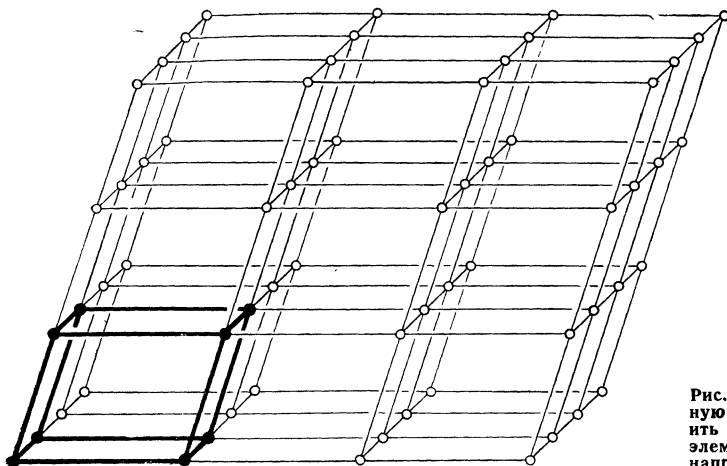


Рис. 18.1. Пространственную решетку можно построить повторным переносом элементарной ячейки вдоль направлений ее ребер.

стемы объединяют в одну общую систему). Эти системы имеют следующие свойства:

1. *Кубическая*. Кристаллические оси взаимно перпендикулярны, а интервал повторения (период трансляции) один и тот же вдоль всех трех осей. Кубические решетки могут быть простыми, объемноцентрированными и гранецентрированными.

2. *Тетрагональная*. Кристаллические оси взаимно перпендикулярны. Периоды трансляции вдоль двух осей одинаковы, но вдоль третьей оси период имеет другое значение. Тетрагональные решетки могут быть простыми или объемноцентрированными.

3. *Орторомбическая*. Кристаллические оси взаимно перпендикулярны, но периоды трансляции вдоль всех трех осей различны. Орторомбические решетки могут быть простыми, базоцентрированными, объемноцентрированными или гранецентрированными.

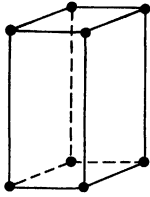
4. *Моноклинная*. Две кристаллические оси не перпендикулярны друг другу, но третья перпендикулярна им обеим. Периоды трансляции различны вдоль всех трех осей. Моноклинные решетки могут быть простыми или базоцентрированными.

5. *Триклинная*. Ни одна из кристаллических осей не перпендикулярна какой-либо другой, а периоды трансляции различны для всех трех осей.

6. *Тригональная* (иногда называемая ромбоэдрической). Углы между каждой парой осей одинаковы, но не равны  $90^\circ$ . Периоды трансляции одинаковы по всем трем осям.

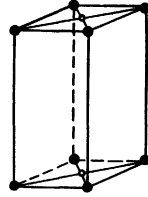
7. *Гексагональная*. Угол между двумя кристаллическими осями составляет  $60^\circ$ , в то время как третья ось перпендикулярна им обеим. Периоды трансляции одинаковы для осей, разделенных углом  $60^\circ$ , но вдоль третьей оси период имеет другое значение.

Гексагональной системе называется потому, что из таких ячеек можно образовать простую гексагональную структуру (как показано на

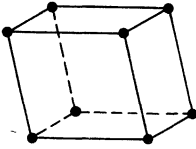


Простая

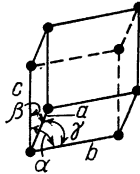
МОНОКЛИННАЯ  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$



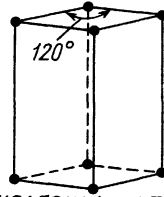
Базоцентрированная



ТРИКЛИННАЯ  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

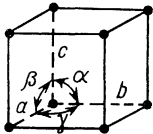


ТРИГОНАЛЬНАЯ  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

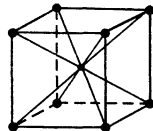


ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ$

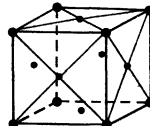
$\gamma = 120^\circ$



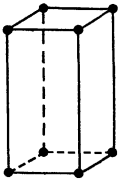
Простая



Объемноцентрированная  
 КУБИЧЕСКАЯ  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

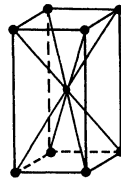


Гранецентрированная

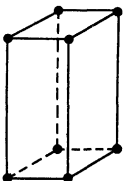


Простая

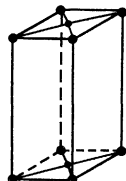
ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



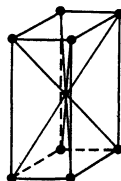
Объемноцентрированная



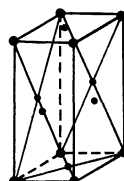
Простая



Базоцентрированная



Объемноцентрированная



Гранецентрированная

ОРТОРОМБИЧЕСКАЯ

Рис. 18.2. Четырнадцать пространственных решеток Браве и семь основывающихся на них кристаллических систем.

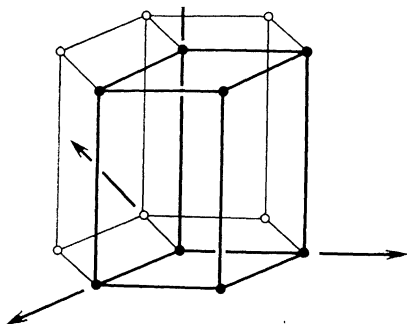


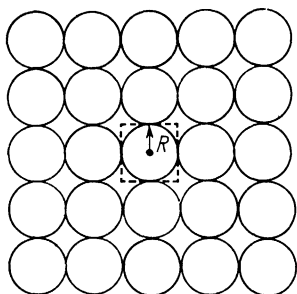
Рис. 18.3. Простую гексагональную структуру можно образовать из трех гексагональных элементарных ячеек, показанных на рис. 18.2. Период трансляции один и тот же для трех компланарных осей, углы между которыми равны по  $120^\circ$ , в то время как период вдоль четвертой оси может быть другим.

рис. 18.3). Обычно удобнее рассматривать гексагональную структуру с помощью единичной элементарной гексагональной ячейки, подобной представленной на рис. 18.3, а не ромбической ячейки (см. рис. 18.2). Элементарная гексагональная ячейка имеет четыре оси, три из которых, образуя между собой углы по  $120^\circ$ , лежат в одной плоскости, а четвертая ось перпендикулярна этой плоскости. Период трансляции один и тот же для трех компланарных осей, но имеет другое значение для четвертой оси.

## § 18.2. НЕКОТОРЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

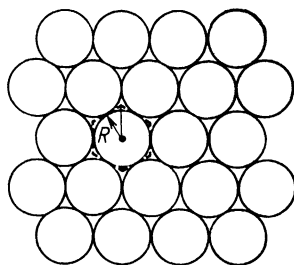
Для каждой из элементарных ячеек, представленных на рис. 18.2, возможно множество периодических расположений различной симметрии общим числом 230, т. е. имеется всего 230 различных способов расположить предметы в пространстве периодическим образом. Правда, только немногие из них являются общими для кристаллов и мы рассмотрим здесь наиболее важные из них.

О кристаллах, у которых образующие их атомы размещены так, что занимают наименьший возможный объем, говорят, что они имеют *плотнуюупакованную* структуру. Такие структуры встречаются, когда силы связей сферически симметричны, как у инертных газов, или близки к этому, как во многих металлах. Координационное число (количество ближайших соседей) для плотноупакованного кристалла равно 12. Чтобы убедиться в правильности этой цифры, заметим, что слой одинаковых сфер принимает гексагональную конфигурацию, когда сферы сдвинуты вместе так тесно, как только возможно (рис. 18.4), причем каждая сфера находится в контакте с шестью другими. Имеются два различных способа, которыми можно составить вместе такие гексагональные слои, чтобы получилась плотноупакованная трехмерная решетка. В обоих случаях каждая сфера в определенном слое ложится в углубление, образованное тремя сферами в слое, находящемся под данным. Следовательно, каждая сфера касается трех сфер в слое, лежащем под ней, а также трех



$$\frac{\text{Площадь круга}}{\text{Площадь квадрата}} = \frac{\pi R^2}{4R^2} = \frac{\pi}{4} = 0,785$$

*a*



$$\frac{\text{Площадь круга}}{\text{Площадь шестиугольника}} = \frac{\pi R^2}{2\sqrt{3}R^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,907$$

*б*

Рис. 18.4. Слои из одинаковых сфер. При квадратной укладке сферы занимают 78,5% имеющейся площади (*a*). При гексагональной укладке сферы занимают 90,7% имеющейся площади (*б*).

сфер в вышележащем слое. Сложив эти шесть сфер с шестью, которых она касается в своем собственном слое, получаем, что каждая сфера в плотноупакованной решетке явно имеет координационное число 12. В таком упорядоченном расположении 74% имеющегося объема занято сферами; соответствующая цифра для объемноцентрированного кубического набора одинаковых сфер, где координационное число равно 8, составляет 68% и еще меньшие цифры характерны для других видов упорядочения, вплоть до 34% для структуры алмаза.

При гексагональной плотноупакованной структуре, сокращенно обозначаемой ГПУ, сферы в чередующихся слоях расположены непосредственно одна над другой, как показано на рис. 18.5. Бериллий, магний, кобальт и цинк относятся к элементам с ГПУ-структурой. При гранецентрированной кубической структуре (ГЦК), которую иногда называют плотноупакованной кубической структурой, порядок укладки повторяется через каждые три слоя, а не после каждых двух слоев, и поэтому все сферы в третьем слое занимают впадины, находящиеся над углублениями в первом слое, не заполненными сферами второго слоя (рис. 18.6). Возникающая элементарная ячейка показана на рис. 18.7, она содержит атомы, лежащие в четырех последовательных гексагональных слоях, как изображено на рис. 18.7, *a*. Примерами твердых тел с плотноупакованной ГЦК-структурой служат медь, свинец, золото и аргон.

В предыдущей главе были изображены строения кристаллов NaCl, CsCl и алмаза. Как мы видим на рис. 17.2, NaCl имеет гранецентрированную кубическую структуру, у которой каждый узел решетки занят парой ионов  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  с одинаковой для всей решетки ориентацией, хотя строение этого кристалла с равным успехом описывается и с помощью прослаивающихся друг друга ГЦК-подрешеток  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Координационное число равно 6. Среди других кристаллов с этой структурой имеются LiH, KBr, PbS,  $\text{NH}_4\text{I}$  и AgBr. Строение хлорида цезия CsCl, изображенного на рис. 17.3, можно тоже рассматривать двояко: либо как объемно-

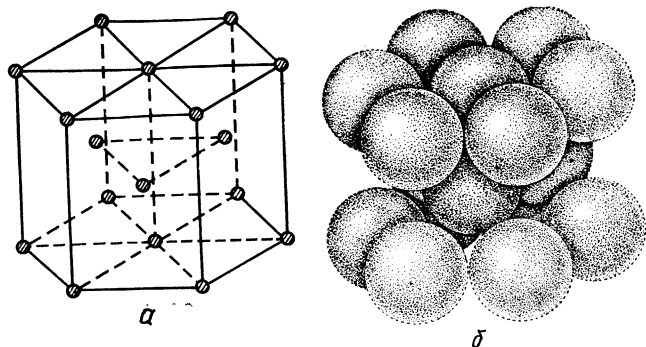


Рис. 18.5. Гексагональная плотноупакованная структура. Схематический вид (а). Масштабная модель (б).

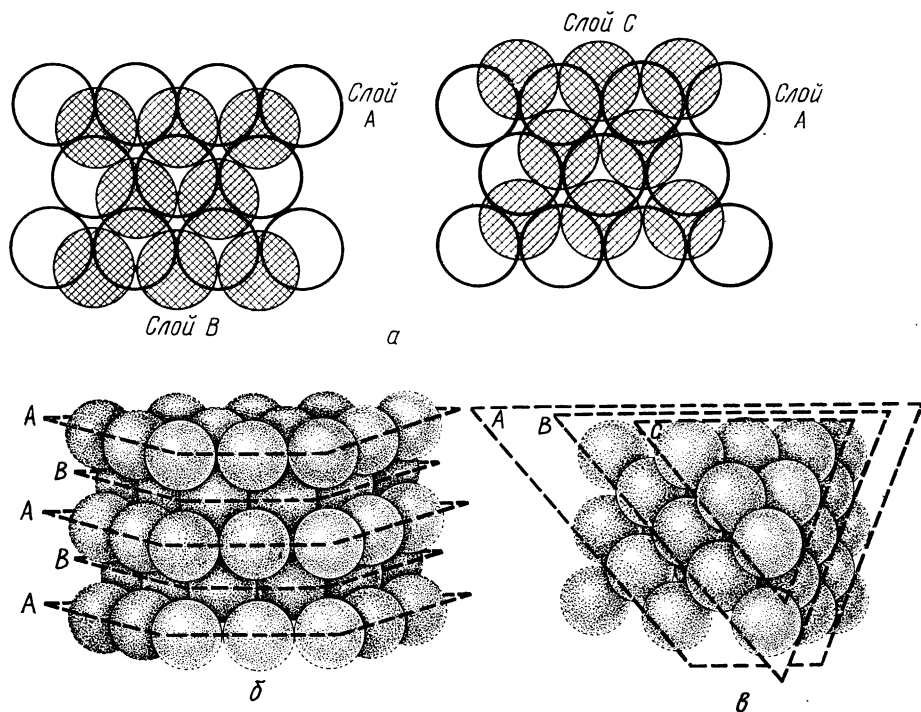


Рис. 18.6. Атомы плотноупакованных слоев В и С помещаются над различными наборами углублений в плотноупакованном слое А (а). Гексагональная плотноупакованная структура состоит из чередующихся слоев А и В (б). Гранецентрированная кубическая структура состоит из последовательности слоев А, В и С (в).



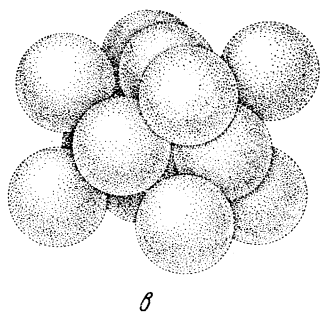
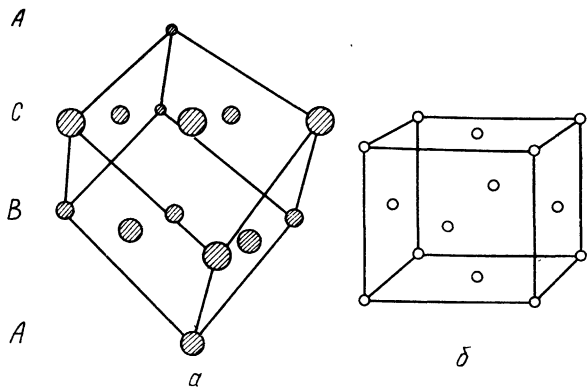


Рис. 18.7. Гранцентрированная кубическая структура. Расположение плотноупакованных слоев (а). Схематический вид (б). Масштабная модель (в).

Таблица 18.1

Кристаллические структуры характерных элементов

Элемент	Структура	Постоянные решетки, Å		Элемент	Структура	Постоянные решетки, Å	
		a	c			a	c
Алюминий	ГЦК	4,04	—	Железо	ОЦК	2,86	—
Аргон (при 20°К)	ГЦК	5,43	—	Свинец	ГЦК	4,94	—
Бериллий	ГПУ	2,27	3,59	Литий	ОЦК	3,50	—
Висмут	Ромбодрическая	4,74	( $\alpha = 58^\circ$ )	Неон (при 20°К)	ГЦК	4,52	—
Кальций	ГЦК	5,56	—	Кремний	Алмазная	5,43	—
Углерод	Алмазная	3,56	—	Серебро	ГЦК	4,08	—
Кобальт	ГПУ	2,51	4,07	Титан	ГПУ	3,45	5,51
Медь	ГЦК	3,61	—	Вольфрам	ОЦК	3,16	—
Гелий (при 2°К)	ГПУ	3,57	5,83	Цинк	ГПУ	2,66	4,94

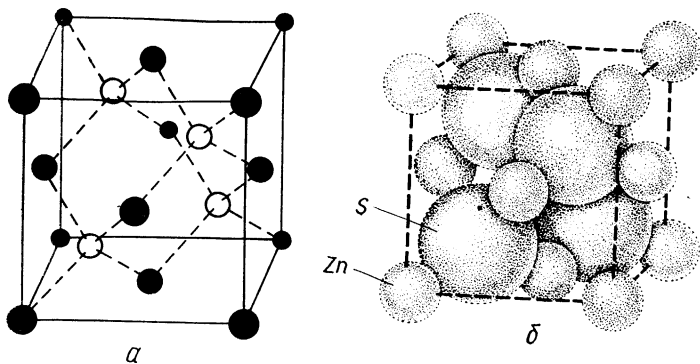


Рис. 18.8. Структура цинковой обманки  $ZnS$ . Схематический вид ( $a$ ). Масштабная модель ( $b$ ).

центрированную кубическую структуру (ОЦК) с чередующимися ионами  $Cs^+$  и  $Cl^-$  в узлах решетки, либо как прослаивающиеся друг друга простые кубические подрешетки ионов  $Cs^+$  и  $Cl^-$ . Координационное число равно 8. Эта структура проявляется также у  $NH_4Cl$ ,  $BeCu$  и  $CuZn$  (равновидность латуни), не считая других веществ.

Структура алмаза, показанная на рис. 17.4, в действительности состоит из прослаивающихся друг друга ГЦК-подрешеток, одна из которых сдвинута по отношению к другой на одну четверть длины элементарной ячейки вдоль каждой оси. Координационное число равно 4 в соответствии с количеством ковалентных связей, в которых может участвовать каждый атом углерода. Одинаковую с алмазом структуру имеют  $Ge$ ,  $Si$  и серое олово.

Структура цинковой обманки  $ZnS$  напоминает алмазную, за исключением того, что одна из ГЦК-подрешеток образована атомами  $Zn$ , а другая атомами  $S$ . Строение цинковой обманки представлено на

Рис. 18.9. Структура флюорита  $CaF_2$ . Схематический вид ( $a$ ). Масштабная модель ( $b$ ).

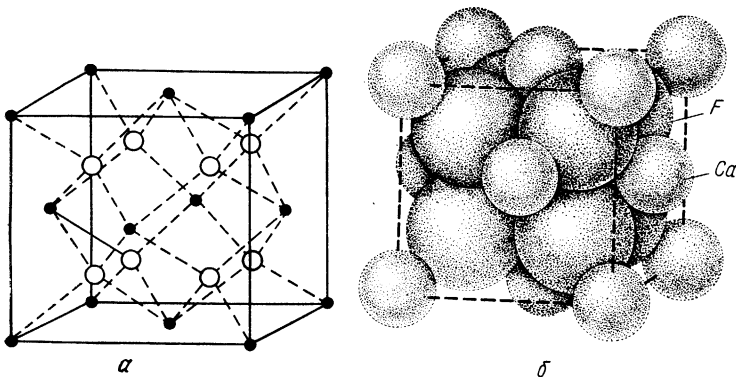


рис. 18.8. Как у алмаза, координационное число равно 4. Среди других веществ со структурой цинковой обманки имеются  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{SiC}$ .

Примером кристалла, у которого координационные числа различны для каждого типа входящих в него атомов, служит флюорит  $\text{CaF}_2$ . Как можно видеть из рис. 18.9, каждый атом  $\text{Ca}$  имеет вокруг себя восемь атомов  $\text{F}$ , в то время как каждый атом  $\text{F}$  окружен только четырьмя атомами  $\text{Ca}$ . Пространственная решетка здесь типа ГЦК с одним атомом  $\text{Ca}$  и двумя атомами  $\text{F}$  в каждом угле решетки. В числе других кристаллов со структурой флюорита имеются  $\text{UO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{AuAl}_2$ .

### § 18.3. РАДИУСЫ АТОМОВ

Если атомы в твердом элементе рассматривать как находящиеся в соприкосновении сферы, то легко вычислить их радиусы, зная кристаллическую структуру твердого тела и параметры решетки. Сведения о последних можно получить из рентгеновского дифракционного анализа. На рис. 18.10 показана гранецентрированная кубическая элементарная ячейка, для которой постоянная решетки (длина каждого ребра куба) равна  $a$ . Если радиус каждого атома  $r$ , то длина диагонали любой грани  $4r$  и  $(4r)^2 = a^2 + a^2$ . Тогда для ГЦК-структуры атомный радиус равен

$$r = \sqrt{2}a/4. \quad (18.1)$$

Для простой кубической структуры

$$r = a/2. \quad (18.2)$$

Для ОЦК-структуры

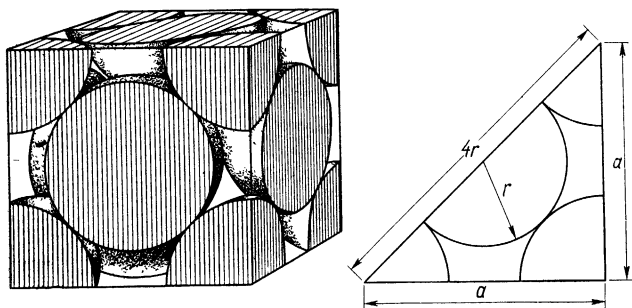
$$r = \sqrt{3}a/4. \quad (18.3)$$

Для структуры алмаза

$$r = \sqrt{3}a/8. \quad (18.4)$$

В случае меди, имеющей ГЦК-структуру с постоянной решетки  $a = 3,61 \text{ \AA}$ , радиус атома есть  $r = \sqrt{2} \times 3,61 \text{ \AA}/4 = 1,28 \text{ \AA}$ .

Рис. 18.10. Геометрия гранецентрированной кубической элементарной ячейки.



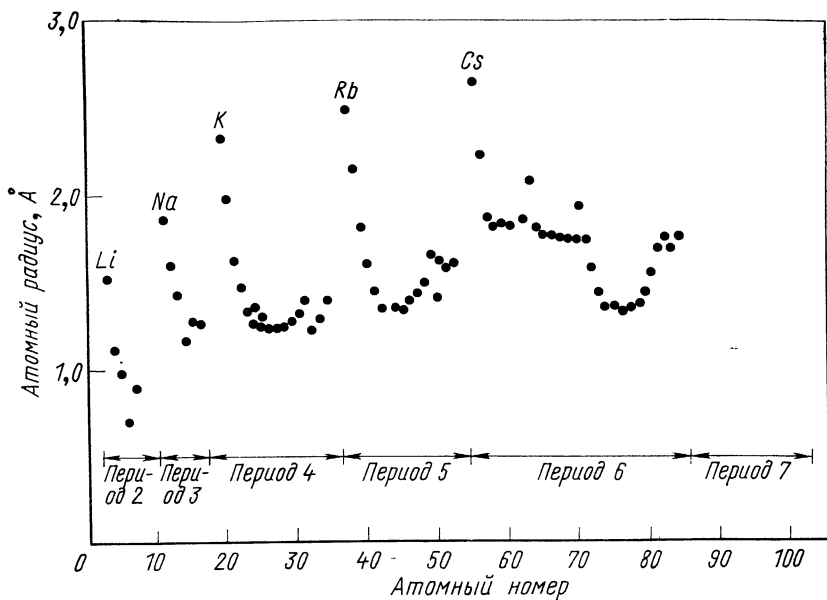


Рис. 18.11. Атомные радиусы элементов. Некоторым элементам сопоставляются два радиуса, соответствующие разным кристаллическим структурам.

Конечно, в действительности вычисляется половина междядерного расстояния при наиболее тесном расположении атомов, а не «атомный радиус», так как вряд ли правильно считать атом жесткой сферой. Однако получающиеся цифры тем не менее интересны и полезны. На рис. 18.11 представлены полученные таким путем атомные радиусы элементов. Атомы щелочных металлов оказываются наибольшими по величине в каждом периоде таблицы элементов, так как они состоят из замкнутых внутренних оболочек, вне которых находится по одному элек-

Таблица 18.2

**Кристаллические структуры характерных соединений**

Соединение	Структура	Постоянная решетки $a$ , Å	Соединение	Структура	Постоянная решетки $a$ , Å
AgBr	NaCl	5,77	KBr	NaCl	6,59
AgI	ZnS	6,47	K <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	6,44
AuAl <sub>2</sub>	CdF <sub>2</sub>	6,00	LiH	NaCl	4,08
BeCu	CsCl	2,70	NH <sub>4</sub> Cl	CsCl	3,87
CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	5,45	NH <sub>4</sub> I	NaCl	7,24
CdS	ZnS	5,82	NaCl	NaCl	5,63
CsCl	CsCl	4,11	PbS	NaCl	5,92
CuCl	ZnS	5,41	SiC	ZnS	4,35
CuZn	CsCl	2,94	UO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	5,47

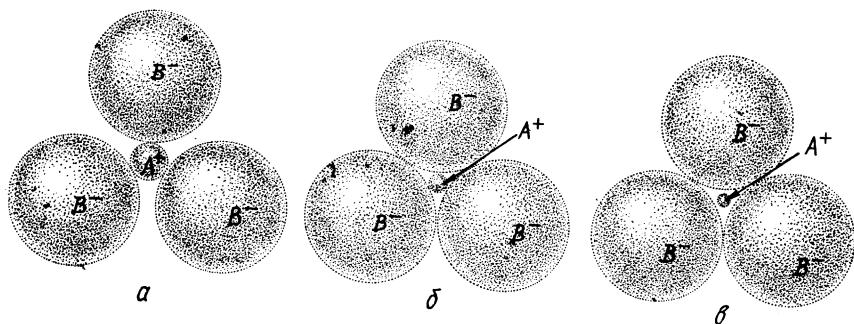


Рис. 18.12. Тройная координация для различных отношений радиусов.

трону, причем оболочки экранируют их почти от всего ядерного заряда, так что на них действует лишь заряд  $+e$ . Затем идет регулярное убывание атомных размеров в пределах каждого периода по мере увеличения ядерного заряда, притягивающего внешние электроны ближе к ядру. В конце каждого периода наблюдается небольшое увеличение размеров атомов вследствие взаимного расталкивания внешних электронов. Радиусы ионов можно определить таким же путем, используя данные о ионных кристаллах (табл. 18.3). Эти радиусы отличаются (и часто значительно) от радиусов соответствующих нейтральных атомов.

Удаление одного или большего числа электронов с образованием положительного иона ведет к уменьшению атомного размера, потому что остающиеся электроны связаны более тесно, и, если удалены все электроны из наружной оболочки, этот размер сокращается до величины, меньшей размера атома инертного газа из предыдущего периода. Так, радиус атома Na равен  $1,86 \text{ \AA}$ , в то время как у иона  $\text{Na}^+$  он составляет только  $0,95 \text{ \AA}$ , что меньше равного  $1,1 \text{ \AA}$  радиуса атома неона, электронная структура которого та же, что у  $\text{Na}^+$ . Отрицательный ион, с другой стороны, имеет избыток электронов, которые вследствие этого связаны слабее и обуславливают размеры большие, чем у нейтральных атомов. Так, радиус атома S равен  $1,27 \text{ \AA}$ , в то время как у иона  $\text{S}^-$  он составляет  $1,84 \text{ \AA}$ . Эти различия особенно заметны у углерода, где радиусы C,  $\text{C}^{4+}$  и  $\text{C}^{4-}$  равны соответственно  $0,72$ ;  $0,15$  и  $2,60 \text{ \AA}$ .

Вообще, структура ионных кристаллов определяется требованием, чтобы каждый ион находился в «соприкосновении» с наибольшим числом ионов противоположного знака, что приводит к максимальной энергии связи. Следовательно, относительные размеры входящих в кристалл ионов диктуют тип возникающей структуры. Рис. 18.12 демонстрирует важность отношения радиусов в бинарном соединении (AB). В случае (а) три отрицательных иона  $\text{B}^-$  находятся в контакте с положительным ионом  $\text{A}^+$ , но не друг с другом; места недостаточно, чтобы четвертый ион  $\text{B}^-$  мог вдавиться между ними и все-таки коснуться положительного иона, поэтому это стабильная конфигурация. В случае (б) ион  $\text{A}^+$  мень-

Таблица 18.3

## Радиусы некоторых ионов

Положительные ионы	Радиус, Å	Отрицательные ионы	Радиус, Å	Положительные ионы	Радиус, Å	Отрицательные ионы	Радиус, Å
Li <sup>+</sup>	0,60	H <sup>-</sup>	2,08	Mg <sup>++</sup>	0,65	S <sup>-</sup>	1,84
Na <sup>+</sup>	0,95	F <sup>-</sup>	1,36	Ca <sup>++</sup>	0,99	N <sup>3-</sup>	1,71
K <sup>+</sup>	1,33	Cl <sup>-</sup>	1,81	Sr <sup>++</sup>	1,13	P <sup>3-</sup>	2,12
Rb <sup>+</sup>	1,48	Br <sup>-</sup>	1,95	Ba <sup>++</sup>	1,35	C <sup>4-</sup>	2,60
Cs <sup>+</sup>	1,69	I <sup>-</sup>	2,16	Al <sup>3+</sup>	0,50	Si <sup>4-</sup>	2,71
Be <sup>++</sup>	0,31	O <sup>-</sup>	1,40				

ше и ионы В<sup>+</sup> теперь находятся в контакте между собой, эта конфигурация соответствует пределу стабильности. В случае (в) ион А<sup>+</sup> настолько мал, что ни один из ионов В<sup>-</sup> не касается его, при этом силы отталкивания, действующие между ионами В<sup>-</sup>, превосходят силы притяжения к иону А<sup>+</sup> и конфигурация нестабильна.

Чтобы вычислить предельное отношение радиусов ионов для тройной координации, полезно воспользоваться схемой, изображенной на рис. 18.13. Видно, что  $\cos 30^\circ = r_B / (r_B + r_A)$ ;  $r_A / r_B = (1 - \cos 30^\circ) / \cos 30^\circ = (1 - 0,866) / 0,866 = 0,155$ .

Отношение радиусов должно превышать 0,155, чтобы тройная координация приводила к стабильной структуре. Полученное с помощью аналогичного расчета минимальное соотношение радиусов для четверной координации равно 0,225. Это означает, что бинарные ионные соединения с отношениями радиусов от 0,155 до 0,225 кристаллизуются в структуры с координационными числами 3. В табл. 18.4 приведены возможные интервалы, в которых лежат значения отношений радиусов, для каждого координационного числа. Хотя имеется много исключений, корреляция

Рис. 18.13. Минимальное отношение радиусов при тройной координации.

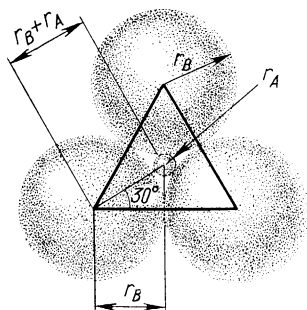


Таблица 18.4

Отношения радиусов ионов и координационные числа для ионных кристаллов

Отношение радиусов	Координационное число
0,155—0,225	3
0,225—0,414	4
0,414—0,732	6
0,732—1,000	8
1,000	12

между предсказаниями табл. 18.4 и наблюдаемыми кристаллическими структурами в общем хорошая. Например, отношение радиусов для NaCl есть  $r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}} = 0,95 \text{ \AA} / 1,81 \text{ \AA} = 0,525$ . Значит, координационное число должно равняться 6, что согласуется с действительным строением NaCl (см. рис. 17.2).

#### § 18.4. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

До сих пор мы обсуждали свойства идеальных кристаллов, в которых каждый атом занимает определенное положение в регулярном построении. Реальные кристаллы далеко не совпадают с таким представлением о них. Кроме того, атомы кристаллов находятся в постоянных тепловых колебаниях, вопрос о которых рассматривается в следующей главе. Однако такие колебания лишь в ограниченной степени представляют собой несовершенства кристалла, так как равновесные положения атомов все еще можно описывать с помощью понятия совершенной решетки. Более существенны действительные дефекты кристаллической структуры — отсутствующие атомы, атомы в междоузловых положениях, нерегулярности в периодичности решетки вдоль некоторых линий и т. д. Эти дефекты часто оказывают значительное воздействие на физические свойства твердого тела. Например, механическая прочность твердого вещества так же, как и электрические свойства полупроводника, в большой степени определяется природой и концентрацией дефектов его структуры. С другой стороны, такие характеристики твердого тела, как парамагнетизм и электропроводность металлов, практически не зависят от состояния кристаллической структуры.

Простейшим типом несовершенства кристалла являются локализованные *точечные дефекты*. На рис. 18.14 изображены три основных вида точечных дефектов: вакансия, междоузельный атом и примесь. Вакансии и междоузельные атомы встречаются во всех кристаллах с вероятностью, которая быстро растет с температурой. Рассмотрение относящихся сюда энергий показывает, почему это так. Чтобы образовалась вакансия, должны нарушиться связи, удерживающие атом на месте, что в типичном кристалле может потребовать 0,5 эв на связь. Если координационное число равно 8, то общее количество требуемой энергии составляет 4 эв. Выскользнувший атом, однако, не исчезает. Его путь может закончиться на поверхности, где его будет удерживать на месте меньшее число связей, чем во внутренней части кристалла, в данном случае 4 связи. Следовательно, чистая потребность в энергии снижается до 2 эв. Кроме того, атомы, ограничивающие вакансию, имеют тенденцию отчасти сместиться в ее сторону, как показано на рис. 18.14, а, что несколько понижает их энергии и тем самым дополнительно уменьшает требуемую для создания вакансии энергию  $w_v$  до величины, близкой к 1 эв.

Относительная вероятность того, что атом кристалла имеет связанную с тепловым происхождением энергию  $w_v$  сверх своей нормальной энергии, равна при температуре  $T$   $\exp(-w_v/kT)$ . Если в кристалле имеется  $N$  атомов, то число вакансий  $n_v$  в первом приближении опреде-

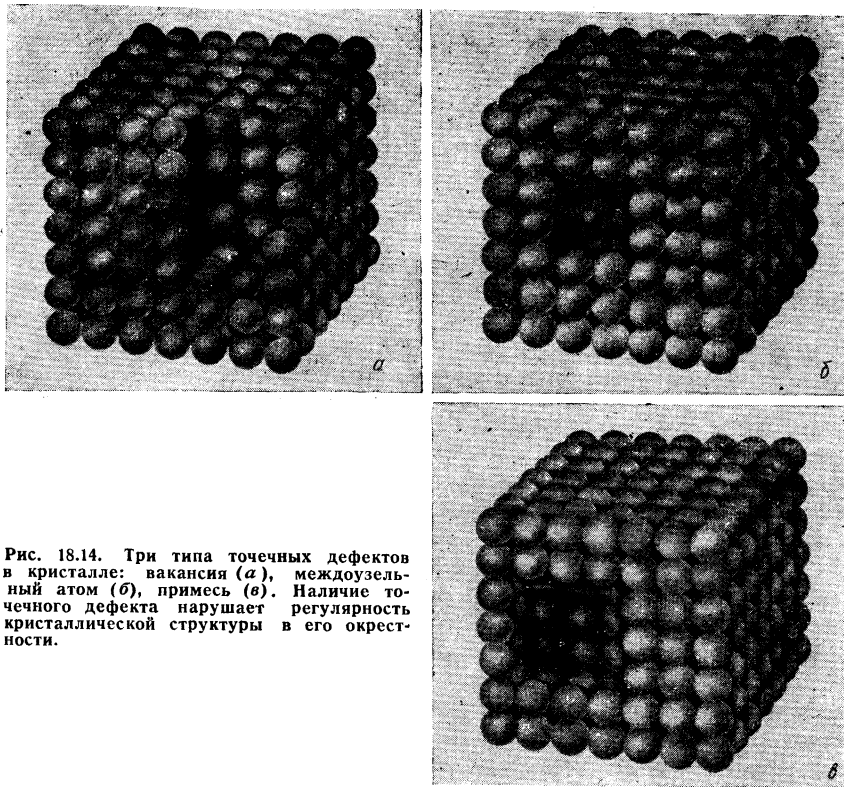


Рис. 18.14. Три типа точечных дефектов в кристалле: вакансии (*a*), междоузельный атом (*b*), примесь (*v*). Наличие точечного дефекта нарушает регулярность кристаллической структуры в его окрестности.

ляется формулой

$$n_v = N \exp(-\omega_v/kT). \quad (18.5)$$

В меди, где  $\omega_v \approx 0,8 \text{ эв}$ , при комнатной температуре предсказываемое отношение  $n_v/N$  составляет  $3 \cdot 10^{-15}$ , в то время как при  $1350^\circ \text{ К}$ , как раз у точки плавления,  $n_v/N = 6 \cdot 10^{-4}$ . Наблюдаемые концентрации вакансий в металлах оказываются по разным причинам несколько превышающими оценки по уравнению (18.5), но зависимость вида  $\exp(-\omega_v/kT)$  в общем сохраняется.

Для перемещения атома в междоузловое положение в кристалле требуется энергия, потому что соседние атомы, чтобы освободить место, должны при этом сдвинуться более тесно, несмотря на их взаимное отталкивание. Требуемая энергия  $\omega_{м.у}$  зависит от строения кристалла и оказывается у плотноупакованного кристалла большей, чем у кристалла с более открытой структурой, достигая  $5 \text{ эв}$ . В алюминии  $\omega_{м.у}$  составляет по грубой оценке  $3 \text{ эв}$ , хотя  $\omega_v = 0,76 \text{ эв}$ . Конечно, ожидаемое число смещений превосходит цифру, предсказываемую формулой, подобной уравнению (18.5), так как число возможных междоузловых положений больше, чем атомов в кристалле, и, следовательно, у атома больше шансов попасть в одно из них. Если число междоузловых положений на



атом равно  $A$ , то число междоузельных атомов  $n_{м.у}$  при температуре  $T$  в кристалле, состоящем из  $N$  атомов, есть

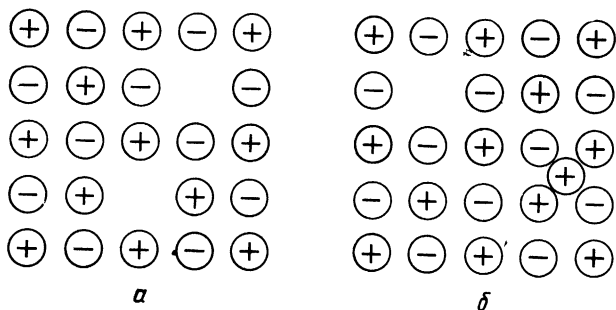
$$n_{м.у} = AN \exp(-\omega_{м.у}/kT). \quad (18.6)$$

Но  $A$  число небольшое, и преобладание экспоненциального фактора вместе с тем обстоятельством, что  $\omega_b < \omega_{м.у}$ , означает, что вакансии в твердых телах встречаются чаще, чем междоузельные атомы. Примесные атомы, меньшие по величине, чем основные атомы в кристалле, способны с большей легкостью, чем последние, проникать в междоузельные положения и при некоторых обстоятельствах могут присутствовать в больших количествах. Атомы водорода, углерода, кислорода и азота, например, легко поглощаются многими металлами, располагаясь в междоузлиях.

Точечные дефекты в ионных кристаллах должны быть таковы, чтобы кристалл оставался электрически нейтральным. Дефект Шоттки представляет собой одновременное появление вакансий для положительного и отрицательного ионов, как показано на рис. 18.15, а. Требуемая энергия равна сумме энергий образования каждой вакансии в отдельности. Дефект Френкеля состоит в одновременном появлении междоузельного положительного иона и вакансии для положительного иона (рис. 18.15, б). В этом случае требуемая энергия есть сумма соответствующих величин  $\omega_b$  и  $\omega_{м.у}$ . Другими возможными вариантами, при которых сохраняется электрическая нейтральность, являются образование пары междоузельной отрицательный ион + вакансия для отрицательного иона, что обнаруживается редко, так как отрицательные ионы в кристалле обычно занимают больший объем, чем положительные, и, следовательно, менее склонны становиться междоузельными. А междоузельной пары положительный ион + отрицательный ион, по-видимому, никогда не встречается.

Во всех ионных твердых веществах присутствуют дефекты Френкеля и дефекты Шоттки, но в каждом данном кристалле преобладает либо одна, либо другая из этих разновидностей, поскольку энергии их образования обычно различны. Так, дефекты Шоттки преобладают в щелочно-галогенидных кристаллах, а дефекты Френкеля в галоидах серебра.

Рис. 18.15. Точечные дефекты в ионном кристалле: эффект Шоттки (а), дефект Френкеля (б). Оба они сохраняют электрическую нейтральность кристалла.



Точечные дефекты в количестве, превосходящем их концентрацию, могут создаваться по-разному. Простой метод состоит в нагревании твердого тела до высокой температуры, когда имеет место много дефектов, и последующем охлаждении, достаточно быстром, чтобы удержать часть дополнительных дефектов структуры при конечной температуре. Очень важно образование дефектов при облучении частицами. В ядерном реакторе, например, нейтроны высокой энергии создают дефекты простым выбиванием атомов из их нормальных положений. Интенсивная бомбардировка резко воздействует на свойства почти всех твердых тел. Радиационные повреждения ведут к уменьшению пластичности (к хрупкости) большинства металлов, часто сопровождаемому увеличением предела текучести.

Существование дефектов в кристалле приводит к тому, что становится возможной диффузия атомов внутри кристалла. На первый взгляд это кажется поразительным, хотя соединение разнородных металлов в таких процессах, как пайка мягким или твердым припоем и нанесение гальванических покрытий, удивления не вызывает. Когда имеется вакансия, диффузия происходит путем перескакивания ближайшего атома на вакантное место с возникновением в месте его прежнего положения новой вакансии, которую позже может занять скачком другой атом, и т. д. В результате вакансии передвигаются с места на место по кристаллу. Когда имеется междоузельный атом, диффузия возникает при ее миграции из одного междоузельного положения в соседнее. В обоих случаях каждое изменение положения требует некоторого количества избыточной энергии (обычно около 1 эв) для того, чтобы движущийся атом протиснулся между атомами, загораживающими ему путь. Как и следовало ожидать, диффузия в твердом теле сильно зависит от температуры, возрастая, как правило, от пренебрежимо малого уровня при комнатной температуре до уровня, не слишком отличающегося от того, который характерен для соответствующей жидкости вблизи точки плавления.

Диффузия в ионном кристалле позволяет ему проводить электрический ток, потому что движущиеся дефекты — это либо заряженные междоузельные атомы, либо вакансии, ведущие себя так, как если бы они были заряжены противоположно недостающим ионам. Действительно, изучение электропроводности ионных кристаллов дает много подробных сведений о точечных дефектах, информацию, которую было бы трудно получить другим путем.

## § 18.5. ДИСЛОКАЦИИ

*Дислокациями* называются линейные дефекты кристаллов. Дислокация — это линия атомов с иной координацией, чем у других атомов в кристалле. Дислокации бывают двух основных родов. На рис. 18.16 показана *краевая* дислокация, которую можно себе представить как результат удаления части слоя атомов и приспособления остальной части решетки к этому дефекту. Сама дислокация указана символом  $\perp$  и в ее

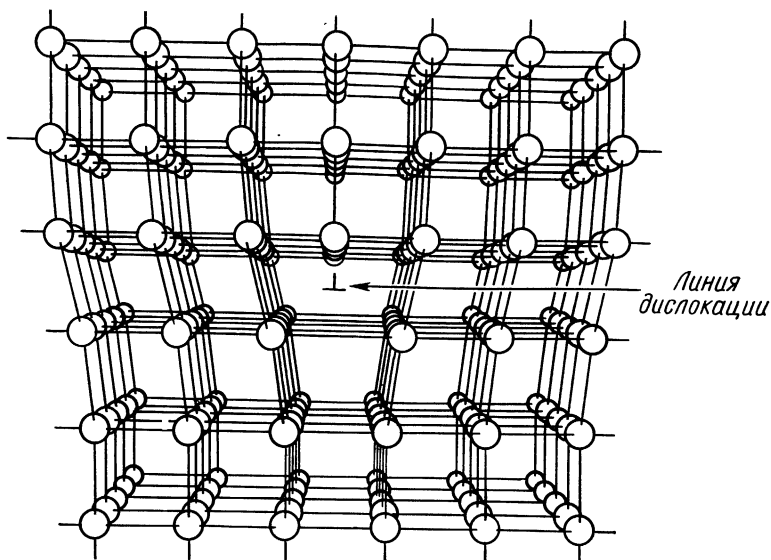


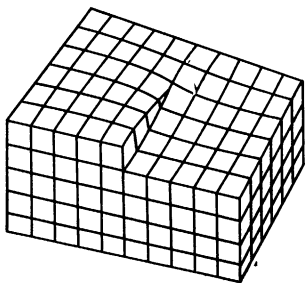
Рис. 18.16. Краевая дислокация в простом кубическом кристалле.

непосредственной окрестности кристаллическая структура серьезно искажена.

Дислокацией другого рода является *винтовая дислокация*. Мы можем представить себе образование винтовой дислокации, вообразив, что в совершенном кристалле на некоторую глубину сделан разрез и одна из сторон разреза затем смещена относительно другой (рис. 18.17). Атомные слои образуют спираль вокруг дислокации, чем и объясняется ее название. Реальные дислокации в кристаллах обычно представляют собой комбинации краевых и винтовых разновидностей.

Дислокации играют важную роль при объяснении пластической деформации твердых тел. Когда приложенное механическое напряжение превосходит предел упругости, вещество более не возвращается к первоначальной форме, а приобретает постоянную деформацию. Многие металлы могут до разрушения испытывать существенную пластическую деформацию. Это свойство называется ковкостью. У других твердых тел интервал пластичности обычно меньше. Упругие характеристики твердого вещества легко истолковываются на основе внутренних сил связи, действующих подобно восстанавливающей силе из закона Гука при малых смещениях от равновесной конфигурации. Этот прямой подход, однако, не удается применить для объяснения пластических свойств вещества, так как расчеты силы, необходимой для сдвига одного атомного слоя вдоль

Рис. 18.17. Геометрия винтовой дислокации.



атомные слои могут до разрушения испытывать существенную пластическую деформацию. Это свойство называется ковкостью. У других твердых тел интервал пластичности обычно меньше. Упругие характеристики твердого вещества легко истолковываются на основе внутренних сил связи, действующих подобно восстанавливающей силе из закона Гука при малых смещениях от равновесной конфигурации. Этот прямой подход, однако, не удается применить для объяснения пластических свойств вещества, так как расчеты силы, необходимой для сдвига одного атомного слоя вдоль

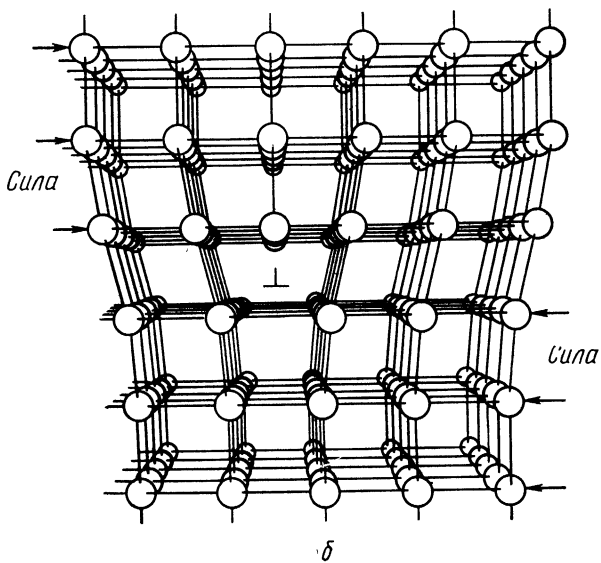
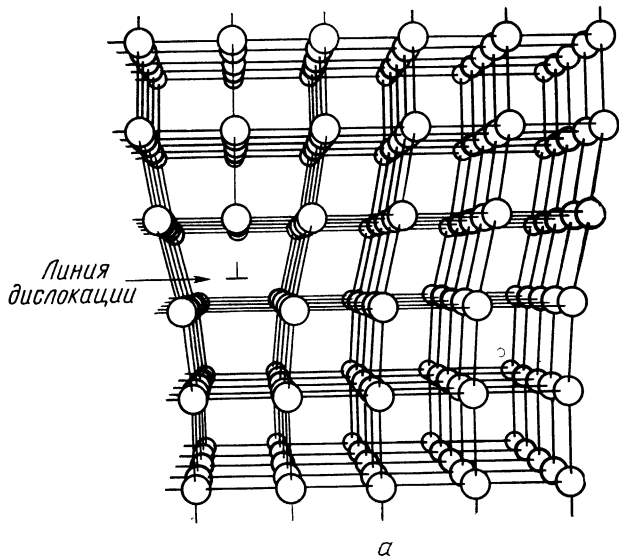
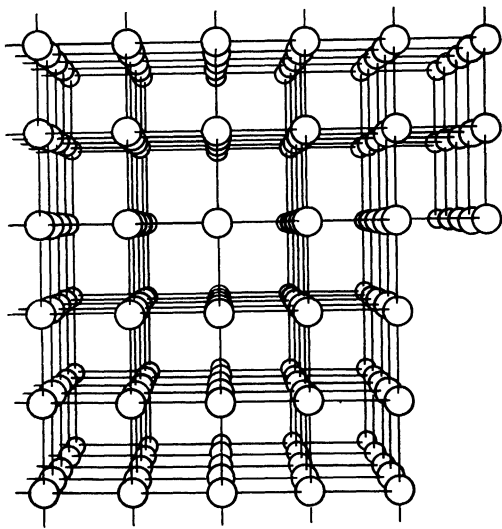


Рис. 18.18. Сдвиг, возникающий вследствие движения дислокации гурация кристалла (а). Дислокация движется вправо по мере свои связи с атомами верхнего слоя, причем одновременно пере остаточную

другого, приводят к цифрам в  $\sim 10^3$  раз выше реально наблюдаемых.

Наличие дислокаций дает возможность понять, почему прочность твердых тел составляет всего лишь  $\sim 0,1\%$  той величины, которой они должны были бы обладать при совершенных кристаллических структурах. Рис. 18.18 показывает, как кристалл, содержащий краевую дислокацию, может непрерывно деформироваться под действием относительно умеренного напряжения сдвига. Когда прикладывается сдвигающее усилие, линия атомов ниже и правее дислокации переносит свои связи на линию атомов, расположенную прямо над дислокацией, что приводит к перемещению дислокации на один межатомный промежуток вправо. Процесс повторяется до тех пор, пока дислокация не выйдет на край кристалла, результатом чего является остаточная деформация. Весь процесс называется *сдвигом*, а плоскость, вдоль которой движется дислокация, носит название *плоскости сдвига*. При сдвиге атомные связи, скрепляющие один слой с другим, разрушаются только для одной линии за один прием, в то время как в совершенном кристалле все связи между двумя слоями должны нарушаться более или менее одновременно, чтобы произошло пластическое течение материала, что представляет собой гораздо более трудно выполнимое условие.

Энергия, требуемая для образования дислокации, лежит, вероятно, в пределах от 3 до 10 эв на каждый межатомный промежуток. Так как дислокация может быть длиной от десятков до тысяч межатомных промежутков, энергетические требования делают по существу невозмож-

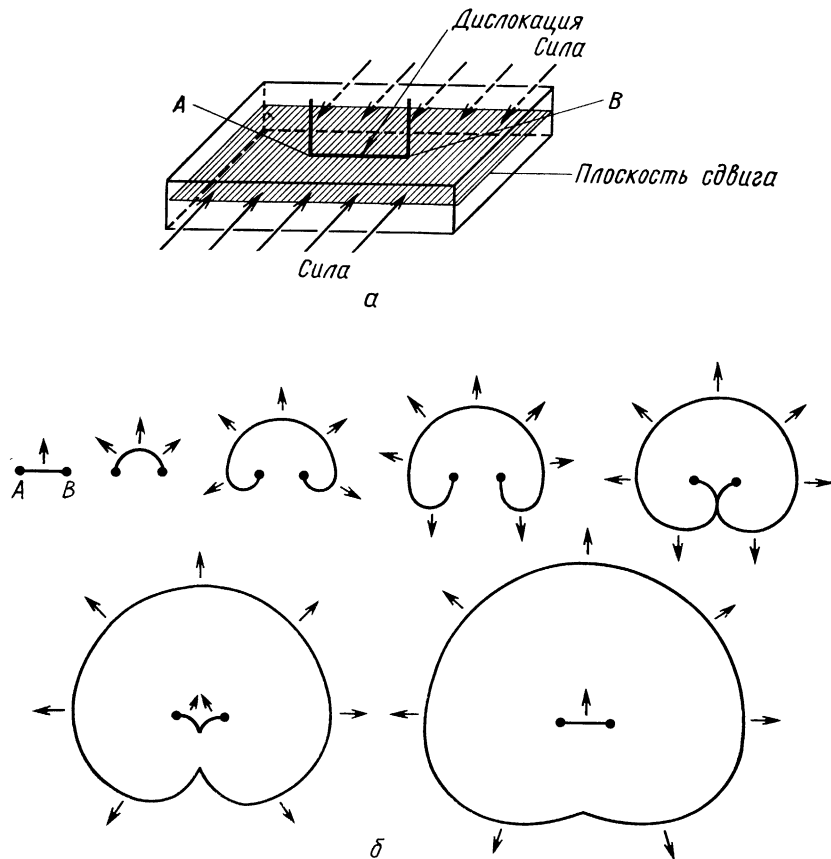


в

по кристаллу под действием нагрузки. Первоначальная конфигурация, как атомы нижележащего слоя последовательно смещаются, носится связи с целой линией атомов (б). Кристалл приобретает деформацию (в).

ным ее самопроизвольное возникновение (как это происходит с точечными дефектами) вне зависимости от температуры. Имеющиеся в распоряжении факты указывают на то, что дислокации возникают естественным путем при образовании кристаллов. Действительно, чрезвычайно трудно приготовить кристаллы, свободные от дислокаций. (Такие совершенные кристаллы оказываются, как и следовало ожидать, феноменально прочными. Совершенные кристаллы железа имеют, например, прочность на разрыв около  $7 \cdot 10^4$  кг/см<sup>2</sup>.) Кроме того, во время пластического деформирования материала число дислокаций увеличивается множеством более или менее сложных путей. Одним из них является механизм Франка — Рида, иллюстрируемый рис. 18.19, где показано,

Рис. 18.19. Механизм Франка — Рида, посредством которого множатся дислокации в кристалле под нагрузкой. Дислокационный отрезок  $AB$  в плоскости сдвига первоначально представляет собой прямую линию. Концы отрезка «закреплены» в  $A$  и  $B$ , так как в этих точках дислокация меняет направление, а сдвиг происходит только в указанной плоскости ( $a$ ). Приложенное сдвигающее усилие заставляет дислокационный отрезок выгибаться наружу и он в конечном счете расширится до тех пор, пока спиральные ветви не сомкнутся позади него, образуя замкнутую дислокационную петлю ( $b$ ). Оставшиеся концы спирали затем вновь превращаются под действием сдвигающей нагрузки в прямолинейный отрезок и процесс повторяется.



как под действием нагрузки первоначальная дислокация может служить источником новых дислокаций в кристалле.

Поскольку дислокации размножаются во время пластического деформирования, продолжительная деформация твердого тела увеличивает в нем содержание дислокаций. Порой дислокации становятся настолько многочисленными и так спутываются между собой, что одни из них препятствуют движению других, и это *снижает* пластичность материала. Это явление известно под названием *механического упрочнения*, оно становится заметным, когда в плоскости сдвига оказывается примерно  $10^8$  дислокаций на  $1 \text{ см}^2$ . Если механически упрочненный кристалл нагревается, его атомы, расположенные с нарушениями порядка, проявляют тенденцию к восстановлению регулярности. Подъем температуры, увеличивающий колебательную энергию атомов, обеспечивает наличие активационной энергии, требуемой для инициирования освобождения запасенной в дислокациях энергии. (Запасенная энергия составляет около  $20 \text{ Дж/см}^3$  для сильно деформированного металла.) Процесс нагрева механически упрочненного кристалла для восстановления его пластичности называется *отжигом*. Стальные прутки и листы, изготовленные холодной прокаткой, значительно жестче, чем соответствующие изделия после горячей прокатки.

Другим средством предотвращения сдвига в металле служит преднамеренное введение посторонних атомов, мешающих движению дислокаций. Так, добавление к железу небольших количеств таких элементов, как углерод, хром, марганец и вольфрам, превращает его в значительно более прочную сталь благодаря уменьшению способности к сдвигу.

## Задачи

1. Докажите, что при простом кубическом размещении находящиеся в контакте жесткие сферы занимают долю, равную  $\pi/6$  имеющегося в распоряжении объема.
2. Докажите, что при объемноцентрированном кубическом размещении касающиеся друг друга жесткие сферы занимают долю, равную  $\sqrt{3}\pi/8$  имеющегося в распоряжении объема.
3. Литий, железо и вольфрам имеют объемноцентрированные кубические структуры с постоянными решетками, соответственно равными 3,50; 2,86 и 3,16 Å. Найдите их атомные радиусы. Почему литий с атомным весом, равным всего лишь 3 (по сравнению с 26 у железа и 74 у вольфрама), имеет наибольший атомный радиус?
4. Плотности бериллия, алюминия и железа равны соответственно 1,85; 2,70 и 7,87  $\text{г/см}^3$ . По этим цифрам и данным табл. 18.1 вычислите массы атомов этих элементов.
5. Выведите уравнения (18.2) — (18.4).
6. Докажите, что минимальное отношение радиусов ионов, позволяющее иметь координационное число 6, составляет 0,414.
7. Атому алюминия требуется 1,48 эв, чтобы он передвинулся с одного междоузельного положения в другое в твердом алюминии. При ГЦК-структуре, которую имеет алюминий, у междоузельного атома имеется 12 одинаковых соседних положений, в которые он может совершить скачок. Частота колебаний атома алюминия около  $6 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ . Выясните, как часто в среднем междоузельный атом алюминия делает скачки в новое положение при комнатной температуре 20° С (а) и вблизи точки плавления алюминия 660° С (б).

8. Максимальная энергия, запасенная в металле в результате его сильной пластической деформации, составляет около  $20 \text{ Дж/см}^3$ . а). Предположите, что линейная плотность энергии для дислокации равна  $3 \text{ эВ/Å}$ , и найдите максимальное количество сантиметров линий дислокаций на  $1 \text{ см}^3$  металла. б). Если эти линии параллельны одной стороне алюминиевого куба со 100 атомами по каждому ребру, то сколько их имеется в кубе? (Плотность алюминия равна  $2,7 \text{ г/см}^3$ .)

9. Медный стержень подвергался холодной обработке, пока в нем не накопилось  $10 \text{ Дж/см}^3$  энергии. Стержень нагрели до  $200^\circ \text{C}$ , т. е. температуры, при которой материал рекристаллизуется и запасенная энергия освобождается. Какова его конечная температура? (Плотность меди равна  $8,89 \text{ г/см}^3$ , а удельная теплоемкость составляет  $0,093 \text{ ккал/(кг} \cdot ^\circ \text{C)}$ .)

10. Образец меди содержит 0,001 вес. % никеля в качестве примеси. Медь имеет ГЦК-структуру с постоянной решетки  $3,61 \text{ Å}$ . Найдите длину промежутка, отделяющего один атом никеля от другого, если атомы никеля распределены однородно и каждый замещает атом меди в решетке.

11. Образец железа имеет ГЦК-структуру с постоянной решетки  $3,61 \text{ Å}$ . Он содержит 1,7 вес. % углерода и его плотность равна  $7,88 \text{ г/см}^3$ . Занимают ли атомы углерода междоузловые положения или они замещают атомы железа в решетке?



# Глава 19

## ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Теплоемкость вещества настолько элементарное и общеизвестное свойство, что посвященная ему глава в книге о современной физике может вызвать удивление. В действительности же, как мы увидим, нельзя понять наблюдаемые величины теплоемкостей твердых тел, не призвав на помощь квантовую статистическую механику. Помимо того что теплоемкости представляют интерес сами по себе, они рассматриваются здесь еще и в связи с имеющейся при этом возможностью дальнейших упражнений в статистических методах и, что более важно, потому, что такое рассмотрение проливает свет на свойства твердых тел вообще и поведение электронов в металлах в частности.

### § 19.1. ТЕПЛОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ: ЧАСТОТЫ

Атомы твердого тела находятся в постоянных тепловых колебаниях. Можно довольно легко получить представление о частотах и амплитудах этих колебаний с помощью простой модели, изображенной на рис. 19.1. В этой модели все атомы твердого вещества зафиксированы на своих местах, за исключением центрального, движение этого атома ограничено только одним измерением; его смещения из положения равновесия  $\Delta a$  достаточно малы, чтобы был применим закон Гука.

Частота колебаний атома  $\nu$  определяется обычной формулой для гармонического осциллятора

$$\nu = (1/2\pi) \sqrt{K/m}, \quad (19.1)$$

где  $m$  — масса атома, а  $K$  — коэффициент жесткости, определяющий соотношение между смещением атома и приложенной силой. Для оценки  $K$  заметим, что напряжение  $F/A$ , действующее на грань выделенного в объеме твердого тела куба с ребром, равным длине  $a_0$  одного межатомного промежутка, связано с возникающей относительной деформацией формулой

$$\Delta a/a_0 = (1/Y) F/A, \quad (19.2)$$

где  $Y$  — модуль Юнга для данного вещества (рис. 19.2). Так как приложенная сила  $F$  и обусловленное ею смещение  $\Delta a$  по гипотезе следуют

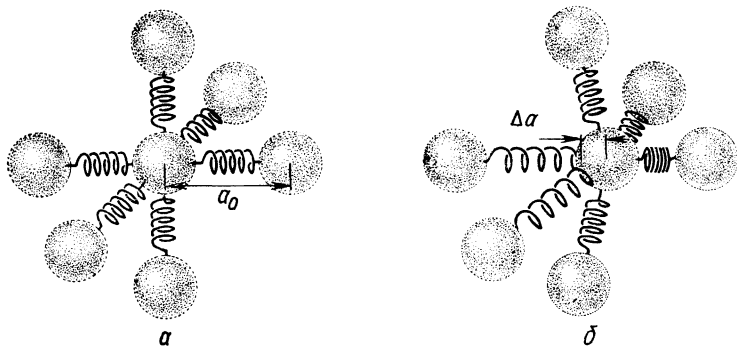


Рис. 19.1. Упрощенная модель твердого тела. Равновесная конфигурация (а). Центральный атом колеблется только вдоль одной оси; положение других атомов фиксировано (б).

закону Гука  $F = K\Delta a$ , а площадь  $A$  каждой грани куба есть  $a_0^2$ , то уравнение (19.2) приобретает вид  $\Delta a/a_0 = (1/Y)K\Delta a/a_0^2$  и мы имеем

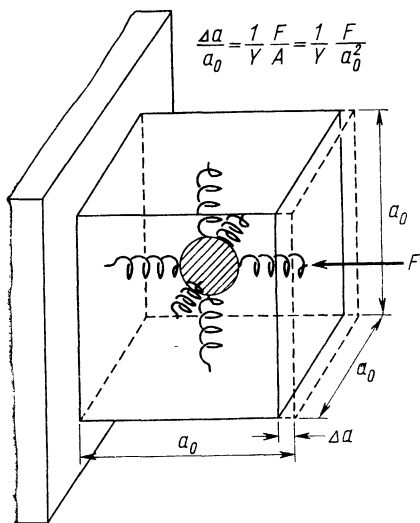
$$K = a_0 Y. \quad (19.3)$$

Эта формула выражает коэффициент жесткости  $K$  через межатомное расстояние  $a_0$  и модуль Юнга  $Y$ , а обе эти величины можно легко измерить. В случае алюминия, для которого  $a_0 = 2,86 \text{ \AA}$ , а  $Y = 7,0 \times 10^{10} \text{ н/м}^2$ ,  $K = a_0 Y = 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ м} \times 7,0 \cdot 10^{10} \text{ н/м}^2 = 20 \text{ н/м}$  или  $0,02 \text{ кг/см}$  (межатомные связи в алюминии в области упругости примерно столь же упругие, сколь резиновые ленты). Соответствующая частота колебаний равна:

$$\begin{aligned} \nu &= (1/2\pi) \sqrt{K/m} = \\ &= 1/2\pi \sqrt{20 \text{ н/м} / (4,5 \cdot 10^{-26} \text{ кг})} = \\ &= 3,4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}, \end{aligned}$$

так как масса атома алюминия составляет  $4,5 \times 10^{-26} \text{ кг}$ . Реальная частота колебаний для алюминия приближается к  $6,4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ . Расхождение вызвано грубой моделью, в которой, в частности, каждый атом рассматривается независимо колеблющимся среди упорядоченного расположения покоящихся атомов. В действительности все атомы колеблются и пренебрегать флуктуациями межатомных расстояний, возникающих вследствие движений атомов, окружающих рассматриваемый нами атом, значит уходить от

Рис. 19.2. Соотношение между напряжением и деформацией для элементарного куба, построенного вокруг центрального атома из рис. 19.1.



$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{Y} \frac{F}{A} = \frac{1}{Y} \frac{F}{a_0^2}$$

реальных условий. Кроме того, более точные расчеты показывают, что уравнение (19.3) дает заниженную оценку коэффициента жесткости. Тем не менее предсказанная частота имеет правильный порядок величины, а это означает, что наша элементарная картина атомных колебаний в твердом теле не является бессмысленным приближением.

### § 19.2. ТЕПЛОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ: АМПЛИТУДЫ

Чтобы оценить амплитуды колебаний атомов твердого тела, найдем сначала среднюю энергию одномерного гармонического осциллятора, находящегося в тепловом равновесии со своим окружением. *Относительная* вероятность того, что осциллятор имеет энергию  $E$  при температуре  $T$ , определяется бoльцмановским фактором  $\exp(-E/kT)$ , поэтому его средняя энергия находится путем интегрирования  $E \exp(-E/kT)$  по всем возможным энергиям и последующего деления результата на интеграл от  $\exp(-E/kT)$  для нормировки.

Полная энергия осциллятора в любой момент времени есть сумма мгновенных значений его кинетической и потенциальной энергий

$$E = mv^2/2 + Kx^2/2, \quad (19.4)$$

где  $v$  — скорость частицы, а  $x$  — ее смещение из положения равновесия. Средняя энергия, следовательно, равна

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E \exp(-E/kT) dv dx \right) / \left( \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-E/kT) dv dx \right) = \\ &= \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (mv^2/2 + Kx^2/2) \exp[-(mv^2 + Kx^2)/2kT] dv dx \right\} / \\ &\quad \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \times [-(mv^2 + Kx^2)/2kT] dv dx \right\} = \\ &= \left[ (m/2) \int_{-\infty}^{\infty} v^2 \exp(-mv^2/2kT) dv \int_{-\infty}^{\infty} \exp \times (-Kx^2/2kT) dx \right] / \\ &\quad \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-mv^2/2kT) dv \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Kx^2/2kT) dx \right] + \\ &+ \left[ (K/2) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-Kx^2/2kT) dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-mv^2/2kT) dv \right] / \\ &\quad \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp \times (-mv^2/2kT) dv \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Kx^2/2kT) dx \right] = \\ &= \left[ (m/2) \int_{-\infty}^{\infty} v^2 \exp(-mv^2/2kT) dv \right] / \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-mv^2/2kT) dv \right] + \end{aligned}$$

$$+ \left[ (K/2) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-Kx^2/2kT) dx \middle| \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Kx^2/2kT) dx \right]. \quad (19.5)$$

Теперь положим

$$y^2 = mv^2/2kT; \quad (19.6)$$

$$z^2 = Kx^2/2kT, \quad (19.7)$$

так что  $v^2 = 2kTy^2/m$ ,  $dv = \sqrt{2kT/mdy}$  и  $x^2 = 2kTz^2/K$ ,  $dx = \sqrt{2kT/K}dz$ .

С этими подстановками уравнение (19.5) приобретает вид:

$$\begin{aligned} \bar{E} = kT \int_{-\infty}^{\infty} y^2 \exp(-y^2) dy \middle| \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy + \\ + kT \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \exp(-z^2) dz \middle| \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-z^2) dz. \end{aligned} \quad (19.8)$$

Поскольку  $\int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \exp(-\xi^2) d\xi = \sqrt{\pi}/2$  и  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = \sqrt{\pi}$ , *средняя*

*энергия гармонического осциллятора равна*

$$\bar{E} = (kT/2) + (kT/2) = kT. \quad (19.9)$$

Кинетическая и потенциальная энергии равны в среднем каждая  $1/2kT$ , давая в сумме полную среднюю энергию  $\bar{E} = kT$ . Этот результат можно истолковать как указание на то, что гармонический осциллятор одного измерения имеет две степени свободы (по одной на каждый из двух видов энергии, которыми он обладает), причем в среднем с каждой степенью свободы связано количество энергии  $1/2kT$ . Свободная частица, движение которой ограничено одномерным случаем, имеет в среднем только  $1/2kT$  тепловой энергии, так как у нее одна степень свободы.

Амплитуда  $A$  колебаний гармонического осциллятора есть его максимальное отклонение в любую сторону от положения равновесия. Когда  $x = A$ , вся энергия является потенциальной и  $E = KA^2/2 = kT$ .

Принимая во внимание другие приближения, допущенные нами, мы можем пренебречь различием между  $\bar{A}^2$  и  $\bar{A}^2$  и, таким образом, получить *среднюю амплитуду колебаний гармонического осциллятора* в условиях теплового равновесия при температуре  $T$ :

$$\bar{A} = \sqrt{2kT/K}. \quad (19.10)$$

Видно, что  $\bar{A}$  зависит только от  $K$  и  $T$ , но не от массы частицы  $m$ .

Постоянная  $K$  в законе Гука была ранее найдена для алюминия равной  $\sim 20$  н/м. При  $300^\circ\text{K}$  (т. е. приблизительно при комнатной температуре) средняя амплитуда колебаний атома алюминия равна  $\bar{A} = \sqrt{2kT/K} = \sqrt{(2 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/}^\circ\text{K} \times 300^\circ\text{K})/20 \text{ н/м}} = 2,0 \times 10^{-11} \text{ м} = 0,20 \text{ \AA}$ , что составляет около 7% равновесной длины связи

2,86 Å при этой температуре. Реальное значение  $\bar{A}$  для алюминия немного меньше 0,20 Å, поскольку, как упоминалось раньше,  $K$  на самом деле превышает нашу оценку в 20 н/м.

### § 19.3. ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

С ростом температуры твердого тела увеличивается его внутренняя энергия. Если последняя есть энергия колебаний атомов, из которых построено вещество, мы могли бы определить теплоемкость вещества непосредственно с помощью результатов, полученных в предыдущем параграфе. Рассмотрим молярную теплоемкость при постоянном объеме  $c_V$ , представляющую собой энергию, которую надо сообщить 1 киломолю вещества, чтобы его температура возросла на 1°С при условии, что объем вещества сохраняется постоянным. Удельная теплоемкость при постоянном давлении  $c_p$  для твердых тел на 3—5% выше, чем  $c_V$ , так как в нее входит, кроме изменения внутренней энергии, работа, связанная с увеличением объема.

Колебания каждого атома твердого вещества можно разложить на составляющие вдоль трех взаимно перпендикулярных осей и атом представить тремя гармоническими осцилляторами. Средняя тепловая энергия такого атома есть  $3kT$ , так как для колебания в каждом направлении  $\bar{E} = kT$ . Киломоль твердого вещества содержит атомы в количестве, равном числу Авогадро  $N_0$ , и его полная энергия  $U$  при температуре  $T$  согласно этому равна

$$U = 3N_0kT = 3RT, \quad (19.11)$$

где  $R = N_0k = 8,31 \cdot 10^3$  дж/(кмоль °К) = 1,99 ккал/(кмоль °К) есть универсальная газовая постоянная. Теплоемкость при постоянном объеме выражается через  $U$  следующим образом:  $c_V = (\partial U / \partial T)_V$  и, таким образом,

$$c_V = 3R = 5,97 \text{ ккал/кмоль } ^\circ\text{К}. \quad (19.12)$$

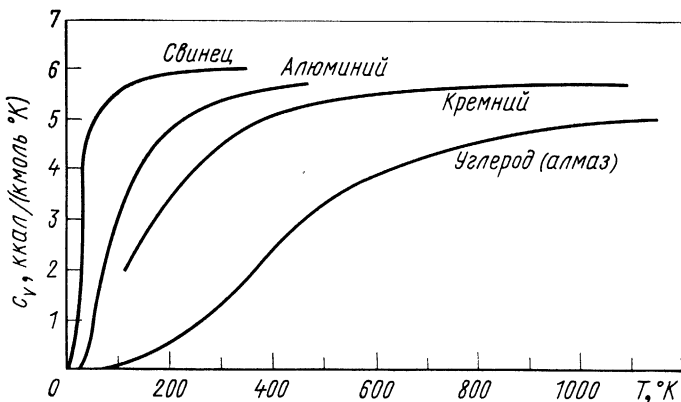


Рис. 19.3. Изменение с температурой молярной теплоемкости при постоянном объеме для нескольких элементов.

Более ста лет назад Дюлонг и Пти обнаружили эмпирически, что действительно  $c_V \approx 3R$  для большинства твердых тел при комнатной температуре, и приведенный выше результат получил в их честь название закона Дюлонга и Пти.

Однако закон Дюлонга и Пти нарушается для таких легких элементов, как бор, бериллий и углерод (в виде алмаза), для которых при комнатной температуре  $c_V = 3,34; 3,85$  и  $1,46$  ккал/(кмоль °К) соответственно. Хуже того, теплоемкости всех твердых тел резко падают при низких температурах и стремятся к нулю, когда  $T$  приближается к  $0^\circ\text{K}$  (рис. 19.3). Ясно, что в рассуждениях, приведших к уравнению (19.12), неверно что-то существенное, и это обстоятельство должно иметь фундаментальное значение, так как приведенные на рис. 19.3 кривые имеют один и тот же общий характер.

#### § 19.4. ТЕОРИЯ ЭЙНШТЕЙНА

В 1907 г. Эйнштейн выяснил, что основная ошибка в выводе уравнения (19.12) заключается в принятой величине  $kT$  для средней энергии осциллятора в твердом теле. Эта же ошибка привела к неверной формуле Рэля — Джинса (см. § 16.3): спектр возможных энергий не непрерывен, а квантован величинами, кратными  $h\nu$ . Значит, средняя энергия осциллятора должна определяться уравнением (16.23)

$$\bar{E} = h\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1], \quad (19.13)$$

а не формулой  $E = kT$ . Полная внутренняя энергия киломоля твердого вещества, следовательно, будет равна

$$U = 3N_0\bar{E} = 3N_0h\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1]. \quad (19.14)$$

Тогда формула Эйнштейна для теплоемкости будет иметь следующий вид:

$$c_V = (\partial U / \partial T)_V = 3R(h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT) / [\exp(h\nu/kT) - 1]^2. \quad (19.15)$$

Сразу можно видеть, что этот подход по крайней мере намечает правильный путь. При высоких температурах  $h\nu \ll kT$  и  $\exp(h\nu/kT) \approx \approx 1 + (h\nu/kT)$ , так как  $\exp x = 1 + x + (x^2/2!) + (x^3/3!) + \dots$ . Значит, при высокой температуре уравнение (19.13) можно преобразовать к виду

$$\bar{E} \approx h\nu / (h\nu/kT) \approx kT, \quad h\nu \ll kT \quad (19.16)$$

и мы имеем  $c_V = 3R$  — значение Дюлонга и Пти, согласующееся при этих условиях с экспериментальными данными. При низких температурах  $h\nu \gg kT$  и  $\exp(h\nu/kT) \gg 1$ . Следовательно,

$$\bar{E} \approx h\nu \exp(-h\nu/kT), \quad h\nu \gg kT. \quad (19.17)$$

При уменьшении  $T\bar{E}$  быстро падает. Большинство осцилляторов находится в своих основных состояниях, так как первое возбужденное состояние требует приращения энергии  $h\nu$ , а  $h\nu \gg kT$ .

Тогда при низких температурах  $U = 3N_0\bar{E} \approx 3RT(h\nu/kT) \exp(-h\nu/kT)$  и

$$c_V = (\partial U / \partial T)_V \approx 3R(h\nu/kT)^2 \exp(-h\nu/kT), \quad h\nu \gg kT. \quad (19.18)$$

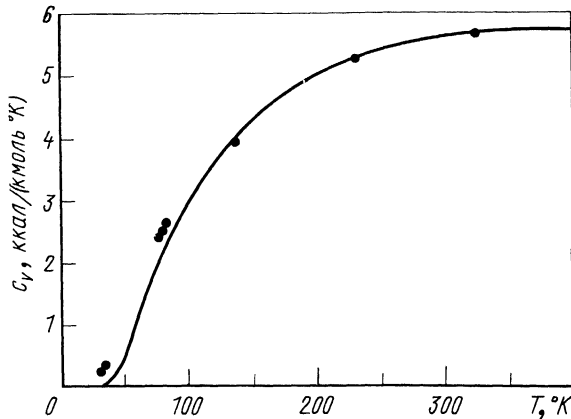
Таким образом, формула Эйнштейна в отличие от закона Дюлонга и Пти дает приближающееся к нулю значение  $c_V$  при низких температурах.

Полезно заметить, что возможные энергии гармонического осциллятора согласно уравнению (8.34) ограничены значениями  $E_n = (n + 1/2)h\nu$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$

Значит, энергия основного состояния каждого осциллятора равна  $E_0 = 1/2 h\nu$  — энергии нулевых колебаний, а не  $E_0 = 0$ . Наличие энергии нулевых колебаний, однако, не влияет на предыдущие рассуждения, так как к молярной энергии твердого тела просто добавляется постоянный и не зависящий от температуры член  $U_0 = 1/2 N_0 h\nu$ , а когда берется частная производная  $(\partial U / \partial T)_V$ , этот член пропадает.

На рис. 19.4 дан график уравнения (19.15) для алюминия при  $\nu = 6,4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ . Расчет хорошо согласуется с экспериментальными данными, за исключением самых низких температур, где зависимость  $c_V$  от температуры ближе к  $T^3$ , чем к виду, следующему из уравнения (19.18). Нам придется продолжить дальнейшие поиски полного объяснения поведения теплоемкостей твердых тел.

Рис. 19.4 Сравнение экспериментальных данных о теплоемкости алюминия со значениями, предсказываемыми теорией Эйнштейна [см. уравнение (19.5)].



## § 19.5. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ

По эйнштейновской модели твердого тела каждый атом считается колеблющимся независимо от своих соседей. Чтобы учесть связь между близкими атомами, Петер Дебай в 1912 г. подошел к этой проблеме с крайне противоположной позиции и рассмотрел твердое вещество как сплошное упругое тело. В такой модели предполагается, что внутренняя энергия твердого вещества связывается не с колебаниями отдельных атомов, а со стоячими упругими волнами. Эти волны, подобно электромагнитным волнам в полости, имеют квантованные значения энергии. Квант колебательной энергии твердого тела (*фонон*) перемещается со скоростью звука, так как именно звуковые волны являются по своей природе упругими. Представление о фононах оказывается вполне общим и применяется не только в связи с теплоемкостями, но и в других случаях.

Число возможных упругих стоячих волн любого вида с длинами волн от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$  в единице объема твердого тела определяется формулой Рэля [уравнением (16.19)] следующим образом:

$$n(\lambda)d\lambda = 4\pi d\lambda/\lambda^4. \quad (19.19)$$

Будучи выражена через частоту  $\nu$ , эта формула приобретает вид

$$n(\nu)d\nu = 4\pi\nu^2 d\nu/\nu^3, \quad (19.20)$$

где  $\nu$  — скорость волны. Существуют два вида упругих волн, которые могут возникать в твердом теле: продольные волны, имеющие скорость  $\nu_l$ , и поперечные волны, скорость которых равна  $\nu_t$ . Для поперечной волны имеются два взаимно перпендикулярных направления поляризации. Значит, общее число возможных стоячих волн с частотами от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  есть

$$n(\nu)d\nu = 4\pi(1/\nu_l^3 + 2/\nu_t^3)\nu^2 d\nu. \quad (19.21)$$

Опять по аналогии с излучением черного тела предполагается, что средняя энергия  $\bar{E}$ , приходящаяся на одну стоячую волну, определяется уравнением (16.23):

$$\bar{E} = h\nu/[\exp(h\nu/kT) - 1]. \quad (19.22)$$

(Другими словами, Дебай принимает, что фононный газ имеет те же статистические свойства, что и газ фотонов.) Энергия, которой обладают волны с частотами от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ , таким образом, есть  $n(\nu)\bar{E}d\nu$ . Если объем киломоля данного твердого вещества равен  $V_0$ , то вся заключающаяся в нем энергия есть

$$U = V_0 \int_0^{\nu_m} n(\nu)\bar{E}d\nu = 4\pi V_0(1/\nu_l^3 + 2/\nu_t^3) \int_0^{\nu_m} h\nu^3 d\nu/[\exp(h\nu/kT) - 1]. \quad (19.23)$$

Верхним пределом интегрирования служит некоторая наибольшая частота  $\nu_m$ , что отражает невозможность существования бесконечного чис-



ла стоячих волн, так как иначе твердое тело должно было бы обладать бесконечно большой энергией. (Другая точка зрения на этот предел состоит в том, что бессмысленно рассматривать распространение механической волны в среде, когда длина волны меньше межатомного расстояния.) Дебай предположил, что общее число различных стоячих волн равно для киломоля твердого вещества  $3N_0$  степеням свободы, так что

$$3N_0 = V_0 \int_0^{v_m} n(v) dv = 4\pi V_0 (1/v_l^3 + 2/v_t^3) \int_0^{v_m} v^2 dv = \\ = (4/3)\pi V_0 (1/v_l^3 + 2/v_t^3) v_m^3 \quad (19.24)$$

и

$$v_m = [9N_0/4\pi V_0 (1/v_l^3 + 2/v_t^3)]^{1/3}. \quad (19.25)$$

Уравнение (19.23) можно переписать, введя в него  $v_m$ :

$$U = (9N_0/v_m^3) \int_0^{v_m} hv^3 dv / [\exp(hv/kT) - 1]. \quad (19.26)$$

Здесь удобно перейти от переменной  $v$  к безразмерной величине  $x$ , равной

$$x = hv/kT. \quad (19.27)$$

Таким образом,  $v = (kT/h)x$ ,  $dv = (kT/h)dx$ . Кроме того, определим *характеристическую дебаевскую температуру*  $\theta$  как

$$\theta = hv_m/k. \quad (19.28)$$

После подстановки  $x$  и  $\theta$  получим

$$U = 9N_0 k (T^4/\theta^3) \int_0^{\theta/T} x^3 dx / (\exp x - 1) = 9R (T^4/\theta^3) \int_0^{\theta/T} x^3 dx / (\exp x - 1), \quad (19.29)$$

так как универсальная газовая постоянная  $R$  равна  $N_0 k$ . Следовательно, *формула Дебая для теплоемкости* твердого тела при постоянном объеме будет иметь вид

$$c_V = (\partial U/\partial T)_V = 9R \left[ 4(T/\theta)^3 \int_0^{\theta/T} \{ [x^3 dx / (\exp x - 1)] - [(\theta/T) / (\exp(\theta/T) - 1)] \} \right]. \quad (19.30)$$

Уравнение (19.30) дает теплоемкость как функцию  $T/\theta$  отношения абсолютной температуры к дебаевской температуре вещества  $\theta$ . В табл. 19.1 содержатся величины  $\theta$  для многих веществ.

Проверим поведение дебаевского выражения для  $c_V$  в обоих предельных температурных случаях, чтобы увидеть, согласуется ли оно с тем, что  $c_V \rightarrow 3R$  при больших  $T$  и что  $c_V \sim T^3$ , когда температура  $T$

Т а б л и ц а 19.1

## Дебаевские температуры некоторых веществ

Вещество	$\theta$ , °К	Вещество	$\theta$ , °К
Hg	75	Fe	360
Pb	95	Al	375
H	100	Be	1200
Na	160	C (алмаз)	1850
Sn (белое)*	200	AgBr	150
Sn (серое)*	260	NaCl	80
Cu	340	CaF <sub>2</sub>	474

\* См. § 17. 6.

мала. Когда  $T$  велика,  $\theta/T$  очень мало и  $\exp(\theta/T) \approx 1 + \theta/T$ . Значит,  $(\theta/T)/[\exp(\theta/T) - 1] \approx (\theta/T)/(1 + \theta/T - 1) \approx 1$ . Далее, поскольку  $x = h\nu/kT$ ,  $x$  тоже мал, когда  $T$  велика, и  $\exp x \approx 1 + x$ . Следовательно,

$$x^3/(\exp x - 1) \approx x^3/(1 + x - 1) \approx x^2 \text{ и } \int_0^{\theta/T} x^3 dx/(\exp x - 1) \approx \int_0^{\theta/T} x^2 dx \approx 1/3 \times (\theta/T)^3.$$

Таким образом, имеем  $c_V \approx 9R[4(T/\theta)^3 \times (1/3)(\theta/T)^3 - 1] \approx 9R(4/3 - 1) \approx 3R$ ,  $T \gg \theta$ , что есть значение Дюлонга и Пти.

При очень низких температурах  $\theta/T \rightarrow \infty$ , поэтому второй член в скобках в уравнении (19.30) становится пренебрежимо малым, а верхний предел интегрирования в первом члене можно заменить на  $\infty$ . Поскольку  $\int_0^{\infty} x^3 dx/(\exp x - 1) = \pi^4/15$ , имеем  $c_V \approx 9R[4(T/\theta)^3(\pi^4/15)] \approx (12/5) \times (\pi^4 R/\theta^3) T^3$ ,  $T \ll \theta$ . (19.31)

Таким образом, дебаевская теория приводит к наблюдаемой зависимости  $c_V$  от  $T^3$  при низких температурах.

При промежуточных температурах расчеты по формуле Дебая для молярной теплоемкости приходится выполнять численно. Результирующая кривая для  $c_V$  показана на рис. 19.5. Согласно с экспериментом для многих веществ превосходное. Кривая выравнивается при  $T/\theta \approx 1$ , где  $c_V = 5,676$  ккал/кмоль °К, что составляет 95% ее максимального значения 5,961 ккал/кмоль °К для  $T/\theta = \infty$ . Следовательно, если  $T > \theta$ , то твердое вещество ведет себя классически и имеет теплоемкость  $c_V \approx 3R$ , т. е. значение Дюлонга и Пти, в то время как при  $T < \theta$  его поведение определяется квантовыми эффектами и  $c_V$  убывает с уменьшением температуры. Причины разницы между классическими и квантовыми свойствами теплоемкости те же, что и в случае теории Эйнштейна: при высоких температурах интервал  $h\nu$  между возможными значениями энергии мал по сравнению с  $kT$ , поэтому спектр практически непрерыв-

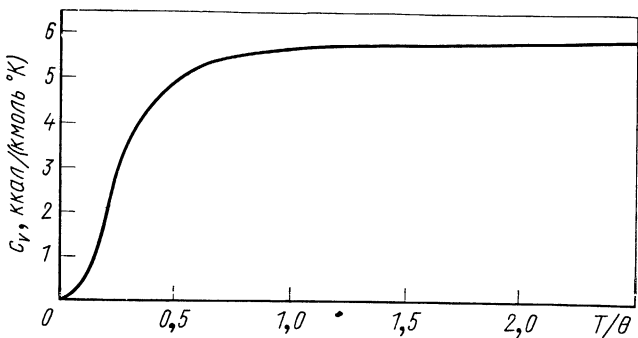


Рис. 19.5. Зависимость  $c_v$  от  $T/\theta$  согласно теории Дебая [см. уравнение (19.30)].

вен, в то время как при низких температурах этот интервал велик по отношению к  $kT$ , что препятствует передаче энергии атомам сверх энергии нулевых колебаний.

При всех своих достоинствах дебаевская модель твердого тела содержит упрощения, ограничивающие область ее применения, если не ввести некоторые усовершенствования теории. Например, реальный спектр упругих волн в твердом теле зависит от его кристаллической структуры и, вообще, несколько отличается от универсального спектра, даваемого уравнением (19.21), который резко обрывается при  $v_m$ . К тому же если узлы решетки заняты не отдельными атомами, а группами атомов, как в случае молекулярных кристаллов и ионных кристаллов с такими ионами, как  $\text{NH}_4^+$ , то следует принимать в расчет колебания атомов внутри каждой группы. Так как внутренние колебания в каждой группе атомов не зависят от колебаний внутри других групп, то такие колебания должны описываться с помощью фактора эйнштейновского типа [см. уравнение (19.15)]. Кроме того, и другие эффекты влияют на теплоемкость многих твердых тел.

### § 19.6. ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ

Различные теории теплоемкостей твердых тел, рассмотренные здесь, одинаково успешно применимы как к металлам, так и к неметаллам, что удивительно, поскольку в них полностью игнорируется наличие в металлах свободных электронов. В типичном металле каждый атом жертвует один электрон в пользу общего «электронного газа», поэтому в 1 киломоле металла находится  $N_0$  свободных электронов. Если эти электроны ведут себя подобно молекулам идеального газа, то каждый должен иметь в среднем по  $3/2 kT$  кинетической энергии, а весь металл должен обладать количеством электронной энергии на киломоль, равным  $U_e = 3/2 N_0 kT = 3/2 RT$ .

Следовательно, молярная теплоемкость электронов должна составлять  $c_{v_e} = (\partial U_e / \partial T)_V = 3/2 R$  и общая теплоемкость металла при

температурах выше дебаевской температуры  $\theta$  должна равняться  $c_V \approx \approx 3R + \frac{3}{2}R = \frac{9}{2}R$ .

В действительности, конечно,  $c_V \approx 3R$  при высоких температурах, откуда мы заключаем, что свободные электроны на самом деле не влияют на теплоемкость. Но почему?

Чтобы объяснить неожиданно низкие значения теплоемкостей металлов, мы должны более глубоко разобраться в статистическом поведении электронного газа. На основании изложенного в гл. 16 можно предположить, что такой газ ведет себя подобно системе фермиевских частиц и, следовательно, подчиняется статистике Ферми — Дирака. Это действительно так и есть на самом деле. Закон распределения Ферми — Дирака для числа электронов  $n_i$  с энергией  $u_i$  есть

$$n_i = g_i / [\exp \alpha \exp(u_i/kT) + 1]. \quad (19.32)$$

Более удобно рассматривать непрерывное распределение электронов по энергиям вместо дискретного распределения, выражаемого уравнением (19.32), поэтому закон распределения напомним в виде

$$n(u)du = g(u)du / [\exp \alpha \exp(u/kT) + 1]. \quad (19.33)$$

Чтобы найти число квантовых состояний  $g(u)du$ , имеющих в распоряжении электронов с энергиями от  $u$  до  $u + du$ , воспользуемся теми же рассуждениями, что и при рассмотрении фотонного газа, связанного с излучением черного тела. Соответствие точное, так как для электронов имеются два возможных спиновых состояния  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$ , что удваивает число предоставляемых ячеек фазового пространства в точности так же, как существование двух возможных направлений поляризации фотонов, являющихся во всех других отношениях идентичными, удваивает количество ячеек для фотонного газа. Переходя к импульсам, мы нашли в § 16.4, что  $g(p)dp = 8\pi V p^2 dp / h^3$ . Для нерелятивистских электронов  $p^2 dp = (2m^3 u)^{1/2} du$ , что приводит в результате к

$$g(u)du = (8 \sqrt{2} \pi V m^{3/2} / h^3) u^{1/2} du. \quad (19.34)$$

Оценим теперь параметр  $\alpha$ . Для этого рассмотрим состояние электронного газа при низких температурах. Как видно из § 16.6, показатель заселенности при малых  $T$  есть 1 до тех пор, пока  $u$  лежит в пределах от 0 до значения, близкого к энергии Ферми  $u_F$ , где он быстро спадает до нуля. Эта ситуация отражает влияние принципа Паули: ни в одном состоянии не может находиться более одного электрона, поэтому конфигурация электронного газа с минимальной энергией такова, что низкие состояния заполнены, а остальные пусты. Если положить

$$\alpha = -u_F/kT, \quad (19.35)$$

показатель заселенности примет вид

$$f(u) = n(u)/g(u) = 1 / \{\exp[(u - u_F)/kT] + 1\}. \quad (19.36)$$

Эта формула согласуется с принципом Паули. При  $T = 0^\circ \text{K}$

$$f(u) = 1, \quad \text{если } u < u_F;$$

$$f(u) = 0, \quad \text{если } u > u_F.$$

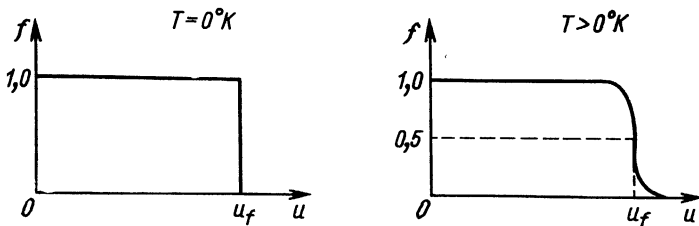


Рис. 19.6. Показатель заселенности для распределения Ферми — Дирака при абсолютном нуле и при более высокой температуре.

При увеличении температуры показатель заселенности изменяется от 1 до 0 все более и более постепенно, как показано на рис. 19.6. При любой температуре  $f(u) = 1/2$ , когда  $u = u_F$ .

Если конкретный образец металла содержит  $N$  свободных электронов, можно вычислить энергию Ферми, заполняя его энергетические уровни этими электронами в порядке увеличения энергии от  $u = 0$ . Наибольший заполненный энергетический уровень будет при этом иметь по определению энергию  $u = u_F$ . Число электронов, которые могут иметь одну и ту же энергию  $u$ , равно числу состояний  $g(u)$  с этой энергией, так как каждое состояние ограничено одним электроном. Значит,

$$\int_0^{u_F} g(u) du = N. \quad (19.37)$$

Подставляя уравнение (19.34) для  $g(u) du$ , имеем  $N =$   
 $= (8\sqrt{2} \pi V m^{3/2} / h^3) \int_0^{u_F} u^{1/2} du = (16\sqrt{2} \pi V m^{3/2} / 3h^3) u_F^{3/2}$  и энергия Ферми

$$u_F = (h^2 / 2m) (3N / 8\pi V)^{2/3}. \quad (19.38)$$

Величина  $N/V$  есть плотность свободных электронов, следовательно,  $u_F$  не зависит от размеров рассматриваемого образца металла.

Воспользуемся уравнением (19.38), чтобы вычислить энергию Ферми для меди. Электронная конфигурация основного состояния атома меди есть  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$  и, следовательно, каждый атом имеет один  $4s$ -электрон сверх заполненных внутренних оболочек. Таким образом, логично предположить, что каждый атом меди вносит один свободный электрон в электронный газ. Плотность электронов  $\eta = N/V$  согласно этому равна числу атомов меди в единице объема:

$$\text{Число атомов/объем} = [(\text{число атомов/киломоль}) \times (\text{масса/объем})] / (\text{масса/киломоль}) = N_0 \rho / \omega. \quad (19.39)$$

Здесь  $N_0 = 6,02 \cdot 10^{26}$  атом/кмоль — число Авогадро;  $\rho = 8,94 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> — плотность меди;  $\omega = 63,5$  кг/кмоль — атомная масса меди, поэтому  $\eta =$   
 $= (6,02 \cdot 10^{26} \text{ атом/кмоль} \times 8,94 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3) / (63,5 \text{ кг/кмоль}) = 8,5 \times$

Т а б л и ц а 19.2

## Энергии Ферми некоторых металлов

Металл	Энергия Ферми, эв	Металл	Энергия Ферми, эв
Литий Li	4,72	Медь Cu	7,04
Натрий Na	3,12	Цинк Zn	11,0
Алюминий Al	11,8	Серебро Ag	5,51
Калий K	2,14	Золото Au	5,54
Цезий Cs	1,53		

$\times 10^{28}$  атом/ $m^3 = 8,5 \cdot 10^{28}$  электрон/ $m^3$ . Соответствующая энергия Ферми по уравнению (19.38) есть

$$u_F = [(6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/сек})^2 / 2 \times 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг/электрон}] \times \\ \times (3 \times 8,5 \cdot 10^{28} \text{ электрон}/m^3 / 8\pi)^{2/3} = 1,13 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 7,04 \text{ эв.}$$

При абсолютном нуле ( $T = 0^\circ\text{K}$ ) в меди должны быть электроны с энергиями вплоть до 7,04 эв. В отличие от этого все молекулы идеального газа при абсолютном нуле должны иметь нулевую энергию. Поскольку электронный газ ведет себя в металле совершенно неклассически, его называют *вырожденным*. В табл. 19.2 даны энергии Ферми для некоторых обычных металлов.

### § 19.7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ

Теперь мы можем подставить выражения для  $\alpha$  и  $g(u) du$  в уравнение (19.33), чтобы получить формулу для числа электронов, имеющих в электронном газе энергии от  $u$  до  $u + du$ . Эта формула имеет вид

$$n(u) du = (8 \sqrt{2} \pi V m^{3/2} / h^3) u^1 du / \{\exp[(u - u_F) / kT] + 1\}. \quad (19.40)$$

Если выразить числитель уравнения (19.40) через энергию Ферми  $u_F$ , получим

$$n(u) du = (3N/2) u_F^{-3} u^{1/2} du / \{\exp[(u - u_F) / kT] + 1\}. \quad (19.41)$$

Графики уравнения (19.41) для температур 0, 300 и 1200° K даны на рис. 19.7.

Интересно определить среднюю энергию электронов при абсолютном нуле. Для этого найдем сначала полную энергию  $U_0$  при 0° K:

$$U_0 = \int_0^{u_F} u n(u) du.$$

Так как при  $T = 0^\circ\text{K}$  все электроны имеют энергии меньшие или равные энергии Ферми  $u_F$ , можно положить  $\exp[(u - u_F) / kT] = 0$  и

$$U_0 = (3N/2) u_F^{-3} \int_0^{u_F} u^{3/2} du = (3/5) N u_F. \quad (19.42)$$

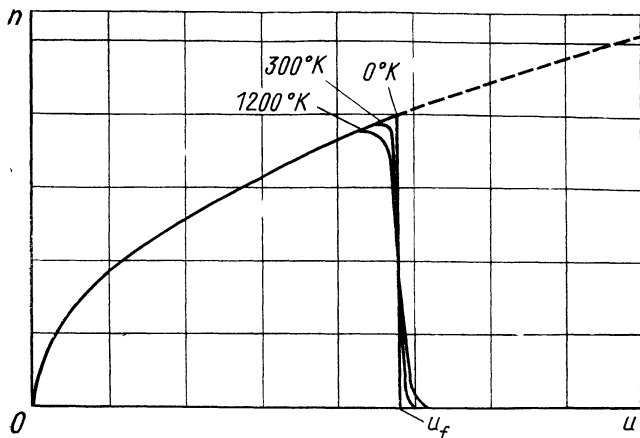


Рис. 19.7. Распределение по энергиям электронов в металле при различных температурах.

Средняя энергия электрона  $\bar{u}_0$  равна этой полной энергии, деленной на число имеющихся электронов  $N$ , т. е.

$$\bar{u}_0 = (3/5)u_F. \quad (19.43)$$

Так как энергии Ферми для металлов обычно составляют несколько электронвольт, то средние энергии электронов в металлах при  $0^\circ\text{K}$  имеют тот же порядок величины. Температура идеального газа, средняя энергия молекул которого  $1 \text{ эв}$ , равна  $11\,600^\circ\text{K}$ . Это означает, что если бы свободные электроны вели себя по классическим законам, то образец меди имел бы температуру около  $50\,000^\circ\text{K}$  при условии, что электроны обладали бы той средней энергией, которую они в действительности имеют при  $0^\circ\text{K}$ .

Значительное количество кинетической энергии у валентных электронов, находящихся в металле в виде электронного газа, обязано влиянию отталкивания, как отмечено в гл. 17. Процесс перехода группы атомов металла в упорядоченную твердую структуру требует передачи дополнительной энергии валентным электронам, чтобы перевести их, согласно требованиям принципа Паули, в более высокие энергетические состояния. В твердом металле, однако, атомы расположены из-за наличия связей теснее между собой, чем в других условиях. В результате валентные электроны в твердом металле находятся в среднем ближе к ядру, чем в отдельном атоме металла. Эти электроны соответственно имеют в первом случае меньшие потенциальные энергии, достаточно низкие, чтобы это привело в итоге к возникновению силы сцепления, даже если принять во внимание кинетическую энергию электрона. Этот вопрос мы исследуем подробнее в следующей главе.

## § 19.8. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Отсутствие заметного влияния свободных электронов в металле на теплоемкость следует непосредственно из природы энергетического распределения электронов. Когда металл нагревается, то лишь те электроны, которые находятся вблизи самой вершины энергетического распределения (на расстоянии порядка  $kT$  от энергии Ферми), возбуждаются и переходят на более высокие уровни. Электроны меньшей энергии не могут больше поглощать энергию, так как состояния над ними уже заполнены и невероятно, чтобы электрон с энергией (скажем, на  $0,5 \text{ эв}$  ниже  $u_F$ ) мог перескочить через лежащие выше заполненные состояния в ближайшее свободное состояние, если при комнатной температуре  $kT$  составляет  $0,025 \text{ эв}$  и даже при  $500^\circ \text{ К}$   $kT$  равно только  $0,043 \text{ эв}$ .

Итак, если нагреть твердое тело, то только те электроны приобретут дополнительную энергию, которые отстоят по энергии от уровня Ферми на величину, лежащую примерно в пределах  $kT$ . Мы можем оценить количество таких электронов, предположив, что  $n(u)$  и вблизи вершины энергетического распределения прямо пропорционально  $u$ . В этом случае число электронов  $N$ , дающих вклад в теплоемкость одного киломоля одновалентного металла при температуре  $T$ , равно  $N \approx N_0 (\Delta u / u_F) \approx N_0 (kT / u_F)$ , где  $N_0$  (число Авогадро) есть количество свободных электронов в киломоле металла. Каждый из электронов, лежащих по энергии в интервале  $kT$  вблизи  $u_F$ , приобретает по гипотезе  $\frac{3}{2}kT$  энергии, поэтому общий вклад электронов во внутреннюю энергию металла составляет

$$U_e \approx N_0 (kT / u_F) \times \frac{3}{2}kT \approx \frac{3}{2}(kT / u_F) RT,$$

так как  $N_0 k = R$ . Результирующая электронная теплоемкость равна  $c_{V_e} = (\partial U_e / \partial T)_V \approx \frac{3}{2}(kT / u_F) R$ , а не  $\frac{3}{2}R$ , как предсказывает классическая теория электронного газа. Более детальный расчет показывает, что электронная теплоемкость определяется формулой

$$c_{V_e} = (\pi^2 / 2) (kT / u_F) R. \quad (19.44)$$

При комнатной температуре  $kT / u_F$  для металлов, перечисленных в табл. 19.2, лежит в пределах от  $0,016$  для цезия до  $0,0021$  для алюминия, поэтому коэффициент перед  $R$  несравненно меньше классической цифры  $\frac{3}{2}$ . Преобладание теплоемкости решетки  $c_V$  над электронной теплоемкостью проявляется в широком диапазоне температур. Однако при очень низких температурах  $c_{V_e}$  становится важной, так как  $c_V$  пропорциональна  $T^3$ , когда  $T \ll \theta$ , в то время как  $c_{V_e}$  пропорциональна  $T$ . При очень высоких температурах  $c_V$  выходит на постоянный уровень  $\approx 3R$ , но  $c_{V_e}$  продолжает расти и вклад  $c_{V_e}$  в общую теплоемкость становится при этом ощутимым, хотя задолго до того, как начинает выполняться условие  $c_{V_e} > c_V$ , наступает плавление.



## Задачи

1. Найдите среднюю амплитуду колебаний атомов алюминия вблизи точки его плавления  $660^\circ\text{C}$ . Какой процент она составляет от межатомного расстояния?
2. В твердом железе межатомное расстояние равно  $2,48 \text{ \AA}$ , а модуль Юнга  $9,1 \cdot 10^{10} \text{ н/м}^2$ . Атомы железа имеют в среднем массу  $9,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ .
  - а) Найдите частоту колебания атомов твердого железа.
  - б) Найдите среднюю амплитуду этих колебаний вблизи точки плавления железа  $1539^\circ\text{C}$ . Какой процент составляет она от межатомного расстояния?
3. Свинец имеет ГЦК-структуру с постоянной решетки  $4,94 \text{ \AA}$ . Модуль Юнга для свинца равен  $1,6 \cdot 10^{10} \text{ н/м}^2$ . Если свинец плавится, когда средняя амплитуда атомных колебаний составляет  $15,8\%$  межатомного расстояния, какова точка его плавления?
4. В меди  $v_l = 4,56 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$ , а  $v_t = 2,25 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$ . Плотность меди равна  $8,96 \text{ г/см}^3$ , а ее атомная масса составляет  $68,54$ .
  - а) Вычислите  $v_m$  для меди.
  - б) Дебаевская температура для меди по измерениям теплоемкости равна  $340^\circ\text{K}$ . Найдите  $v_m$  и сравните с результатом, полученным в п. «а».
5. В алюминии  $v_l = 6,32 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$ , а  $v_t = 3,10 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$ . Плотность алюминия  $2,70 \text{ г/см}^3$ , а его атомная масса  $26,97$ .
  - а) Вычислите  $v_m$  для алюминия.
  - б) Дебаевская температура для алюминия по измерениям теплоемкости равна  $375^\circ\text{K}$ . Найдите  $v_m$  и сравните с результатом, полученным в п. «а».
  - в) Совместимы ли полученные выше значения  $v_m$  с частотой колебаний атомов в твердом алюминии?
6. Какова связь между тем фактом, что свободные электроны в металле подчиняются статистике Ферми, и тем, что фотоэлектрический эффект фактически не зависит от температуры?
  - а) Какова средняя энергия свободных электронов в серебре при  $0^\circ\text{K}$ ?
  - б) Какая необходима температура, чтобы средняя энергия молекул идеального газа имела эту величину?
  - в) Какова скорость электрона при этой энергии?
8. Энергия Ферми для меди  $7,04 \text{ эв}$ . Какой приблизительно процент свободных электронов в меди находится в возбужденном состоянии при комнатной температуре и вблизи точки плавления меди  $1083^\circ\text{C}$ ?
9. Плотность цинка  $7,13 \text{ г/см}^3$ , а его атомная масса  $65,4$ . Электронная структура цинка дана в табл. 10.2, а эффективная масса электрона (см. § 20.7) в цинке составляет  $0,85 m_l$ . Вычислите энергию Ферми для цинка.
10. Плотность алюминия  $2,70 \text{ г/см}^3$ , а его атомная масса  $26,97$ . Электронная структура алюминия дана в табл. 10.2 (заметим: разность энергий электронов в состояниях  $3s$  и  $3p$  очень мала), а эффективная масса электрона (см. § 20.7) в алюминии составляет  $0,97 m_l$ . Вычислите энергию Ферми для алюминия.
11. Электронная теплоемкость цинка  $\sim 1,3 \cdot 10^{-4} T \text{ ккал/(кг}^\circ\text{K)}$ . Найдите энергию Ферми для цинка.
12. Найдите электронную теплоемкость серебра при комнатной температуре и вблизи его точки плавления  $960^\circ\text{C}$ . Какой процент от теплоемкости решетки (предполагается, что она дается законом Дюлонга и Пти) составляют эти цифры?
13. Почему электронная теплоемкость неметаллов является пренебрежимо малой величиной?
14. Как изменилась бы степень заселенности каждого квантового состояния, если бы электроны в металле имели не ферми—дираковское, а максвелл—больцмановское распределение по энергиям?
15. Выведите уравнение (19.38) для энергии Ферми следующим путем. Представьте себе, что в кубическом ящике с длиной ребра  $L$  содержится  $N$  электронов. Получите формулу для числа квантовых состояний в этом ящике, по которой  $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$  меньше некоторой величины  $n_F$ . (Это можно сделать наиболее легко с помощью  $p$ -пространства). Умножьте число квантовых состояний на число электронов, которые могут занимать каждое состояние, и положите результат равным числу электронов в ящике  $N$ . Решите уравнение относительно  $n_F^2$  и найдите  $u_F$  с помощью уравнения (8.47).

# Глава 20

## ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, ОСНОВАННАЯ НА ПРЕДСТАВЛЕНИИ ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛОСАХ

Почти в каждом кристаллическом твердом теле, будь то металл, или нет, атомы расположены настолько тесно между собой, что их валентные электроны образуют единую электронную систему, общую для всего кристалла. Так как все энергетические состояния внешних электронных оболочек атомов несколько изменены вследствие их взаимодействий, то в такой системе электронов действует принцип Паули. Вместо каждого уровня, который у изолированного атома имеет точно определенную характерную энергию, кристалл в целом обладает *энергетической полосой*, составленной из несметного числа отдельных уровней, очень близких друг к другу. Так как имеется столько же этих уровней, сколько и атомов в кристалле, то полосу нельзя отличить от непрерывного распределения разрешенных энергий. Как мы увидим, наличие энергетических полос, промежутков, которые могут оказаться между ними, а также степень, в которой эти полосы заполнены электронами, не только определяют электрические свойства твердого тела, но и оказывают также важное влияние на другие его характеристики.

### § 20.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОСЫ

Существуют два пути рассмотрения причин возникновения энергетических полос. Простейший из них состоит в выяснении того, что происходит с энергетическими уровнями отдельных атомов, когда они сдвигаются все ближе и ближе между собой, образуя твердое тело. Начнем именно с этого способа, а затем исследуем некоторые следствия, связанные с понятием энергетических полос. В этой же главе мы проанализируем энергетические полосы, исходя из ограничений, налагаемых периодичностью решетки или движением электронов, тем самым используя более действенный подход, составляющий основу современной теории твердого тела.

На рис. 20.1 показаны энергетические уровни натрия в зависимости от междядерного расстояния. Уровень  $3s$  является первым заселенным уровнем атома натрия, расширяющимся в полосу; уровень  $2p$  не начинает расширяться вплоть до совсем малых междядерных расстояний. Это поведение уровней отражает тот порядок, в котором электронные подоболочки атомов натрия взаимодействуют при сближении атомов между собой. Средние энергии  $3p$ - и  $3s$ -полос вначале падают, что ука-

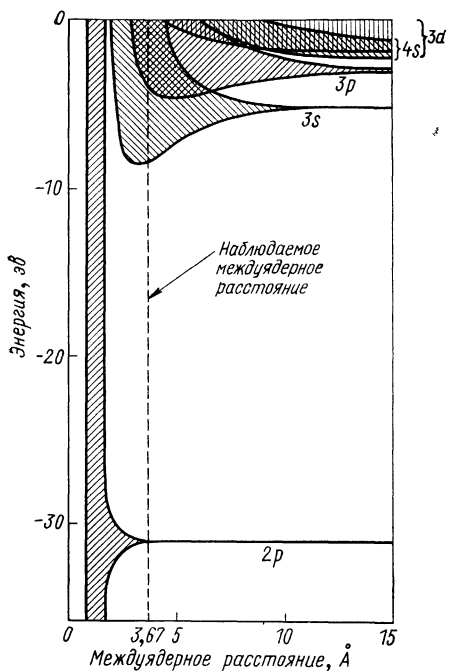
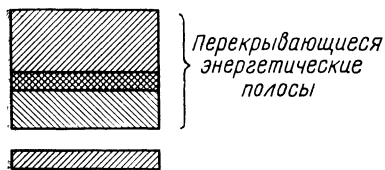


Рис. 20.1. Энергетические уровни атомов натрия превращаются в полосы по мере уменьшения расстояния между ядрами этих атомов. Наблюдаемое на опыте междядерное расстояние в твердом натрии равно 3,67 Å.

На рис. 20.4 представлены упрощенная схема энергетических уровней атома натрия и энергетические полосы твердого натрия. Атом натрия имеет один 3s-электрон во внешней оболочке. Это означает, что нижшая энергетическая полоса в кристалле натрия заселена только наполовину, так как каждый уровень в полосе, так же как и в атоме, мо-

Рис. 20.2. Энергетические полосы в твердом теле могут перекрываться.

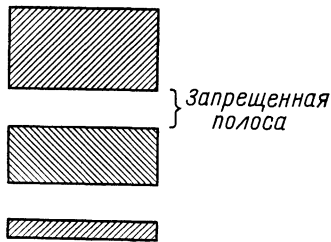


зывает на наличие сил притяжения, Реальное междядерное расстояние для твердого натрия, как и следовало ожидать, соответствует условиям минимальной средней энергии.

Энергетические полосы твердого тела соответствуют энергетическим уровням атомов, а электрон в твердом веществе может обладать лишь теми энергиями, значения которых лежат внутри этих энергетических полос. Различные энергетические полосы твердого тела иногда перекрываются, как показано на рис. 20.2. В этом случае электроны имеют непрерывное распределение разрешенных энергий. В других твердых веществах полосы не перекрываются (рис. 20.3) и промежутки между ними представляют собой энергии, которыми электроны этих веществ обладать не могут. Такие промежутки называются *запрещенными полосами*.

Электрические свойства кристаллического твердого тела определяются структурой его энергетических полос и тем, как эти полосы в нормальных условиях заполнены электронами.

Рис. 20.3. Неперекрывающиеся энергетические полосы разделяются запрещенной полосой.



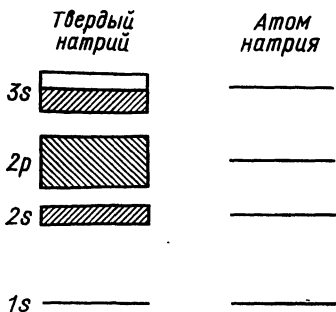


Рис. 20.4. Энергетические уровни атома натрия и соответствующие полосы в твердом натрии (не в масштабе).

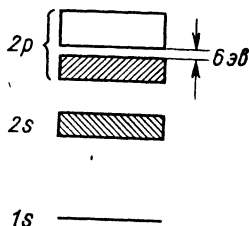


Рис. 20.5. Энергетические полосы алмаза (не в масштабе).

жет заселяться *двумя* электронами. Когда к куску твердого натрия прикладывается электрическое поле, электроны легко принимают дополнительную энергию, пока они остаются в пределах своей первоначальной энергетической полосы. Дополнительная энергия появляется в виде кинетической энергии, а движущиеся электроны вносят вклад в электрический ток согласно механизму, который будет рассмотрен в § 20.3. Натрий, таким образом, является хорошим проводником электричества, так же как и другие кристаллические твердые вещества, энергетические полосы которых заполнены лишь частично.

На рис. 20.5 показана упрощенная схема энергетических полос алмаза. Две нижние энергетические полосы полностью заполнены электронами, а между верхней частью более высокой из них и следующей пустой полосой имеется промежуток в  $6 \text{ эв}$ . Это означает, что электрону нужно передать по крайней мере  $6 \text{ эв}$  дополнительной энергии, чтобы он мог обладать хоть сколько-нибудь малой кинетической энергией, так как он не может иметь энергию, значение которой лежит в пределах запрещенной полосы. Приращение энергии такой величины передать электрону в кристалле с помощью электрического поля не легко. Электрон, движущийся по кристаллу, испытывает соударение в среднем через каждые  $\sim 10^{-8} \text{ м}$  и в соударении теряет большую часть энергии, получаемой от электрического поля. Природу соударений мы рассмотрим позже. Для того чтобы электрон приобрел энергию  $6 \text{ эв}$  на пути в  $10^{-8} \text{ м}$ , необходима напряженность электрического поля  $6 \cdot 10^8 \text{ в/м}$ , т. е. примерно в  $10^{10}$  раз больше, чем напряженность электрического поля, требуемая для создания тока в натрии. Поэтому алмаз — очень плохой проводник электричества и относится к изоляторам.

Строение кремния напоминает алмаз. Как и в алмазе, верхняя часть заполненной энергетической зоны отделена от более высокой вакантной зоны промежуток. Запрещенная полоса в кремнии, однако, имеет ширину всего лишь в  $1,1 \text{ эв}$ . При низких температурах кремний как проводник немного лучше алмаза, но при комнатной температуре небольшая доля его электронов обладает достаточной кинетической

энергией теплового происхождения, чтобы перескочить запрещенную полосу и оказаться в энергетической полосе выше нее. Этим электронов оказывается достаточно, чтобы при наложении электрического поля возник ток ограниченной силы. Таким образом, кремний имеет электрическое сопротивление, промежуточное между сопротивлениями проводников и изоляторов, и поэтому называется *полупроводником*.

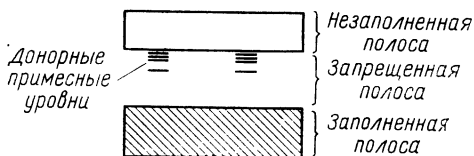
## § 20.2. ПОЛУПРОВОДНИКИ С ПРИМЕСЯМИ

На сопротивление полупроводников можно существенно влиять малыми количествами примесей. Внедрим немного атомов мышьяка в кристалл кремния. Атомы мышьяка имеют пять электронов на своих внешних оболочках, в то время как у атомов кремния этих электронов четыре. (Эти оболочки имеют конфигурации соответственно  $4s^24p^3$  и  $3s^23p^2$ .) Когда атом мышьяка замещает в кремниевом кристалле атом кремния, четыре его электрона вступают в ковалентные связи с ближайшими соседями. Пятому электрону требуется немного энергии, чтобы отделиться от атома и начать двигаться по кристаллу (см. задачи 7 и 8). Как показано на рис. 20.6, присутствие мышьяка в качестве примеси приводит к появлению энергетических уровней прямо под полосой, которую должны занимать электроны, чтобы возникла проводимость. Такие уровни называются *донорными уровнями*, а о веществе говорят как о полупроводнике *n*-типа, потому что электрический ток в них переносится отрицательно (*negative*) заряженными частицами.

Если же вместо мышьяка в кристалл кремния ввести атомы галлия, то возникнет другой эффект. У атомов галлия только три электрона во внешних оболочках, конфигурация которых  $4s^24p$ , и в их присутствии появляются вакансии в электронной структуре кристалла, называемые *дырками*.

Чтобы занять дырку, электрону требуется немного энергии, но когда это случается, на прежнем его месте остается новая дырка. Когда к кристаллу кремния, содержащему следы галлия, прикладывается электрическое поле, электроны движутся к аноду, последовательно заполняя дырки. Протекание тока в этом случае удобно описывать, рассматривая поведение дырок, которое аналогично поведению положительных (*positive*) зарядов, поскольку дырки движутся по направлению к отрицательному электроду. Вещество такого рода называется полу-

Рис. 20.6. Незначительное количество мышьяка в кристалле кремния создает донорные уровни в нормально запрещенной полосе, образуя полупроводник *n*-типа.



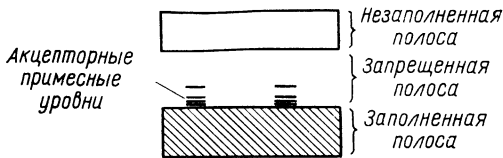


Рис. 20.7. Незначительное количество галлия в кристалле кремния создает акцепторные уровни в нормальной запрещенной полосе, образуя полупроводник  $p$ -типа.

проводником  $p$ -типа. (Некоторые металлы, такие, как цинк, проводят ток главным образом благодаря движению дырок.) На схеме энергетических полос, представленной на рис. 20.7, видно, что присутствие галлия вызывает появление энергетических уровней, называемых *акцепторными уровнями*, сразу над наивысшей заполненной полосой. Все электроны, занимающие эти уровни, оставляют за собой в заполненной до этого полосе вакансии, позволяющие протекать электрическому току.

Добавление примесей к германию и кремнию можно контролировать так, что часть кристалла будет  $n$ -типа, а другая часть —  $p$ -типа с лишь тонкой промежуточной областью. Самый простой из нескольких методов производства таких кристаллов заключается в постепенном вытягивании кристалла, растущего, скажем, в расплавленном германии, который содержит донорную примесь, и быстром добавлении к расплаву акцепторной примеси в середине процесса. Первая часть образовавшегося в результате кристалла будет  $n$ -типа, а остальная —  $p$ -типа, если доля акцепторной примеси превосходит долю донорной примеси на последней ступени выращивания кристалла.

Важное свойство  $p$  —  $n$ -перехода в кристалле полупроводника заключается в том, что он проводит ток в одном направлении более легко, чем в другом. В отсутствие какого-либо напряжения на концах кристалла с  $p$  —  $n$ -переходом обычно через переход в обоих направлениях протекают незначительные потоки электронов и дырок. Таким образом, некоторое количество дырок имеет достаточное количество энергии, чтобы продиффундировать из  $p$ -области в  $n$ -область, где они рекомбинируют с электронами проводимости, и в то же самое время тепловые флуктуации приводят к спонтанной генерации дырок в  $n$ -области и эти дырки диффундируют через переход в  $p$ -область. При равновесии два тока  $i_p$  и  $i_r$  соответственно сравниваются, как показано на рис. 20.8, *а*. Ниже показано, как меняется потенциальная энергия дырки при ее движении по кристаллу. На рис. 20.8, *б* изображен случай, когда к кристаллу приложено напряжение, причем  $p$ -конец присоединен к отрицательному, а  $n$ -конец — к положительному полюсу источника напряжения. В этих условиях, когда, как говорят, подано *обратное смещение*, разность потенциальных энергий дырки по обе стороны перехода увеличена по сравнению со случаем (*а*), что препятствует рекомбинационному току  $i_p$ , не воздействуя заметно на  $i_r$ . Следовательно, предельной величиной обратного тока дырок является  $i_r$ . В случае (*в*) смещение приложено в пря-

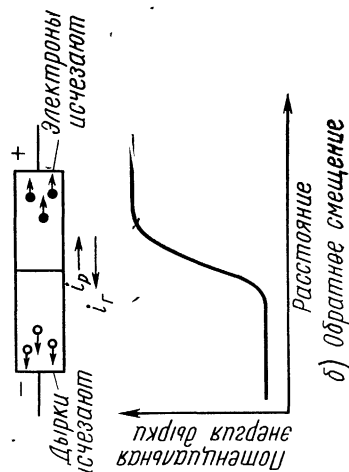
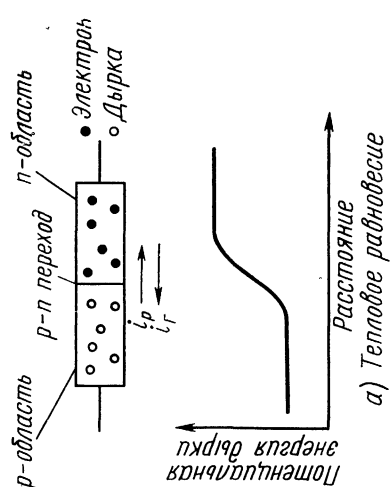
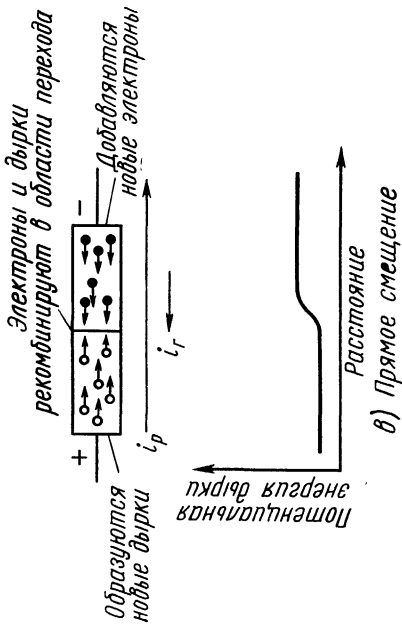


Рис. 20.8. Действие полупроводникового выпрямителя.

мом направлении, когда  $p$ -конец положителен, а  $n$ -конец отрицателен. Теперь диффузия дырок через переход в  $n$ -область кристалла увеличивается и  $i_p$  растет экспоненциально с приложенным напряжением. Поведение электронного тока в точности соответствует дырочному, за исключением различия в знаке, поэтому при обратном смещении мало электронов течет из  $n$ -области в  $p$ -область, в то время как при прямом смещении потенциальный барьер может преодолеть поток электронов большой плотности, дополняющий дырочный ток обратного направления, что в результате приводит к возникновению электрического тока большой силы. Таким образом,  $p$ — $n$ -переход действует подобно выпрямителю. В современной электронной технике широко применяются и более сложные полупроводниковые устройства — транзисторы.

### § 20.3. ЗАКОН ОМА

В последних главах развивалось представление о том, что валентные электроны в металле составляют газ свободных электронов, в некоторых отношениях подобный идеальному газу. Более точно, таково поведение электронов, находящихся в верхней части энергетического распределения (в пределах интервала порядка  $kT$  вблизи энергии Ферми), так как они достаточно близки по энергии к вакантной верхней части своей энергетической полосы, чтобы иметь возможность приобрести дополнительную энергию либо теплого происхождения, либо за счет приложенного электрического поля. Прежде чем приступить к выяснению того, как и почему электронный газ в металле отклоняется по своим свойствам даже от этой модифицированной картины, рассмотрим, каким образом наличие электронного газа в металле учитывается в теории электропроводности, согласующейся с опытом.

Ток  $i$ , протекающий по металлическому проводнику, когда к его концам приложена разность потенциалов  $V$ , в широких пределах прямо пропорционален  $V$ . Это эмпирическое соотношение, называемое *законом Ома*, обычно выражается как

$$i = V/R, \quad (20.1)$$

где  $R$  — *сопротивление* проводника — есть функция его размеров, состава и температуры, но не зависит от  $V$ . Чтобы вывести закон Ома, предположим, что свободные электроны в металле, подобно молекулам газа, движутся в случайных направлениях и постоянно испытывают соударения. Эти соударения происходят не с электронами, а, как мы выясним ниже, с нерегулярностями решетки или с дефектами структуры, или с атомами, находящимися в данный момент из-за своих колебаний вне своего положения равновесия. Точное знание природы соударений для данного рассмотрения несущественно, важно, что они происходят случайным образом.

Имеется некоторый средний интервал времени  $\tau$  между соударениями, зависящий от характеристик электронного газа. Когда к концам проводника прикладывается разность потенциалов, внутри него возникает электрическое поле с напряженностью  $E$ . Сила, действующая со



стороны этого поля на электрон, равна  $eE$  и направлена противоположно  $E$ , поскольку электроны заряжены отрицательно. Второй закон движения гласит:  $F = ma$ ;  $eE = m(\Delta v/\tau)$ , где  $\Delta v$  — изменение скорости, испытываемое электроном за время  $\tau$ . Следовательно,  $\Delta v = eE\tau/m$ .

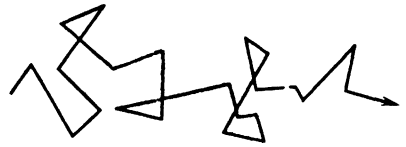


Рис. 20.9. Электрическое поле вызывает общий дрейф, который накладывается на хаотическое движение свободных электронов.

Каждый раз, когда электрон участвует в соударении, он отскакивает в произвольном направлении и в среднем у него не остается никакой составляющей скорости вдоль направления поля. Представим себе, что в начале каждого интервала времени  $\tau$  электрон не движется в направлении поля, а в конце интервала имеет в этом направлении скорость  $\Delta v$ . Средняя скорость дрейфа по проводнику  $v_d$ , таким образом, есть  $v_d = \Delta v/2 = eE\tau/2m$ .

Название «скорость дрейфа» следует считать удачным, так как  $v_d$  по величине гораздо меньше средней скорости  $\bar{v}$  беспорядочного движения электронов. Влияние электрического поля на поведение газа свободных электронов в металле сводится при этом к наложению обычного дрейфа на более ярко выраженное, но хаотическое движение электронов (рис. 20.9).

Теперь вычислим общий ток  $i$ , протекающий по проволоке длиной  $L$  с поперечным сечением  $A$ , содержащей  $\eta$  свободных электронов в единице объема (рис. 20.10). Общий ток = плотность свободных электронов  $\times$  площадь поперечного сечения  $\times$  заряд электрона  $\times$  скорость дрейфа электронов.

$$i = \eta A e v_d = \eta A e^2 E \tau / 2m.$$

Так как напряженность электрического поля  $E$  в проволоке равна просто  $E = V/L$ , то

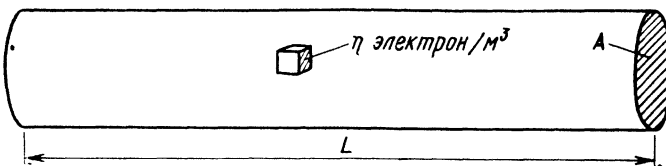
$$i = (\eta e^2 \tau / 2m) \cdot (A/L) \cdot V. \quad (20.2)$$

Уравнение (20.2) переходит в закон Ома, если положить

$$R = (2m/\eta e^2 \tau) (L/A). \quad (20.3)$$

Эта формула для сопротивления проводника показывает, что  $R$  должно быть пропорционально длине проволоки и обратно пропорционально площади ее поперечного сечения, что согласуется с опытом.

Рис. 20.10. К выводу закона Ома.



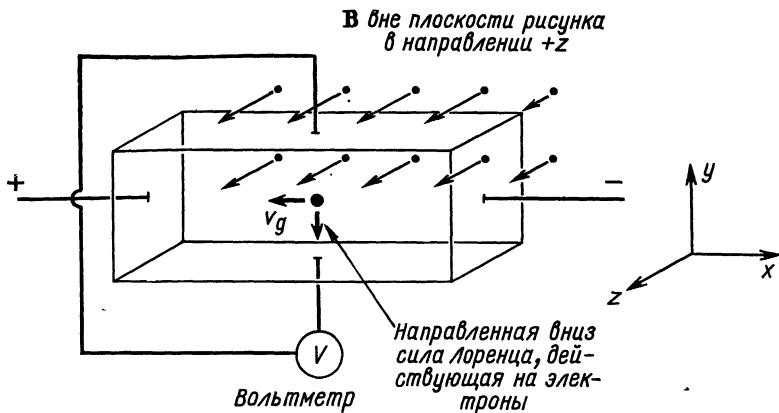


Рис. 20.11. Эффект Холла.

При данной температуре величина, стоящая в уравнении (20.3) в скобках (*удельное сопротивление* металла), есть постоянная, которая зависит только от температуры и свойств металла. Наша гипотеза о том, что электропроводность металлов обязана своим существованием наличию газа свободных электронов, явно ведет нас по правильному пути.

Некоторые микроскопические характеристики проводников и полупроводников можно экспериментально определить с помощью эффекта Холла. Как показано на рис. 20.11, образец твердого вещества располагается перпендикулярно электрическому и магнитному полям. Если электрическое поле приложено в направлении  $+x$ , то на электроны в твердом теле действует сила  $-eE_x$  и они дрейфуют в направлении  $-x$  со скоростью  $v_d$ . Магнитное поле действует на движущиеся электроны с силой Лоренца  $\mathbf{F} = -ev \times \mathbf{B}$ . Для случайных движений электронов эта сила в среднем сводится к нулю, но у нее возникает составляющая в направлении  $-y$  вследствие дрейфа электронов со скоростью  $v_d$ . Эта составляющая, имеющая величину  $F_y = -ev_d B$ , заставляет электроны скапливаться у нижней плоскости образца до тех пор, пока между верхней и нижней плоскостями не возникнет электрическое поле, препятствующее дальнейшему поперечному перемещению электронов. Условие баланса сил, действующих на электрон, следовательно, имеет вид:

$$F_y = eE_y;$$

$$-ev_d B = eE_y;$$

$$E_y = -v_d B.$$

Разность потенциалов между верхней и нижней плоскостями образца можно измерить, определить отсюда  $E_y$  и, поскольку величина  $B$  известна, найти  $v_d$ . Измеряя в то же самое время удельное сопротивление вещества, можно узнать число электронов в единице объема, принимающих участие в электропроводности. В случае полупроводников, где

может иметь место как дырочная, так и электронная проводимость, направление  $E_y$  указывает, является ли вещество полупроводником  $n$ - или  $p$ -типа.

#### § 20.4. ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Теперь вернемся к более подробному исследованию того, как возникают в твердом теле разрешенные и запрещенные полосы. Основная идея связана с тем, что электрон в кристалле движется в области периодически меняющегося, а не постоянного потенциала (рис. 20.12). В результате возникают дифракционные эффекты, ограничивающие значения импульсов электронов некоторыми интервалами, соответствующими разрешенным энергетическим полосам. Такой способ рассуждения означает, что взаимодействия между атомами влияют на поведение валентных электронов косвенным образом через решетку кристалла (к конкретному виду которой эти взаимодействия приводят), а не непосредственно, как указывалось в начале главы.

Длина волны де Бройля для свободного электрона с импульсом  $p$  есть

$$\lambda = h/p. \quad (20.4)$$

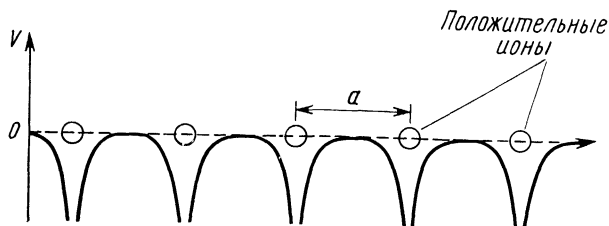
Несвязанные электроны низкой энергии могут свободно перемещаться по кристаллу, так как их длины волн велики по сравнению с постоянной решетки  $a$ . Электроны с большей энергией, например те, что в металле имеют энергию Ферми, обладают длинами волн, сравнимыми с  $a$ , и эти электроны испытывают дифракцию, как и рентгеновское излучение (см. § 3.4) или пучок электронов (см. § 4.5), направляемый на кристалл снаружи [когда  $\lambda$  близка по величине к  $a$ ,  $2a$ ,  $3a$ , ..., то уравнение (20.4), как следует из § 20.7, перестает выполняться]. Электрон с длиной волны  $\lambda$  испытывает брэгговское «отражение» от одной из атомных плоскостей кристалла, если он падает на плоскость под углом  $\theta$ , причем согласно уравнению (3.8)

$$n\lambda = 2a \sin \theta, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (20.5)$$

Обычно исследования поведения электронных волн в кристалле ведут, заменив  $\lambda$  на волновой вектор  $k$ , введенный в § 4.3 и равный

$$k = 2\pi/\lambda. \quad (20.6)$$

Рис. 20.12. Потенциальная энергия электрона в периодической решетке положительных ионов.



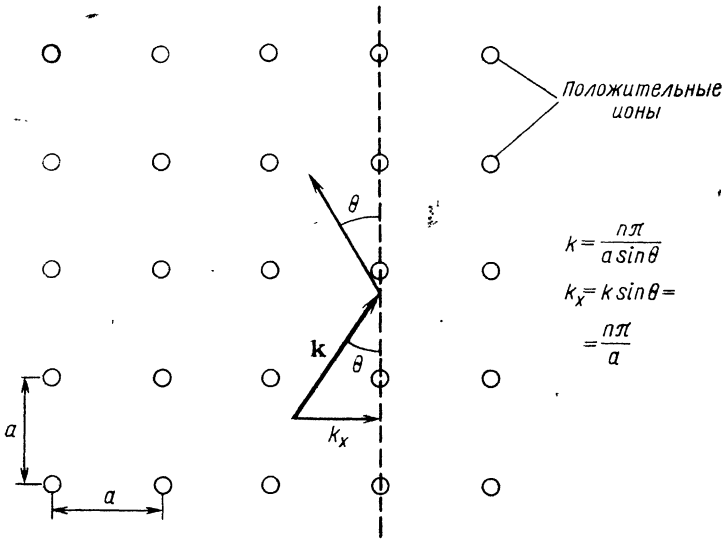


Рис. 20.13. Брэгговское отражение от вертикальных рядов ионов происходит, когда  $k_x = n\pi/a$ .

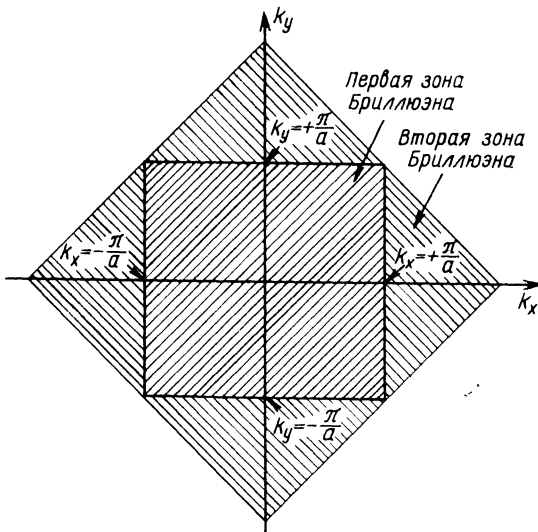


Рис. 20.14. Первая и вторая зоны Бриллюэна для двумерной квадратной решетки.

Волновой вектор равен числу радиан на метр описываемого им цуга волн. Так как последний движется в том же направлении, что и частица, можно описывать волновой цуг с помощью вектора  $\mathbf{k}$ . Формула Брэгга через  $k$  выражается так:

$$k = n\pi/a \sin \theta. \quad (20.7)$$

На рис. 20.13 показано брэгговское отражение в двухмерной квадратной решетке. Брэгговское условие гласит, что отражение от вертикальных рядов ионов происходит в случае, если составляющая  $\mathbf{k}$  в направлении  $x$  равна  $k_x = n\pi/a$ . Аналогично отражение от горизонтальных рядов будет происходить, когда  $k_y = n\pi/a$ .

Рассмотрим сначала те электроны, волновые векторы которых достаточно малы, чтобы они могли избежать дифракции. Если  $k$  меньше  $\pi/a$ , то электрон может двигаться по решетке свободно в любом направлении. Когда  $k = \pi/a$ , дифракция не позволяет ему двигаться в направлениях  $x$  или  $y$ . Чем больше  $k$  превышает  $\pi/a$ , тем более ограничены возможные направления движения, пока при  $k = (\pi/a) \sin 45^\circ = (\sqrt{2}/2)(\pi/a)$  не окажется, что все электроны дифрагируют, даже когда они движутся вдоль диагонали решетки.

Область в  $k$ -пространстве, которую могут занимать электроны с малыми  $k$ , не испытывая дифракции, называется *первой зоной Бриллюэна*. Она показана на рис. 20.14. Там же изображена и вторая зона Бриллюэна; к ней относятся электроны с  $k > \pi/a$ , которые не подходят для первой зоны, но имеют еще достаточно малые волновые векторы, чтобы избежать дифракции на диагональных наборах атомных плоскостей, которые можно построить на рис. 20.13. Вторая зона содержит электроны со значениями  $k$  от  $\pi/a$  до  $2\pi/a$  для электронов, движущихся вдоль направлений  $\pm x$  и  $\pm y$ , а по мере приближения к диагональным направлениям интервалы возможных значений  $k$  сужаются. Тем же способом можно построить и следующие зоны Бриллюэна. Распространение этого анализа на реальные трехмерные структуры приводит к зонам Бриллюэна, показанным на рис. 20.15.

## § 20.5. ПРИЧИНЫ ПОЯВЛЕНИЯ ЗАПРЕЩЕННЫХ ПОЛОС

Значение зон Бриллюэна становится очевидным, если исследовать энергии электронов в каждой зоне. Энергия свободного электрона связана с его импульсом  $p$  формулой  $E = p^2/2m$  и, следовательно, с его волновым вектором  $k$  соотношением

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m. \quad (20.8)$$

В случае, если в кристалле находится электрон, для которого  $k \ll \pi/a$ , взаимодействие с решеткой практически отсутствует и уравнение (20.8) справедливо. Так как энергия такого электрона зависит от  $k^2$ , то контуры линий постоянной энергии в двухмерном  $k$ -пространстве являются просто кругами, соответствующими постоянному значению  $k$ ,

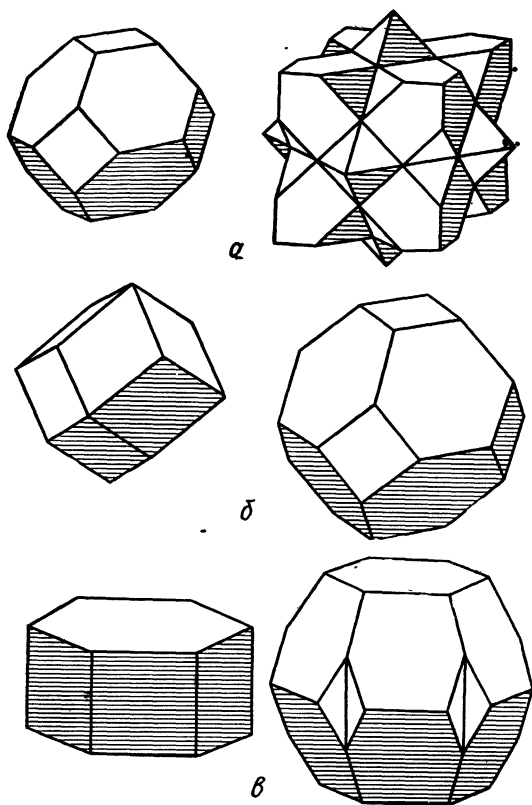


Рис. 20.15. Первая и вторая зоны Бриллюэна: для гра-  
нецентрированной кубической структуры (а), для объем-  
ноцентрированной кубической структуры (б) и для гек-  
сагональной плотноупакованной структуры (в).

как показано на рис. 20.16. С увеличением  $k$  контуры линий постоянной энергии постепенно сближаются между собой, а также все больше и больше искажаются. Причина первого эффекта состоит просто в том, что  $E$  меняется как  $k^2$ . Причина второго почти в той же степени очевидна. Чем ближе находится электрон к границе зоны Бриллюэна в  $k$ -пространстве, тем ближе он к тому, чтобы испытать дифракцию на реальной кристаллической решетке. Но, выражаясь в терминах частиц, дифракция происходит благодаря взаимодействию электрона с периодической структурой положительных ионов, занимающих узлы решетки, а чем сильнее взаимодействие, тем в большей степени оно воздействует на энергию электрона. На рис. 20.17 показано, как меняется  $E$  в зависимости от  $k$  для  $x$ -направления. Когда  $k$  приближается к значению  $\pi/a$ ,  $E$  растет гораздо медленнее, чем  $\hbar^2 k^2 / 2m$  — выражение для свободной частицы. При  $k = \pi/a$   $E$  имеет два значения: нижнее, относящееся к первой зоне Бриллюэна, и верхнее, принадлежащее второй зоне. Между

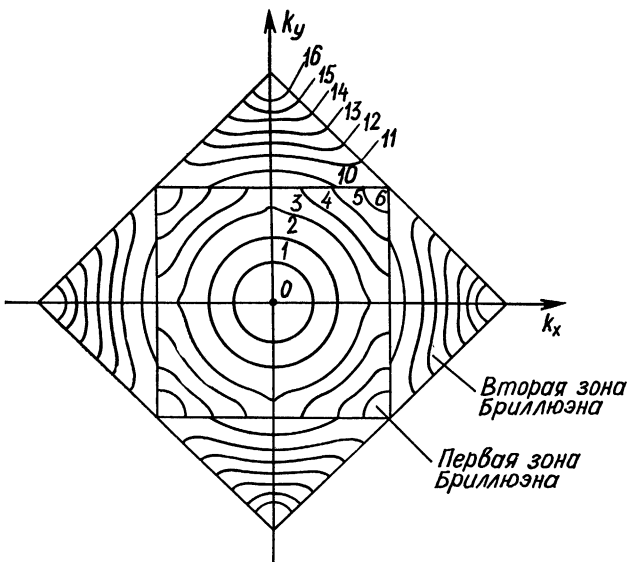
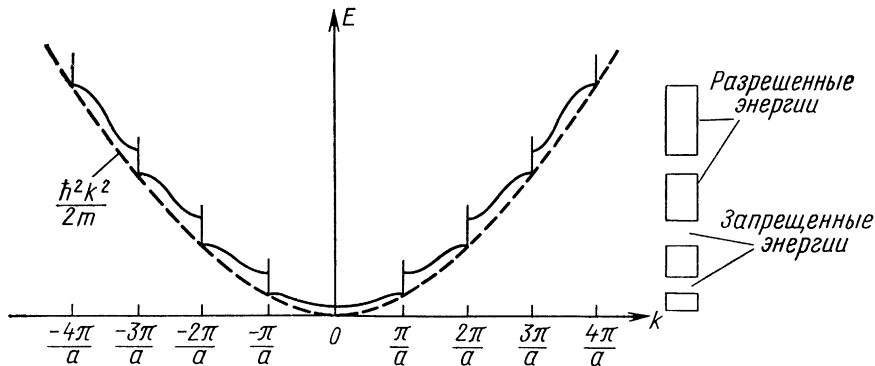


Рис. 20.16. Контуры выраженной в электронвольтах энергии для первой и второй зон Бриллюэна гипотетической квадратной решетки.

возможными энергиями в первой и второй зонах имеется определенный разрыв, соответствующий запрещенной полосе. Та же картина повторяется при последовательном подходе к более высоким зонам Бриллюэна.

Нарушение непрерывности изменения энергии на границе зоны Бриллюэна следует из того факта, что предельные значения  $k$  соответствуют стоячим, а не бегущим волнам. Для ясности рассмотрим электроны, движущиеся в  $x$ -направлении (обобщение доказательства на

Рис. 20.17. Зависимость энергии электрона  $E$  от волнового вектора  $k$  для направления  $\vec{k}_x$ . Пунктирная линия показывает, как  $E$  меняется с  $k$  для свободного электрона.



любое другое направление достаточно просто). Когда  $k = \pm \pi/a$ , волны испытывают брэгговское отражение назад и вперед, и поэтому решениями уравнения Шредингера будут только стоячие волны, длина волны которых равна периоду решетки. Имеются два возможных выражения для таких волн при  $n = 1$ , а именно:

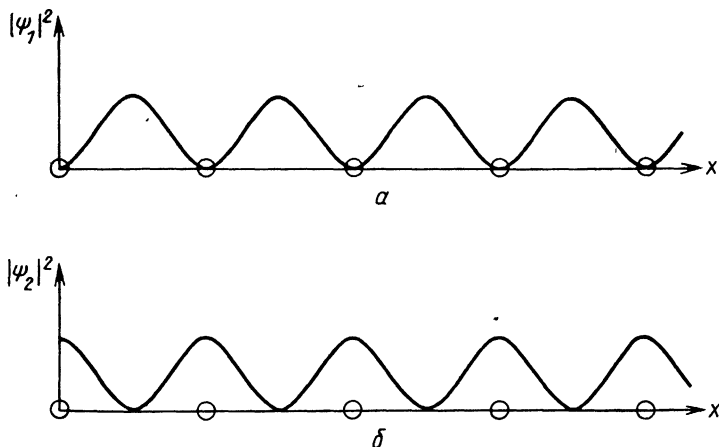
$$\psi_1 = A \sin(\pi x/a); \quad (20.9)$$

$$\psi_2 = A \cos(\pi x/a). \quad (20.10)$$

На рис. 20.18 представлены графики плотностей вероятностей  $|\psi_1|^2$  и  $|\psi_2|^2$ . Видно, что  $|\psi_1|^2$  имеет минимумы в узлах решетки, занятых положительными ионами, в то время как  $|\psi_2|^2$  имеет максимумы в этих точках решетки. Так как плотность заряда, соответствующая электронной волновой функции  $\psi$ , есть  $e|\psi|^2$ , то плотность заряда в случае  $\psi_1$  сосредоточена *между* положительными ионами, в то время как в случае  $\psi_2$  она концентрируется *на* положительных ионах. Потенциальная энергия электрона в решетке положительных ионов имеет наибольшее значение посередине промежутка между каждой парой ионов и наименьшее там, где находятся сами ионы, поэтому энергии  $E_1$  и  $E_2$ , связанные со стоячими волнами  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , различны. Другие решения невозможны, если  $k = \pm \pi/a$ , и согласно этому ни один электрон не может иметь энергию в интервале от  $E_1$  до  $E_2$ .

На рис. 20.19 показано распределение электронов по энергиям, соответствующее зонам Бриллюэна, изображенным на рис. 20.16. При низких энергиях (в этих гипотетических условиях для  $E < \sim 2 \text{ эв}$ ) кривая почти в точности такая же, как на рис. 19.7, где показано распределение, полученное на основании теории свободных электронов. Это не удивительно, так как при низких энергиях волновой вектор  $k$  мал, а электроны в периодической решетке ведут себя как свободные. При увеличении энергии, однако, число имеющихся в распоряжении энерге-

Рис. 20.18. Распределения плотностей вероятностей  $|\psi_1|^2$  и  $|\psi_2|^2$ .





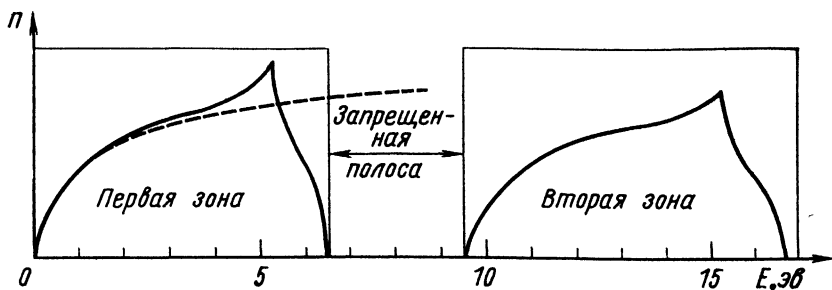


Рис. 20.19. Распределения электронов по энергиям в изображенных на рис. 20.16 зонах Бриллюэна. Пунктирная линия представляет собой распределение, предсказываемое теорией свободных электронов.

тических состояний начинает превышать количество, предсказываемое теорией свободных электронов, вследствие искажения энергетических контуров из-за решеточных взаимодействий: для каждой энергии имеется больше различных значений  $k$ . Затем, когда  $k = \pm \pi/a$ , энергетические контуры достигают границ первой зоны и энергии выше 4 эв (в этой конкретной модели) оказываются запрещенными для электронов, движущихся в направлениях  $k_x$  и  $k_y$ , хотя и разрешены для других направлений. По мере дальнейшего увеличения энергии сверх 4 эв доступные энергетические состояния все более и более ограничиваются углами зоны и  $n(E)$  падает. Наконец, приблизительно при 6,5 эв больше не остается состояний и  $n(E) = 0$ . Наинизшая возможная энергия во второй зоне немного меньше 10 эв и здесь начинается другая кривая, аналогичная по форме первой. В этом случае интервал между возможными в двух зонах энергиями составляет около 3 эв и поэтому запрещенная полоса имеет ширину  $\sim 3$  эв.

Хотя для каждого данного направления должна существовать энергетическая щель между последовательными зонами Бриллюэна, щели могут располагаться одна за другой, делая возможными для одних направлений энергии, запрещенные для других направлений, так что для кристалла в целом не возникает запрещенной полосы. На рис. 20.20 представлены графики зависимости  $E$  от  $k$  для трех направлений в кристалле, обладающем запрещенной полосой, и в кристалле, разрешенные полосы которого перекрываются в достаточной степени, чтобы не существовало запрещенной полосы.

Электрические свойства твердого тела зависят от степени заселенности его энергетических полос, а также и от природы структуры полос, как было отмечено в § 20.1. В каждой полосе имеются два возможных энергетических состояния (по одному для каждого значения спина) для каждой структурной единицы кристалла. (Под «структурной единицей» в этом контексте понимается атом в металлическом или элементарном ковалентном твердом веществе, таком, как алмаз, молекула в молекулярном кристалле и пара ионов в ионном твердом теле.) Твердое вещество является изолятором, если выполняются два условия: 1) оно долж-

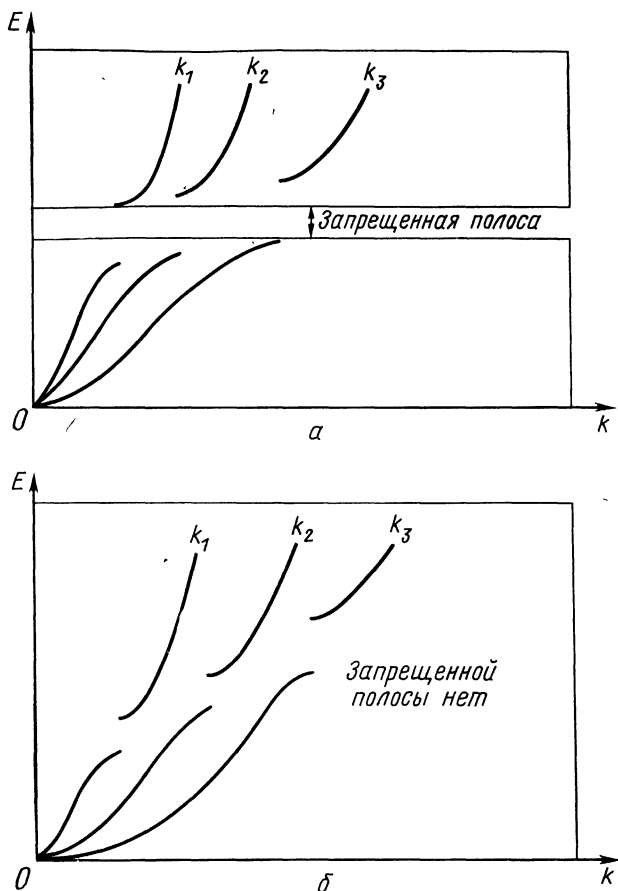


Рис. 20.20. Кривые зависимостей  $E$  и  $k$  для трех направлений в двух кристаллах. В случае (а) существует запрещенная полоса, в то время как в (б) разрешенные энергетические полосы перекрываются и запрещенной полосы нет.

по иметь четное число валентных электронов на структурную единицу; 2) полоса, содержащая электроны наибольшей энергии, должна отделяться от разрешенной полосы, лежащей выше нее, энергетической щелью, имеющей большую по сравнению с  $kT$  ширину. Причина условия 1 состоит в том, что необходима уверенность в полной заселенности полосы наибольших энергий, а основание для условия 2 заключается в том, что ни один из электронов не должен иметь возможность пересечь щель и достичь полосы незаполненных состояний. Так, алмаз с четырьмя электронами на атом, твердый водород с двумя электронами на молекулу  $H_2$  и  $NaCl$  с восемью электронами на пару ионов  $Na^+ - Cl^-$  имеют широкие запрещенные полосы и являются изоляторами. На

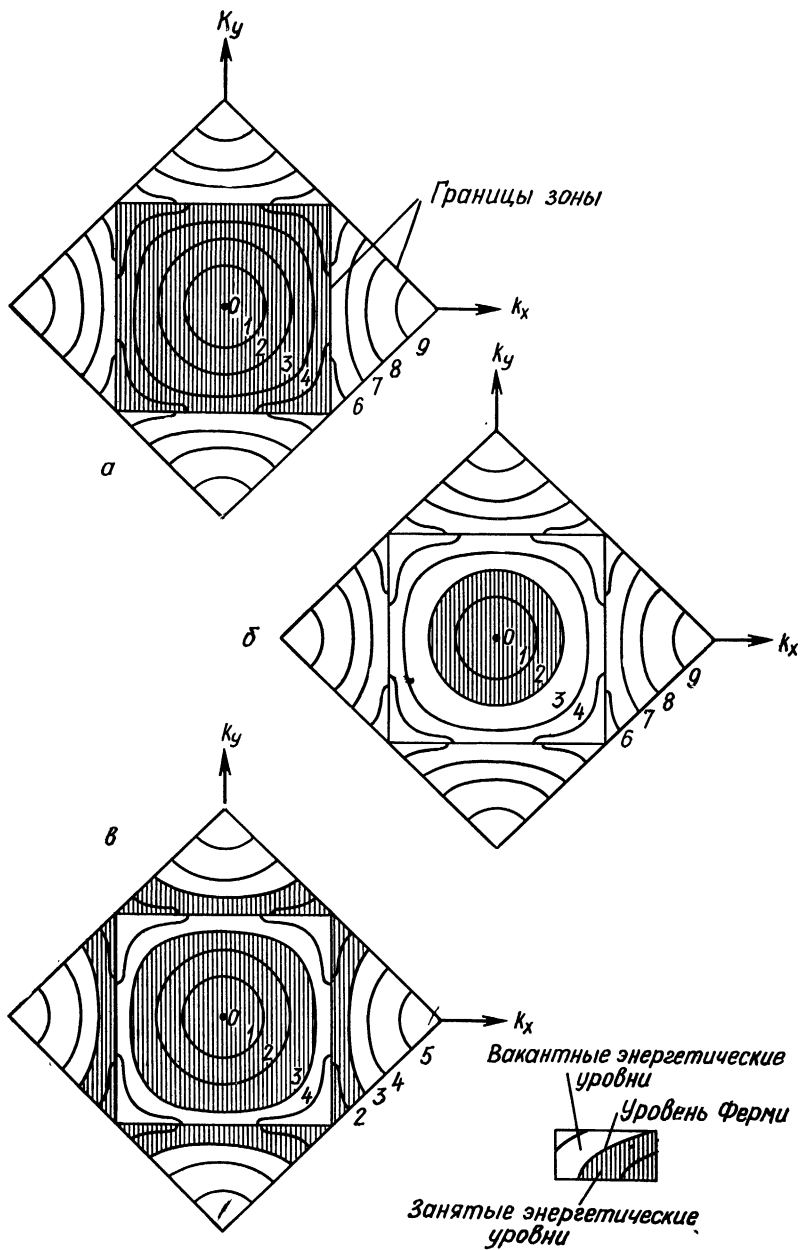


Рис. 20.21. Контуры энергий электронов и уровни Ферми для трех типов твердых тел: изолятор (*a*), одновалентный металл (*b*), двухвалентный металл (*v*). Энергии даны в электронвольтах.

рис. 20.21, а показаны энергетические контуры для гипотетического изолятора.

Проводник характеризуется нарушением одного (или обоих) из этих условий. Так, щелочные металлы, имеющие нечетное число валентных электронов на структурную единицу (по одному на атом), являются проводниками, к которым относятся и такие двухвалентные металлы, как магний и цинк, энергетические полосы которых перекрываются. На рис. 20.21, б, в изображены соответственно энергетические контуры для металлов этих типов. Когда запрещенная полоса в изоляторе узка или в металле мала степень перекрытия полос, вещество по электропроводности попадает в полупроводниковую область и его действительно неправильно относить либо к металлам, либо к неметаллам. Граница между заполненными и пустыми электронными энергетическими состояниями в трехмерном  $k$ -пространстве называется *поверхностью Ферми*.

Изучение эффекта Холла показывает, что проводимость двухвалентных металлов, подобных бериллию, цинку и кадмию, в значительной степени обусловлена носителями положительного заряда, а не электронами. Это неожиданное открытие легко объяснить на основании картины полос, предположив, что перекрытие поверхности Ферми с наивысшей полосой мало и в полосе под ней остаются вакантные состояния, являющиеся дырками. Дырки в нижней полосе несут главную часть тока, в то время как электроны в верхней полосе играют меньшую роль.

#### § 20.6. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ

В совершенном кристалле металла электронные волны не испытывали бы ни рассеяния, ни затухания, и такой металл имел бы бесконечную проводимость. Реальный кристалл, конечно, никогда не бывает идеальным, так как даже в отсутствие таких дефектов структуры, как междоузельные атомы, вакансии, примесные атомы, при всех температурах существуют тепловые колебания. Поперечное сечение рассеяния положительным ионом в кристалле металла, служащее мерой эффективности участия иона в рассеянии падающей электронной волны, пропорционально квадрату средней амплитуды его колебаний  $\bar{A}^2$ . Так как сама величина  $\bar{A}^2$  пропорциональна абсолютной температуре  $T$  [см. уравнение (19.10)], когда последняя превосходит дебаевскую температуру  $\theta$  и классическая теория имеет силу, разумно ожидать, что удельное сопротивление металла  $\rho$  будет пропорционально  $T$ , если  $T > \theta$ . Это предсказание выполняется при таких температурах для чистых металлов. Когда  $T < \theta$ ,  $\rho$  так же, как и теплоемкость, быстрее меняется с  $T$ .

Другое дело — поведение металлов со структурными несовершенствами. Нерегулярности их решеток незначительно зависят от температуры, и такие металлы могут иметь существенное остаточное сопротивление даже при низких температурах, когда сопротивление, обусловленное тепловыми колебаниями, мало. Эти наблюдения обобщены в правиле Маттиессена, утверждающем, что вклады различных механизмов в удельное сопротивление металла аддитивны:  $\rho = \rho_{\text{тепл}} + \rho_{\text{структ}}$ .

Удельные сопротивления металлов, испытавших холодную обработку (например, холоднотянутых проволок), снижаются, если их отжечь, так как при этом уменьшается число дефектов. Большинство сплавов имеет достаточно нерегулярные структуры, чтобы они в значительной степени влияли на распространение электронных волн. Например, у некоторых сталей удельные сопротивления в 10 раз больше, чем у чистого железа. Как правило, чем чище металл, тем меньше его удельное сопротивление.

## § 20.7. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА

Электрон в кристалле взаимодействует с кристаллической решеткой и вследствие этого взаимодействия его чувствительность к внешним силам, вообще, не такая, как у свободного электрона. В этом нет ничего необычного — никакая частица, испытывающая ограничения своего движения, не ведет себя подобно свободной частице. Что в действительности странно, так это возможность полного объяснения отклонений поведения электрона в кристалле при воздействии внешних сил от поведения свободного электрона при таком же воздействии с помощью утверждения о том, что *эффективная масса* такого электрона не одинакова с его действительной массой.

Инертная масса частицы в классической механике определяется по второму закону движения Ньютона  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  через ее ускорение  $\mathbf{a}$  под действием равнодействующей силы  $\mathbf{F}$ . Если мы рассматриваем свободный электрон, движущийся в направлении  $x$  в электрическом поле с напряженностью  $\mathcal{E}$ , то

$$e\mathcal{E} = ma = m(dv/dt). \quad (20.11)$$

Посмотрим, что произойдет, если то же самое электрическое поле приложить к кристаллу, где находится электрон, движение которого описывается посредством группы волн с волновыми векторами, концентрирующимися вокруг некоторой величины  $k$  (см. § 4.4). Скорость группы, эквивалентная скорости представляемой ею частицы, есть

$$v_g = d\omega/dk. \quad (20.12)$$

Здесь  $\omega$  означает угловую частоту, связанную с энергией  $E$ , причем  $\omega = 2\pi\nu = 2\pi F/h = E/h$ , так что *групповая скорость*

$$v_g = d\omega/dk = (1/h)(dE/dk). \quad (20.13)$$

На рис. 20.22 показано, как  $v_g$  меняется с  $k$  для  $x$ -направления в простой квадратной решетке. Пунктирная линия представляет собой график той же зависимости для свободного электрона, когда  $k = 2\pi/\lambda = 2\pi p/h = mv'_g/h$  и *групповая скорость для свободного электрона*

$$v'_g = \hbar k/m. \quad (20.14)$$

Отклонения  $v_g$  от  $v'_g$  в окрестности  $k = \pm\pi/a$  соответствуют отличиям энергии электрона в той же решетке от ее величины  $\hbar^2 k^2/2m$  для

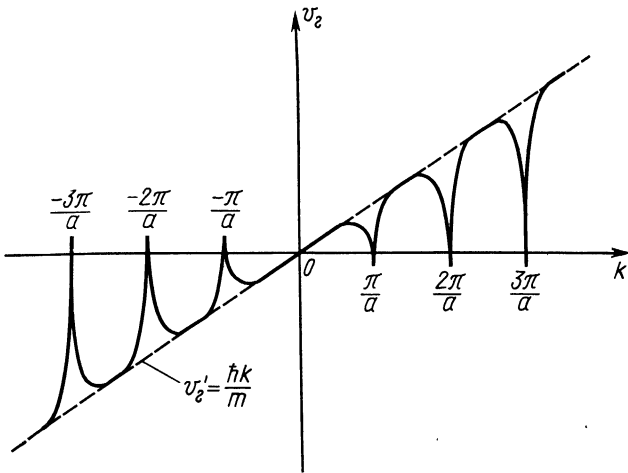


Рис. 20.22. Групповая скорость  $v_g$  как функция волнового вектора  $k$  для  $x$ -направления в решетке, изображенной на рис. 20.13. Пунктирная линия показывает, как  $v_g$  меняется с  $k$  для свободной частицы.

свободного электрона (столь заметным на рис. 20.17). И то и другое отклонение возникает вследствие дифракции электронных волн на периодической решетке. Равенство групповой скорости нулю при  $k = \pm n\pi/a$ , т. е. на границах зоны Бриллюэна, получается из-за характера электронных волн, являющихся в этих случаях стоячими, а не бегущими волнами, поэтому представляемый ими электрон никуда не уходит.

Внешнее электрическое поле  $\mathcal{E}$  совершает над электроном за время  $\Delta t$  работу  $\Delta E = F\Delta x = e\mathcal{E}v_g\Delta t$ , так как электрон перемещается за этот интервал времени на расстояние  $\Delta x = v_g\Delta t$ . Выразим  $\Delta E$  следующим образом:  $\Delta E = (dE/dk)\Delta k = \hbar v_g\Delta k$ , где  $\Delta k$  есть изменение  $k$ , соответствующее рассматриваемому изменению энергии. Приравняв правые части этих формул для  $E$ , получим  $e\mathcal{E}v_g\Delta t = \hbar v_g\Delta k$ ,  $e\mathcal{E} = \hbar(\Delta k/\Delta t)$ , что в предельном случае  $\Delta t \rightarrow 0$  переходит в

$$e\mathcal{E} = \hbar(dk/dt). \quad (20.15)$$

Ускорение группы волн  $dv_g/dt$  есть  $dv_g/dt = (\partial v_g/\partial k) \times (dk/dt)$ . Из уравнения (20.13)  $\partial v_g/\partial k = (1/\hbar)(\partial^2 E/\partial k^2)$ ; а из уравнения (20.15)  $dk/dt = e\mathcal{E}/\hbar$ . Значит,

$$dv_g/dt = (e\mathcal{E}/\hbar^2)(\partial^2 E/\partial k^2). \quad (20.16)$$

При сравнении этого результата с формулой (20.11)  $e\mathcal{E} = m dv/dt$  видно, что два уравнения будут одинаковыми, если ввести *эффективную массу*

$$m^* = \hbar^2/(\partial^2 E/\partial k^2), \quad (20.17)$$

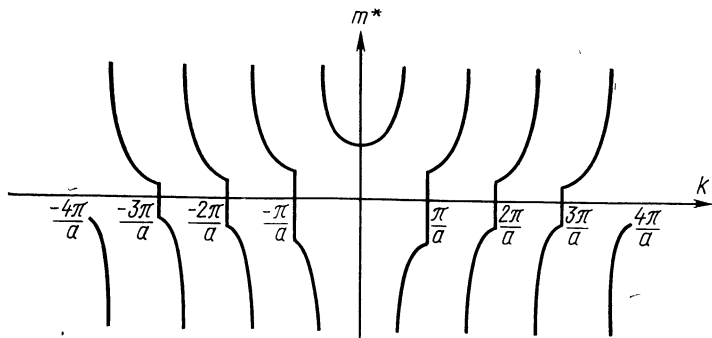
которая должна представлять массу электрона, находящегося в решетке. Другими словами, электрон в кристалле реагирует на внешнюю силу в точности так же, как это делал бы свободный электрон, если его масса равнялась бы  $m^*$ .

На рис. 20.23 показано, как эффективная масса  $m^*$  электрона, движущегося в направлении  $x$ , меняется в зависимости от  $k$ . Что же означает физически наличие у электрона эффективной массы, равной нулю или отрицательной эффективной массы? Чтобы ответить на этот вопрос, заметим, что условие  $m^* = 0$  выполняется как раз на границах зон Бриллюэна. Электрон с волновым вектором, отвечающим такой границе, имеет эффективную скорость, равную нулю, даже если он обладает значительной энергией. Когда электрон получает легкий толчок, если можно так выразиться, его энергия меняется незначительно, но, поскольку он после этого получает возможность двигаться по решетке, *изменение его импульса* оказывается очень большим по сравнению с имеющимся импульсом. Значит, электрон, находящийся вблизи границы зоны, реагирует на приложенную силу так, как если бы его масса была очень мала, а при точном выполнении условия  $k = \pm n\pi/a$ , действительно, как бы имея массу  $m^* = 0$ .

Когда электрон имеет волновой вектор, с которым он попадает в области вблизи наружной границы зоны Бриллюэна (где значения  $k$  высоки), эффективная масса становится отрицательной. В этом случае увеличение энергии электрона означает возрастание импульса, передаваемого ионам решетки. Иными словами, группа волн дифрагирует в большей степени, чем на границах зон, даже несмотря на не полное брэгговское отражение. Следовательно, электрон реагирует на приложенную силу *уменьшением* своего импульса, что превосходно выражается понятием отрицательной эффективной массы.

В рамках представления об энергетических полосах эффективная масса электрона положительна в нижней части энергетической полосы, где рост энергии сопровождается увеличением импульса, в то время как в верхней части полосы, где возрастание энергии связано с убыванием импульса, масса  $m^*$  отрицательна. Однако, кажется, что возникает па-

Рис. 20.23. Зависимость от волнового вектора  $k$  эффективной массы  $m^*$  электрона, движущегося в квадратной решетке.



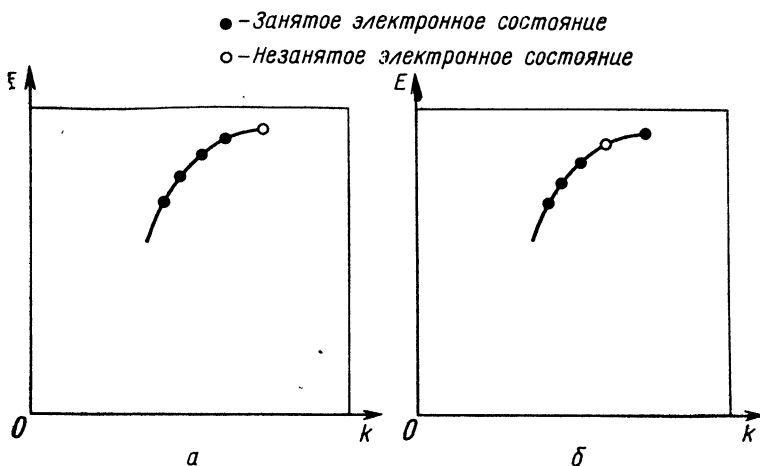


Рис. 20.24. До приложения поля (а). Сразу после приложения поля (б).

парадокс, поскольку в почти заполненной верхней полосе электроны самых высоких энергий имеют отрицательную эффективную массу, хотя твердые тела с полосами такого типа способны тем не менее проводить электрический ток. В таких кристаллах увеличение приложенного напряжения ведет к возрастанию, а не к убыванию тока. Парадокс разрешится, если мы вспомним, что носителями тока при этих условиях служат дырки (вакантные электронные состояния), а не электроны. Дырка ведет себя так, как если бы она имела заряд  $+e$ , противоположный по знаку заряду электрона. На рис. 20.24 приведен график зависимости  $E$  от  $k$  вблизи верхней части полосы, самое высшее состояние которой вакантно. Если прикладывается электрическое поле, то электрон с самой большой энергией может приобрести дополнительную энергию и занять вакансию, оставив за собой другую вакансию, более низкую по энергии. Приложение напряжения, таким образом, увеличивает волновой вектор электрона, но уменьшает его величину для дырки. Теперь электрон находится сверху своей энергетической полосы и, значит, на границе зоны Бриллюэна в  $k$ -пространстве. Он уже не может участвовать в переносе тока, поскольку находится в стационарном состоянии. Но дырка отошла далеко от границы и, следовательно, может стать носителем тока. Таким образом, в условиях, когда отрицательная эффективная масса электрона проявляется в том, что возрастание его энергии соответствует убыванию импульса, с дыркой происходит прямо противоположное, и ее поведение говорит о наличии у нее положительной эффективной массы. Этот общий вывод ясен из уравнения (20.15): изменение знака  $e$  меняет знак  $dk/dt$ . Если эффективную массу дырки обозначить через  $m_d^*$ , то

$$m_d^* = -m^* = -\hbar^2 / (\partial^2 E / \partial k^2). \quad (20.18)$$



Т а б л и ц а 20.1

Отношения  $m^*/m$  для некоторых металлов на поверхности Ферми

Металл	$m^*/m$	Металл	$m^*/m$
Литий Li	1,2	Никель Ni	28
Бериллий Be	1,6	Медь Cu	1,01
Натрий Na	1,2	Цинк Zn	0,85
Алюминий Al	0,97	Серебро Ag	0,99
Кобальт Co	14	Платина Pt	13

Следовательно, электропроводность твердого тела с почти заполненной полосой осуществляется благодаря движению дырок, которые ведут себя подобно положительным зарядам с положительными эффективными массами. В твердом теле с почти пустой полосой проводимость обеспечивается движением отрицательно заряженных электронов с положительными эффективными массами, так как в этом случае  $m_d^*$  отрицательна.

Наиболее важные результаты теории металлов, основанной на представлении о свободных электронах, обсуждавшейся в предыдущей главе, можно охватить более близкой к реальной ситуации теорией полос, заменив электронную массу  $m$  средней эффективной массой  $m^*$  на поверхности Ферми. Так, *энергия Ферми* для металла определяется выражением

$$u_F = (h^2/2m^*)(3N/8\pi V)^{2/3}, \quad (20.19)$$

где  $N/V$  — плотность валентных электронов. В табл. 20.1 перечислены отношения эффективной массы к обычной  $m^*/m$  для ряда металлов. Электронная теплоемкость по уравнению (19.44) обратно пропорциональна  $u_F$  и, значит, прямо пропорциональна  $m^*$ . В согласии с этим такие металлы, как кобальт, никель и платина, имеющие высокие отношения  $m^*/m$ , обладают большими электронными теплоемкостями.

### Задачи

1. В кристалл германия в небольшой пропорции введен индий. Является ли кристалл полупроводником  $n$ - или  $p$ -типа?
2. В кристалл германия в небольшой пропорции введена сурьма. Является ли кристалл полупроводником  $n$ - или  $p$ -типа?
3. Используя понятие энергетических полос, объясните следующие оптические свойства твердых тел:
  - а) Все металлы непрозрачны для света любых длин волн.
  - б) Полупроводники прозрачны для инфракрасного света, хотя непрозрачны для света видимого.
  - в) Большинство изоляторов прозрачно для видимого света.
4. Энергетическая щель в кремнии равна 1,1 эв, а в алмазе — 6 эв. Рассмотрите вопрос о прозрачности этих веществ для видимого света.

5. Найдите отношение кинетических энергий электронов, для первого из которых в двумерной квадратной решетке  $k_x = k_y = \pi/a$ , а для второго  $k_x = \pi/a$ ,  $k_y = 0$ .

6. Изобразите третью зону Бриллюэна для двумерной квадратной решетки, первые две зоны которой показаны на рис. 20.14.

7. В образце германия присутствует фосфор. Предположим, что один из его пяти валентных электронов вращается по боровской орбите вокруг каждого иона  $P^+$  в решетке германия.

а) Найдите радиус первой боровской орбиты электрона, если эффективная масса электрона  $0,17 m_e$ , а диэлектрическая постоянная германия 16.

б) Энергетическая щель между валентной полосой и полосой проводимости в германии составляет  $0,65 \text{ эВ}$ . Какова величина энергии ионизации упомянутого выше электрона по сравнению с этой энергией и с  $kT$  при комнатной температуре?

8. Повторите задачу 7 для образца кремния, содержащего мышьяк. Эффективная масса электрона в кремнии около  $0,31 m_e$ , диэлектрическая постоянная кремния равна 12, а энергетическая щель в кремнии имеет ширину  $1,1 \text{ эВ}$ .

9. При вычислении энергии Ферми для меди, выполненном в § 19.6, не принималось в расчет различие между  $m_e$  и  $m_e^*$  и все-таки полученное значение  $\mu_F$  оказалось приблизительно верным. Почему?

10. Эффективную массу  $m^*$  носителя тока в полупроводнике можно непосредственно определить с помощью эксперимента, использующего *циклотронный резонанс*, при котором носители (будь то электроны или дырки) движутся по спиральным орбитам вокруг направления, приложенного извне магнитного поля  $\mathbf{B}$ . Переменное электрическое поле прикладывается перпендикулярно  $\mathbf{B}$  и возникает резонансное поглощение энергии этого поля, когда его частота  $\nu$  оказывается равной частоте обращения носителя  $\nu_n$ .

а) Выведите уравнение, выражающее  $\nu_n$  через  $m^*$ ,  $e$  и  $B$ .

б) В конкретном эксперименте  $B = 0,1 \text{ вб/м}^2$ , а максимальное поглощение обнаружилось при  $\nu = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ . Найдите  $m^*$ .

в) Определите наибольший радиус орбиты носителя заряда в этом опыте при скорости носителя  $3 \cdot 10^4 \text{ м/сек}$ .

## АТОМНОЕ ЯДРО

До сих пор мы считали, что атомное ядро это всего лишь точечная масса, обладающая положительным зарядом. Основные свойства (за исключением массы) атомов, молекул и твердых тел определяются атомными электронами, а не атомными ядрами. Но и само ядро является далеко немаловажным элементом в величественной картине мира. Например, химические элементы существуют благодаря тому, что ядра могут обладать многократным электрическим зарядом, и объяснение этого свойства ядер составляет одну из основных задач ядерной физики. Источником энергии, который обеспечивает непрерывную эволюцию вселенной, являются почти наверняка ядерные реакции и ядерные превращения, и, конечно, достаточно общеизвестно использование ядерной энергии на земле.

### § 21.1. МАССЫ АТОМОВ

Почти вся масса атома сосредоточена в его ядре, а зная массы атомов, можно делать заключение о довольно большом количестве свойств ядер. Прибор, с помощью которого измеряют массы атомов, называется *масс-спектрометром*. На современных спектрометрах можно измерять массы атомов с погрешностью менее одной миллионной.

Существует большое число различных масс-спектрометров. Конструкция одного из наиболее простых спектрометров схематически показана на рис. 21.1. Вначале из исследуемого соединения или элемента создаются ионы. Если исследуемое вещество — газ, то ионы легко получить с помощью электрического разряда или электронной бомбардировки; если исследуемое вещество находится в твердом состоянии, то его можно нанести на нить, которую затем нагревают до высокой температуры, или на один из электродов, используемых для создания дугового разряда. Ионы, имеющие заряд  $+e$ , вылетают из ионного источника через щель и затем ускоряются электрическим полем. (Здесь для простоты мы рассматриваем только однозарядные ионы, присутствие же многозарядных ионов легко учесть.) Когда ионы попадают непосредственно в объем спектрометра, то они, как правило, движутся по нескольким различающимся направлениям с небольшим разбросом скоростей. Поэтому для коллимации ионного пучка при его прохождении через *селектор скоростей* используется пара щелей. Селектор скоростей пред-

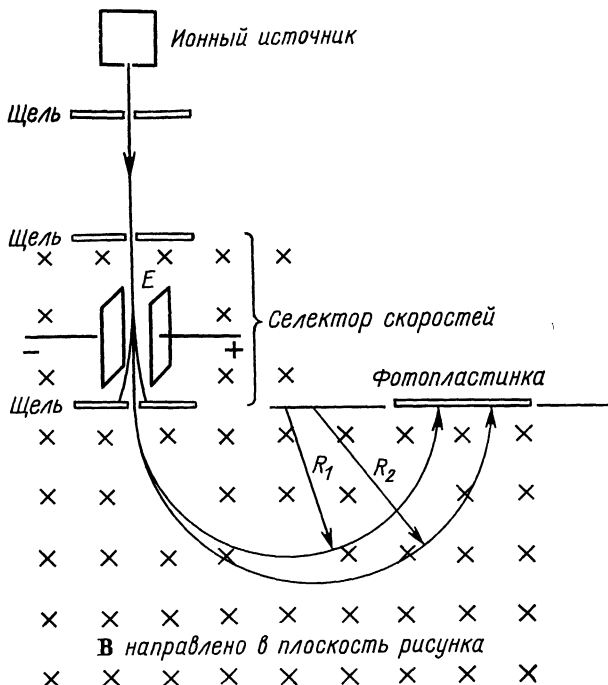


Рис. 21.1. Простейший масс-спектрометр.

ставляет собой комбинацию однородных электрического и магнитного полей, которые перпендикулярны друг другу и к направлению движения пучка. Электрическое поле действует на ионы с силой  $F_{эл} = eE$ , а магнитное поле — с силой  $F_M = Bev$ , направленной в противоположную сторону. Для того чтобы ионы могли пролететь через щель, расположенную в дальнем конце селектора скоростей, они не должны испытать отклонения при движении внутри селектора, т. е. для них должно выполняться соотношение  $F_{эл} = F_M$ ,  $v = E/B$ . Теперь уже все ионы в пучке движутся в одном направлении и имеют одинаковые скорости. Вылетая из селектора скоростей, они попадают в однородное магнитное поле, в котором движутся по круговым орбитам с радиусами  $R$ , которые можно определить, учитывая, что магнитная сила  $Bev$  является в данном случае центростремительной силой  $mv^2/R$ :  $Bev = mv^2/R$ . Так как величины  $v$  и  $e$  известны, то, измеряя величину  $B$ , мы определяем массу иона  $m$ . В ранних конструкциях спектрометров ионы попадали в фотопластинку и величина  $R$  определялась по положению их изображения, в последних же конструкциях спектрометров меняют величину  $B$  таким образом, чтобы пучок ионов попал в детектор с фиксированным положением, для которого величина  $R$  известна.

Атомные массы — это массы нейтральных атомов, а не массы ядер, лишенных внешних электронов. Поэтому в приводимых обычно числах

уже учтены массы орбитальных электронов и массы, эквивалентные их энергиям связей. Массы атомов обычно выражают в *атомных единицах массы* (*а. е. м.*), в которых масса наиболее распространенного типа атомов углерода равна по определению точно 12,000... *а. е. м.* Значение единицы массы с точностью до четвертого знака равно

$$1 \text{ а. е. м.} = 1,6604 \cdot 10^{-27} \text{ кг,}$$

а ее энергетический эквивалент составляет 931,48 *Мэв*.

В начале этого века, вскоре после создания методов измерения масс атомов, было обнаружено, что не все атомы одного элемента имеют одинаковую массу. Различные по массе типы атомов одного и того же элемента называются его *изотопами*. Другой широко распространенный термин — *нуклид* — означает определенный сорт ядер. Таким образом, каждый изотоп элемента — это нуклид.

Массы атомов, приведенные в табл. 10.1, относятся к *средним* атомным массам каждого элемента, именно они представляют основной интерес для химиков. В табл. 21.1 приведены массы атомов и указана относительная распространенность пяти стабильных изотопов цинка. Двадцать элементов (бериллий, фтор, натрий, алюминий и др.) не имеют изотопов, а состоят только из одного нуклида.

Т а б л и ц а 21.1

Свойства стабильных изотопов цинка,  $Z=30$

Массовое число изотопа	Атомная масса, <i>а. е. м.</i>	Относительная распространенность, %
64	63,92914	48,89
66	65,92605	27,81
67	66,92715	4,11
68	67,92486	18,56
70	69,92535	0,62

Оказалось, что даже водород имеет изотопы, хотя содержание двух более тяжелых изотопов в естественном водороде составляет около 0,015%. Атомные массы изотопов водорода равны 1,007825; 2,014102 и 3,01605 *а. е. м.*, тяжелые изотопы водорода называются *дейтерием* и *тритием* соответственно. (Ядра трития, которые иногда называют тритонами, нестабильны и, испытывая радиоактивный распад, превращаются в ядра изотопа гелия.) Ядро самого легкого изотопа водорода называется *протоном*, его масса равна  $m_p = 1,0072766 \text{ а. е. м.} = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ , с точностью до погрешности измерения эта масса равна массе атома минус масса электрона, который входит в состав атома. Протон, как и электрон, является элементарной частицей. (Понятие об элементарной частице более подробно рассмотрим в гл. 25.)

В таблицах ядерных свойств вместо массы атома изотопа обычно приводится *дефект массы*:

$$\text{Дефект массы} = M - A,$$

где  $M$  — масса атома, а  $A$  — массовое число изотопа (см. § 21.3). Дефект массы является положительной величиной для очень легких и очень тяжелых ядер и отрицательной для остальных. Например, дефект массы для  ${}_{40}^{64}\text{Zn}$  равен

$$\text{Дефект массы} = 63,92914 \text{ а. е. м.} - 64 \text{ а. е. м.} = -0,07086 \text{ а. е. м.}$$

## § 21.2. ЯДЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

При анализе масс нуклидов наблюдается интересная закономерность: значения их масс всегда выражаются почти целым числом масс атома водорода —  $1,007825 \text{ а. е. м.}$  Например, атом дейтерия примерно вдвое тяжелее атома водорода, а масса атома трития примерно втрое больше массы атома водорода. Массы изотопов цинка, приведенные в табл. 21.1, служат дальнейшим подтверждением высказанного утверждения: они с достаточной точностью в 64, 66, 67, 68 и 70 раз больше массы атома водорода. Поэтому напрашивается мысль о том, что все ядра состоят из протонов (ядер водорода), связанных как-то между собой. Однако при более внимательном рассмотрении оказывается, что это предположение несостоятельно, поскольку масса нуклида неизменно больше, чем  $Z$  масс атома водорода, при заряде ядра атома, равном  $Ze$ . Атомное число  $Z$  цинка равно 30, но массы всех его изотопов более чем вдвое превышают массу 30 водородных атомов.

Можно предположить также, что в ядре присутствуют электроны, которые нейтрализуют положительный заряд части протонов. При этом ядро гелия, масса которого в четыре раза больше массы протона, а заряд только  $+2e$ , состояло бы из четырех протонов и двух электронов. Это предположение подтверждается явлением, называемым  $\beta$ -распадом, заключающимся в том, что некоторые радиоактивные ядра спонтанно испускают электроны, появление которых легко объяснить, если считать, что электроны входят в состав ядра.

Однако, несмотря на внешнюю привлекательность гипотезы ядерных электронов, против нее имеется ряд серьезных аргументов.

1. *Размеры ядра.* Ядро имеет в поперечнике всего  $10^{-14} \text{ м.}$  Согласно принципу неопределенности, электрон, заключенный в такую небольшую область, должен иметь неопределенность в импульсе  $\Delta p \geq 1,1 \times 10^{-20} \text{ кгм/сек}$ , как это показано в § 4.7. При этом импульс электрона должен быть по крайней мере не меньше минимального значения  $\Delta p$ . Импульсу  $1,1 \cdot 10^{-20} \text{ кгм/сек}$  соответствует кинетическая энергия электрона  $21 \text{ Мэв}$ . (Эту же цифру можно получить, вычисляя положение самого низкого энергетического уровня электрона, заключенного в ящике ядерных размеров. Поскольку  $T \gg m_0c^2$ , этот расчет нужно проводить в релятивистском приближении.) Однако электроны, испускаемые при  $\beta$ -распаде, имеют энергию всего  $2 \text{ Мэв}$  или  $3 \text{ Мэв}$ , т. е. на порядок меньше энергий, которые они должны иметь внутри ядра, если бы они существовали в нем.

Можно показать, что принцип неопределенности, примененный к протонам, находящимся внутри ядра, дает совершенно другой резуль-

тат. Кинетическую энергию протона с импульсом  $1,1 \cdot 10^{-20}$  кгм/сек вычислим классически, так как  $T \ll m_0 c^2$ :  $T = p^2/2m = (1,1 \cdot 10^{-20} \text{ кгм/сек})^2 / 2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 3,6 \cdot 10^{-14} \text{ Дж} = 0,23 \text{ Мэв}$ . Наличие в ядре протонов с такими кинетическими энергиями вполне возможно.

2. *Спин ядра*. Протоны и электроны являются фермионами со спином  $1/2$ , т. е. их угловой момент равен  $1/2\hbar$ . Поэтому ядра с четным числом протонов и электронов должны иметь целый спин, а ядра с нечетным числом протонов и электронов должны иметь полуцелый спин. Однако это соотношение не выполняется. Рассмотрим, например, дейтрон, являющийся ядром изотопа водорода с атомным номером 1 и массовым числом 2. Согласно гипотезе ядерных электронов, это ядро должно было бы состоять из двух протонов и одного электрона. Тогда в зависимости от ориентации частиц спин ядра  ${}^2_1\text{H}$  должен был бы равняться  $3/2$ ,  $1/2$ ,  $-1/2$  или  $-3/2$ . Однако наблюдаемый спин дейтрона равен 1, что никак не согласуется с гипотезой ядерных электронов.

3. *Магнитный момент*. Магнитный момент протона составляет всего 0,15% от магнитного момента электрона, поэтому магнитные моменты ядер были бы сравнимы по величине с магнитным моментом электрона, если бы электроны входили в состав ядра. Однако наблюдаемые на опыте магнитные моменты ядер сравнимы по величине с магнитным моментом протона, а не электрона. Этот факт тоже трудно объяснить, если считать, что электроны входят в состав ядра.

4. *Электронно-ядерное взаимодействие*. На опыте установлено, что силы, действующие между частицами в ядре, обуславливают энергию связи около 8 Мэв на одну частицу. Поэтому трудно понять, почему электроны, если они входят в состав ядра, могут так сильно взаимодействовать с протонами в ядре, а орбитальные электроны атома могут взаимодействовать с ядром только электростатически. Иными словами, неясно, почему половина электронов в атоме может испытывать сильное взаимодействие, а другая половина — нет. Далее процесс рассеяния электронов на ядрах легко описать с учетом только электростатических сил, в то время как при рассеянии быстрых протонов на ядрах наблюдаются отклонения от чисто электростатического взаимодействия, которое можно объяснить только с привлечением специфических ядерных сил.

Хотя противоречивость гипотезы ядерных электронов была известна, казалось, что никакой серьезной альтернативы не существует. И задача о загадочной частице, которая наряду с протоном входит в состав ядра, оставалась нерешенной до 1932 г.

### § 21.3. НЕЙТРОН

Состав атомного ядра был окончательно установлен в 1932 г. Двумя годами раньше немецкие физики В. Боте и Г. Беккер обнаружили, что при бомбардировке бериллия  $\alpha$ -частицами, искусственно образцом полония, возникает излучение, которое легко проникает сквозь вещество. Боте и Беккер решили, что это излучение состоит не из заряженных частиц, и, естественно, предположили, что оно является  $\gamma$ -излучением.

( $\gamma$ -Кванты — это электромагнитные волны с крайне малой длиной волны.) Способность излучения проходить несколько сантиметров свинца без ослабления свидетельствовала о том, что это были  $\gamma$ -кванты с чрезвычайно короткой длиной волны. Излучением заинтересовались и другие физики, и для подробного изучения их свойств был поставлен ряд опытов. При проведении одного из таких опытов Ирэн Кюри и Ф. Жолио обнаружили, что при падении этого излучения на блок парафина (вещество, богатое водородом) из последнего выбиваются протоны. На первый взгляд это не казалось удивительным:  $\gamma$ -кванты могут передавать энергию электронам при комптоновских столкновениях, и нет причин, по которым  $\gamma$ -кванты с более короткой длиной волны не могли бы при аналогичных процессах передавать энергию протонам.

Кюри и Жолио установили, что протоны отдачи имеют энергию вплоть до 5,3 Мэв. Используя уравнение (3.15) для комптон-эффекта, можно вычислить минимальную энергию  $E = h\nu$ , которую должен иметь фотон, чтобы передать протону кинетическую энергию  $T$ . Согласно уравнению (3.15)

$$2m_0c^2(h\nu - h\nu') = 2(h\nu)(h\nu')(1 - \cos \varphi),$$

где  $\varphi$  — угол, на который рассеивается фотон. Максимальная передача энергии происходит при лобовом столкновении, когда  $\varphi = 180^\circ$ , при этом  $(1 - \cos \varphi) = 2$ .  $m_0$  — масса покоя протона, а  $T = h\nu - h\nu'$ . Следовательно,  $m_0c^2 T = 2E(E - T)$  и

$$E = [T + (T^2 + 2m_0c^2T)^{1/2}]/2. \quad (21.1)$$

Энергия покоя протона  $m_0$  равна 938 Мэв, а максимальная энергия протона отдачи, наблюдаемая на опыте, составляет 5,3 Мэв. Подставив эти величины в уравнение (21.1), получим, что минимальная начальная энергия фотона составляет 53 Мэв.

Результат казался странным потому, что ни одно ядерное излучение, известное в то время, не имело даже заметной доли такой большой энергии. Сомнения стали еще больше, когда посчитали, что в предполагаемой реакции  $\alpha$ -частицы с ядром бериллия, приводящей к образованию ядра углерода, дефект массы составляет 0,01144 а. е. м., что эквивалентно только 10,7 Мэв — всего одной пятой энергии, которую должен иметь фотон  $\gamma$ -излучения для того, чтобы он мог выбить из парафина протон с энергией 5,3 Мэв.

В 1932 г. сотрудник Резерфорда Джемс Чедвик предложил другую гипотезу, объясняющую появление загадочного излучения при бомбардировке бериллия  $\alpha$ -частицами. Он предположил, что излучение состоит из нейтральных *частиц* с массой, примерно равной массе протона. Электрическая нейтральность этих частиц, названных *нейтронами*, объясняет их способность легко проникать сквозь вещество, а их масса легко объясняет энергию отдачи протонов: при лобовом столкновении движущейся частицы с покоящейся частицей равной массы последней может быть передана вся кинетическая энергия движущейся частицы. Таким образом, максимальная энергия протона в 5,3 Мэв соответствует энергии нейтрона, равной тоже 5,3 Мэв, а не 53 Мэв энергии  $\gamma$ -излучения,



необходимой для создания такого же эффекта. В других опытах было показано, что излучение из бериллия может выбивать из соответствующих поглотителей такие легкие ядра, как гелий, углерод и азот, а измеренные значения энергий этих ядер хорошо согласовывались с нейтронной гипотезой. Действительно, Чедвик получил значение массы нейтрона  $m_n \approx m_p$  из анализа наблюдаемых на опыте энергий отдачи протонов и ядер азота. Никакие другие значения массы не давали хорошего согласия с экспериментальными результатами.

Прежде чем рассмотреть роль нейтрона в строении ядра, отметим, что вне ядра нейтрон является нестабильной частицей. Свободный нейтрон, испытывая радиоактивный распад, превращается в протон, электрон и антинейтрино. Согласно последним измерениям период полураспада свободного нейтрона составляет 10,8 мин.

Сразу же после открытия нейтрона он был признан частицей, входящей в состав атомного ядра. Его масса  $m_n = 1,0086654 \text{ а. е. м.} = 1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ , которая немного больше массы протона, его электрическая нейтральность и спин  $1/2$  полностью объясняли наблюдаемые свойства ядер, если считать, что ядра состояли только из протонов и нейтронов.

В настоящее время при описании ядер используются следующие термины и символы:  $Z$  (атомный номер) = число протонов,  $N$  (нейтронное число) = число нейтронов,  $A$  (массовое число) =  $Z + N$  = общее число нейтронов и протонов. Термин *нуклон* относится как к протону, так и к нейтрону, так что массовое число  $A$  — это число нуклонов в данном ядре. Изотопы обозначаются следующим образом  ${}^A_Z X$ , где  $X$  — химический символ элемента.

Например, изотоп мышьяка с массовым числом 75 будет записываться как  ${}^{75}_{33}\text{As}$ , так как атомный номер мышьяка 33. Аналогичным образом ядро обычного водорода — протон — обозначается как  ${}^1_1\text{H}$ . Здесь атомный номер и массовое число одинаковы, поскольку в ядре нет протонов.

Полагая, что ядра состоят из нейтронов и протонов, можно сразу объяснить существование изотопов: все изотопы одного элемента содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. Поскольку именно ядерный заряд определяет характерные свойства атома, все изотопы данного элемента имеют одинаковые химические свойства и различаются только по массе.

## § 21.4. СТАБИЛЬНЫЕ ЯДРА

Не все сочетания нейтронов и протонов образуют стабильные ядра. Как правило, в легких ядрах ( $A < 20$ ) содержится одинаковое число нейтронов и протонов, а в более тяжелых ядрах доля нейтронов становится все больше. Это видно из рис. 21.2, где отложена зависимость  $N$  от  $Z$  для стабильных ядер. Тенденция сравнения числа нейтронов  $N$  с числом протонов  $Z$  следует из существования ядерных уровней, происхождение и свойства которых мы рассмотрим в гл. 22. Нуклоны, имею-

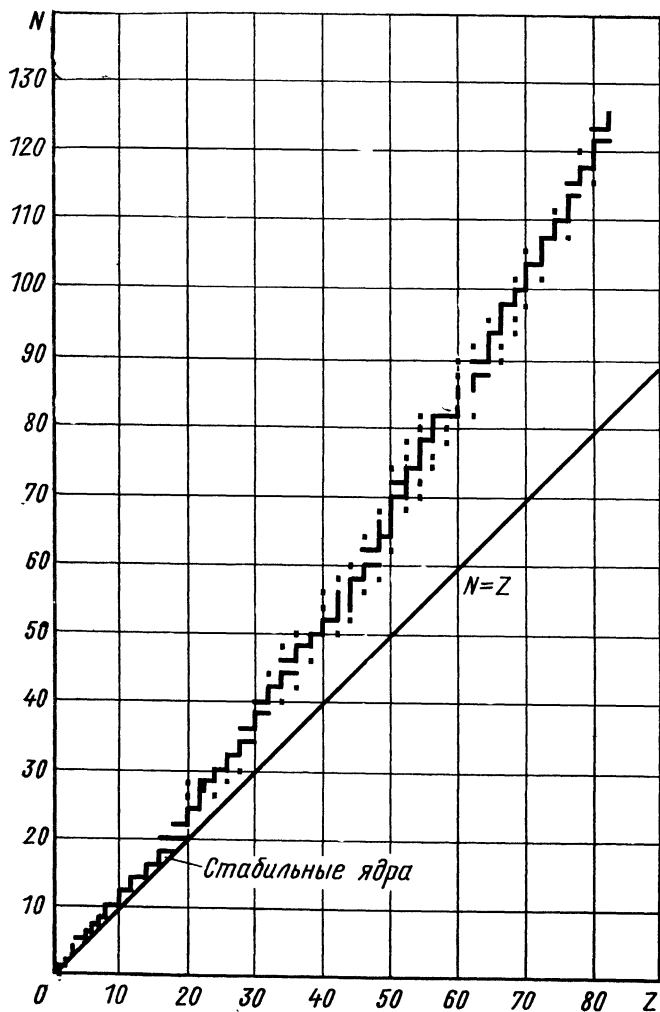


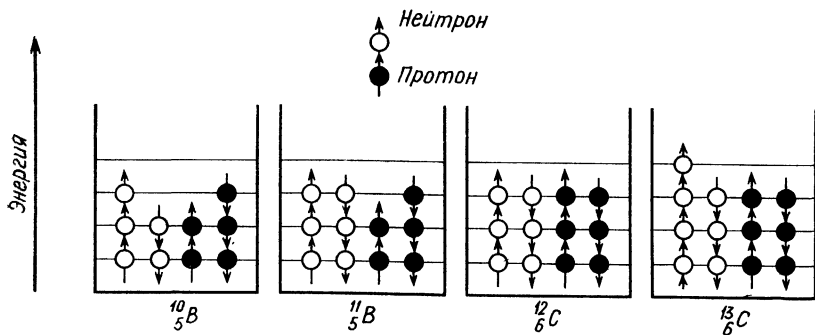
Рис. 21.2. Нейтрон-протонная диаграмма стабильных изотопов. Стабильных изотопов с  $Z = 43$  или  $61$ , с  $N = 19, 35, 39, 45, 61, 89, 115$  или  $126$  или с  $A = Z + N = 5$  или  $8$  не существует. Все изотопы с  $Z > 83$ ,  $N > 126$  и  $A > 209$  нестабильны.

щие спин  $1/2$ , подчиняются правилу Паули, в результате чего на каждом энергетическом уровне может находиться только два протона с противоположным направлением спинов и два нейтрона с таким же направлением спинов. В ядре, как и в атоме, энергетические уровни заполняются в последовательности, обеспечивающей образование форм с минимальной энергией и, следовательно, с максимальной устойчивостью. Например, ядро с тремя нейтронами и одним протоном сверх заполненных внутренних уровней будет характеризоваться большей энергией, чем ядро с двумя нейтронами и двумя протонами тоже сверх заполненных уровней, поскольку в первом случае один нейтрон должен перейти на более высокий уровень, а в последнем все четыре нуклона занимают самый нижний возможный уровень. На рис. 21.3 показано, почему согласно этим условиям отсутствует стабильный изотоп  ${}^{12}_5\text{B}$  и в то же время существует  ${}^{12}_6\text{C}$ .

Однако это лишь одна сторона вопроса. Протоны — положительно заряженные частицы и поэтому они испытывают взаимное электростатическое отталкивание. В ядрах с числом протонов  $> 10$  это отталкивание становится настолько большим, что для обеспечения стабильности ядра необходим избыток нейтронов, которые испытывают только притяжение. Поэтому по мере роста  $Z$  кривая на рис. 21.2 все больше отклоняется от линии  $N = Z$ . Даже в легких ядрах  $N$  может быть больше  $Z$ , но ни в коем случае не меньше. Ядро  ${}^{11}_5\text{B}$ , например, стабильно, а  ${}^{11}_6\text{C}$  уже нестабильно.

Ядерные силы — короткодействующие, поэтому нуклоны сильно взаимодействуют только с ближайшими соседями. Этот эффект называется *насыщением* ядерных сил. Поскольку кулоновское отталкивание протонов существенно по всему объему ядра, дальше определенного предела нейтроны уже не в состоянии помешать развалу больших ядер. Таким пределом является изотоп висмута  ${}^{209}_{83}\text{Bi}$  — самый тяжелый стабильный нуклид. Все ядра с  $Z > 83$  и  $A > 209$  спонтанно превращаются в более легкие ядра путем испускания одной или большего числа

Рис. 21.3. Упрощенные схемы энергетических уровней стабильных изотопов бора и углерода. Согласно принципу Паули на каждом из уровней не могут находиться два нейтрона (или два протона) с одинаковым направлением спина.



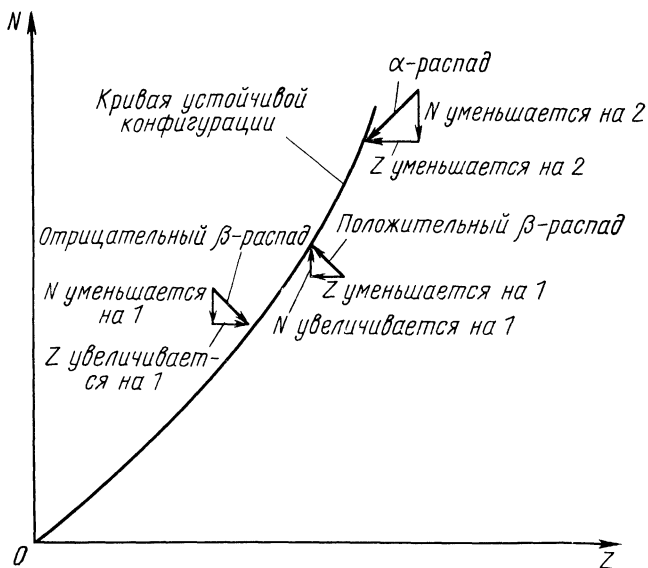


Рис. 21.4. В результате  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов нестабильные ядра достигают устойчивых конфигураций.

$\alpha$ -частиц, которые представляют собой ядра  ${}^4_2\text{He}$ . Так как  $\alpha$ -частица состоит из двух протонов и двух нейтронов, то при  $\alpha$ -распаде как  $Z$ , так и  $N$  исходного ядра уменьшаются на две единицы. Если образующееся дочернее ядро имеет слишком низкое или слишком высокое значение отношения числа нейтронов к числу протонов, чем это требуется по условиям стабильности, то ядро может испытать  $\beta$ -распад до образования более устойчивой конфигурации. При отрицательном  $\beta$ -распаде нейтрон превращается в протон и электрон  $n \rightarrow p + e^-$ . Электрон, вылетающий при этом из ядра, называется « $\beta$ -частицей». При положительном  $\beta$ -распаде протон превращается в нейтрон и позитрон  $p \rightarrow n + e^+$ . Таким образом, при положительном  $\beta$ -распаде доля нейтронов в ядре увеличивается, а при отрицательном уменьшается. На рис. 21.4 показано, как  $\alpha$ - и  $\beta$ -распады способствуют достижению стабильности. Более подробно радиоактивность рассматривается в гл. 23.

### § 21.5. РАЗМЕРЫ ЯДЕР

В опытах Резерфорда по рассеянию было впервые установлено, что ядра имеют конечные размеры. В этих опытах, как это мы узнали в гл. 5, падающие  $\alpha$ -частицы отклонялись ядрами мишени в соответствии с законом Кулона, если расстояние между ними было  $> 10^{-14}$  см. При меньших расстояниях рассеяние уже нельзя было описать с помощью закона Кулона, поскольку ядра уже нельзя было рассматривать как точечные заряды по отношению к  $\alpha$ -частицам.

Со времен Резерфорда было выполнено большое количество разнообразных опытов по определению размеров ядер, однако до сих пор наиболее предпочтительным остается метод рассеяния частиц. Для этой цели идеальными являются нейтроны и электроны, поскольку нейтроны испытывают только специфическое ядерное взаимодействие, а электроны только электростатическое взаимодействие с ядрами. Поэтому при рассеянии электронов мы получаем информацию о распределении заряда в ядре, а по рассеянию нейтронов судим о распределении ядерной материи. В обоих случаях дебройлевская длина волны частицы должна быть меньше радиуса изучаемого ядра. Импульс частицы с длиной волны  $\lambda \sim 10^{-14}$  м равен

$$p = h/\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек} / 10^{-14} \text{ м} = 6,63 \cdot 10^{-20} \text{ кгм/сек}.$$

Для электрона при  $E \gg m_0 c^2$  кинетическая энергия равна

$$T = pc = 6,63 \cdot 10^{-20} \text{ кгм/сек} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ м/сек} = 1,99 \cdot 10^{-11} \text{ Дж} = 124 \text{ Мэв}.$$

Так как для нейтрона с тем же импульсом значение  $m_0 c^2$  (939 Мэв) сравнимо с полной энергией, то

$$T = E - m_0 c^2 = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} - m_0 c^2.$$

Здесь  $m_0^2 c^4 = (939 \text{ Мэв})^2 = 88,17 \cdot 10^4 \text{ Мэв}^2$ ,  $p^2 c^2 = (124 \text{ Мэв})^2 = 1,54 \cdot 10^4 \text{ Мэв}^2$ , откуда  $T = \sqrt{(88,17 + 1,54) \cdot 10^4 \text{ Мэв}^2} - 939 \text{ Мэв} = 947 \text{ Мэв} - 939 \text{ Мэв} = 8 \text{ Мэв}$ .

Таким образом, электроны с энергией  $> 124 \text{ Мэв}$  и нейтроны с энергией  $> 8 \text{ Мэв}$  вполне пригодны для исследования размеров ядер.

В действительных экспериментах по изучению размеров ядер были использованы электроны с энергией от нескольких сот Мэв до 1 Гэв (1 Гэв = 1000 Мэв =  $10^9$  эв) и нейтроны с энергией 20 Мэв и выше. Каждый раз оказывалось, что объем ядра прямо пропорционален числу нуклонов в ядре, равному массовому числу  $A$ . Если радиус ядра  $R$ , то его объем  $\frac{4}{3}\pi R^3$ , поэтому величина  $R^3$  пропорциональна  $A$ . Это соотношение обычно записывается в следующем виде:

$$R = R_0 A^{1/3}. \quad (21.2)$$

Величина  $R_0$  равна  $R_0 \approx 1,3 \cdot 10^{-15}$  м. Неопределенность в  $R_0$  не экспериментальная погрешность, а результат различия экспериментов: электроны и нейтроны по-разному взаимодействуют с ядрами. Обычно значение  $R_0$  несколько меньше, когда оно определяется из экспериментов по рассеянию электронов. Это говорит о том, что ядерная материя и ядерный заряд характеризуются различными распределениями в ядре.

В начале книги мы узнали, что для выражения расстояний подходящей единицей длины в масштабах атома является ангстрем (1 Å =  $10^{-10}$  м). Например, радиус атома водорода равен 0,53 Å, атомы С и О в молекуле СО находятся на расстоянии 1,13 Å, а ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в кристалле NaCl расположены на расстоянии 2,81 Å. Ядра на-

столько малы, что для них подходящей единицей длины является *ферми* ( $f$ ), составляющий  $10^{-5}$  Å. 1 *ферми* =  $1f = 10^{-15}$  м. Таким образом, можно написать, что радиус ядра равен

$$R \approx 1,3A^{1/3}f. \quad (21.3)$$

По этой формуле находим, что радиус ядра  $^{12}_6\text{C}$  составляет  $R \approx \approx 1,3 \cdot (12)^{1/3}f \approx 3,0f$ . Аналогичным образом радиус ядра  $^{107}_{47}\text{Ag}$  равен  $6,2f$ , а радиус ядра  $^{238}_{92}\text{U}$  составляет  $8,1f$ .

Теперь, зная размеры ядер и их массы, вычислим плотность ядерной материи. Для  $^{12}_6\text{C}$ , масса которого равна  $12$  а.е.м., получим следующее значение ядерной плотности (массами и энергиями связей шести электронов здесь можно пренебречь):

$$\rho = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{12,0 \text{ а. е. м.} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг/а. е. м.}}{\frac{4}{3}\pi \times (3,0 \cdot 10^{-15} \text{ м})^3} = 2 \cdot 10^{17} \text{ кг/м}^3.$$

Эта величина почти одинакова для всех ядер. Некоторые звезды, называемые «белыми карликами», о которых упоминалось в гл. 3, состоят из атомов, электронные оболочки которых сжались под действием громадных давлений, плотность этих звезд приближается к плотности чистой ядерной материи.

Мы предположили, что ядра имеют сферическую форму. Как же определить форму ядер? Если распределение заряда в ядре не сферически симметрично, ядро будет иметь электрический квадрупольный момент. Ядерный квадрупольный момент будет взаимодействовать с орбитальными электронами атома. Возникающий при этом сдвиг энергии атомных уровней приведет к сверхтонкому расщеплению спектральных линий. Однако необходимо иметь в виду, что еще одной причиной появления сверхтонкой структуры является магнитный момент ядра. Когда этот фактор был учтен, обнаружилось, что в ядрах со спином, большим или равным 1, действительно наблюдается отклонение от сферической формы. Такие ядра могут быть сжатыми или вытянутыми эллипсоидами вращения, при этом разница между их большой и малой осями никогда не превышает 20% и, как правило, существенно меньше. Практически почти во всех случаях ядра можно считать сферическими, однако в следующей главе мы увидим, что отклонения от сферичности, несмотря на их малость, дают ценную информацию о строении ядра.

## § 21.6. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Масса стабильного атома всегда меньше суммарной массы составляющих его частиц. Например, масса атома дейтерия  $^2_1\text{H}$   $2,014102$  а.е.м., сумма же масс атома водорода ( $^1_1\text{H}$ ) и нейтрона равна

$$m_{\text{H}} + m_n = 1,007825 \text{ а. е. м.} + 1,008665 \text{ а. е. м.} = 2,016490 \text{ а. е. м.},$$

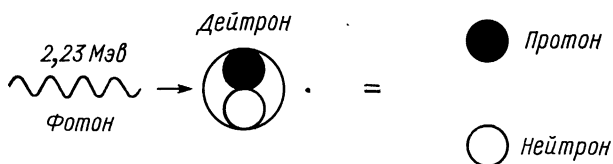
т. е. на  $0,002388$  а. е. м. больше. Так как ядро дейтерия (*дейтрон*) состоит из протона и нейтрона, то  ${}^1_1\text{H}$  и  ${}^2_1\text{H}$  имеют по одному орбитальному электрону, поэтому ясно, что *дефект массы*, равный  $0,002388$  а. е. м., идет на связь нейтрона в дейтроне. Масса в  $0,002388$  а. е. м. соответствует  $0,002388$  а. е. м.  $\times 931$  Мэв/а. е. м. =  $2,23$  Мэв. При образовании дейтрона из свободного нейтрона и протона выделяется  $2,23$  Мэв энергии, а чтобы расщепить дейтрон на нейтрон и протон, ему нужно сообщить  $2,23$  Мэв энергии. Этот вывод был подтвержден в опытах по фоторасщеплению дейтрона, где было показано, что для разрушения дейтрона фотон  $\gamma$ -излучения должен иметь энергию не менее  $2,23$  Мэв (рис. 21.5).

Энергия, равная дефекту массы ядра, называется *энергией связи*, она характеризует стабильность ядра. Энергии связей обусловлены действием сил, удерживающих нуклоны в ядре, так же как в атомах энергии ионизации, необходимые для удаления электронов из атомов, обусловлены действием электростатических сил. Энергия связи меняется от  $2,23$  Мэв для дейтрона (самого легкого составного ядра) до  $1640$  Мэв для  ${}^{209}_{83}\text{Bi}$  (самого тяжелого стабильного ядра).

Наибольший интерес представляет энергия связи, приходящаяся на один нуклон и получающаяся при делении энергии связи на число нуклонов в ядре. На рис. 21.6 приведена зависимость энергии связи на один нуклон от массового числа  $A$ . Сначала кривая резко поднимается вверх, затем идет более плавный рост и при значении  $A = 56$ , соответствующем ядру железа  ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ , кривая достигает максимума, соответствующего  $8,79$  Мэв, затем идет плавный спад до значения, равного  $\sim 7,6$  Мэв в области самых больших массовых чисел. Видно, что ядра со средними массами наиболее стабильны, так как отделение от них каждого нуклона требует наибольшего количества энергии. Отсюда следует, что расщепление тяжелых ядер на более легкие или образование более тяжелых ядер из легких должно сопровождаться выделением энергии. Первый процесс известен под названием *деление ядер*, а второй — *синтез ядер*; оба они идут при соответствующих условиях и сопровождаются, как и было предсказано, выделением энергии.

Энергия связи ядер поразительно велика. Чтобы оценить ее масштаб, нужно перевести значения, выраженные в Мэв/нуклон в более привычные единицы, например ккал/кг. Так как  $1$  эв =  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Дж, а  $1$  Дж =  $2,39 \cdot 10^{-4}$  ккал, то  $1$  Мэв =  $3,83 \cdot 10^{-17}$  ккал. Одна атомная еди-

Рис. 21.5. Энергия связи дейтрона равна  $2,23$  Мэв. Это подтверждается тем фактом, что  $\gamma$ -квант с минимальной энергией  $2,23$  Мэв может расщепить дейтрон на свободный протон и нейтрон.



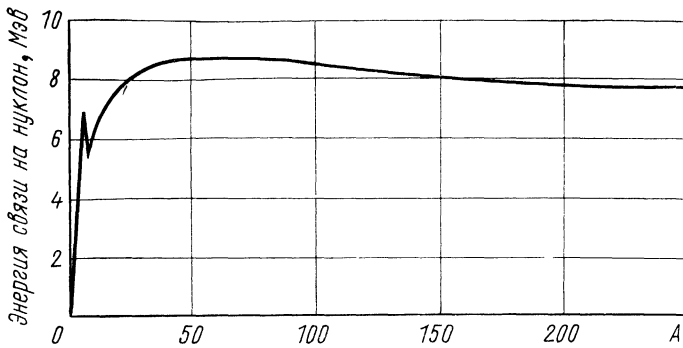


Рис. 21.6. Зависимость энергии связи на один нуклон от массового числа. Пик при  $A = 4$  соответствует ядру  ${}^4_2\text{He}$ .

ница массы равна  $1,66 \cdot 10^{-27}$  кг, а каждый нуклон в ядре имеет массу, очень близкую к 1 а. е. м., откуда

$$1 \text{ Мэв/нуклон} = 3,83 \cdot 10^{-17} \text{ ккал/} 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 2,31 \cdot 10^{10} \text{ ккал/кг.}$$

Типичная энергия связи 8 Мэв/нуклон равна, таким образом,  $1,85 \cdot 10^{11}$  ккал/кг. Для сравнения напомним, что теплота парообразования для воды составляет всего 540 ккал/кг и даже теплотворная способность бензина, равная  $1,13 \cdot 10^4$  ккал/кг, в 10 миллионов раз меньше.

### Задачи

1. Пучок однозарядных ионов  ${}^6_3\text{Li}$  с энергией 400 эв влетает в однородное магнитное поле с плотностью потока 0,08 вб/м<sup>2</sup>. Ионы движутся перпендикулярно направлению поля по окружности. Найдите ее радиус. (Атомная масса  ${}^6_3\text{Li}$  6,01513 а. е. м.).
2. Пучок однозарядных ионов бора с энергией 1000 эв влетает в однородное магнитное поле с плотностью потока 0,2 вб/м<sup>2</sup>. Ионы движутся перпендикулярно направлению поля. Найдите радиусы окружностей, по которым изотопы  ${}^{10}_5\text{B}$  (10,013 а. е. м.) и  ${}^{11}_5\text{B}$  (11,009 а. е. м.) движутся в магнитном поле.
3. Природный бор представляет собой смесь изотопов  ${}^{10}_5\text{B}$  и  ${}^{11}_5\text{B}$  с атомным весом 10,82 а. е. м. Какова доля каждого из изотопов в природном боре?
4. Покажите, что ядерная плотность  ${}^1_1\text{H}$  в  $10^{14}$  раз больше, чем его атомная плотность. (В качестве радиуса атома нужно взять радиус первой боровской орбиты).
5. Энергия связи  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$  равна 298 Мэв. Найдите его массу в а. е. м.
6. Масса  ${}^{20}_{10}\text{Ne}$  равна 19,9924 а. е. м. Найдите его энергию связи в Мэв.
7. Найдите среднюю энергию связи на один нуклон в  ${}^{16}_8\text{O}$  (примите массу нейтрального атома равной 15,9949 а. е. м.).
8. Сколько энергии нужно для удаления протона из  ${}^{16}_8\text{O}$ ? (Масса нейтрального атома  ${}^{15}_7\text{N}$  равна 15,0001 а. е. м., а масса нейтрального атома  ${}^{15}_8\text{O}$  равна 15,0030 а. е. м.).
9. Сколько энергии нужно, чтобы удалить один нейтрон из  ${}^{16}_8\text{O}$ .
10. Сравните, какой минимальной энергией должен обладать фотон  $\gamma$ -излучения для того, чтобы он мог: 1) расщепить  $\alpha$ -частицу на тритон и протон; 2) расщепить  $\alpha$ -частицу на ядро  ${}^3_2\text{He}$  и нейтрон. (Атомные массы  ${}^3_1\text{H}$  и  ${}^3_2\text{He}$  равны соответственно 3,01605 и 3,01603 а. е. м.).



## ЯДЕРНЫЕ СИЛЫ И МОДЕЛИ ЯДРА

Специфические короткодействующие силы, которые прочно связывают нуклоны в ядре, обеспечивают самое сильное взаимодействие из известных в настоящее время. К сожалению, до сих пор природа ядерных сил не понята так хорошо, как природа электрических сил, и поэтому теория строения ядра еще весьма несовершенна по сравнению с теорией строения атома. Однако в последние годы был достигнут существенный прогресс в объяснении свойств и поведения ядер с помощью подробных моделей. В этой главе мы рассмотрим некоторые заложенные в них идеи.

### § 22.1. ДЕЙТРОН

Самым простым ядром, содержащим более одного нуклона, является *дейтрон*, состоящий из протона и нейтрона. Энергия связи дейтрона равна  $2,23$  Мэв. Это значение можно получить, вычисляя разницу масс дейтрона  $m_{\text{дейтрон}}$  и  $m_p + m_n$ , а также из опытов по фоторасщеплению дейтрона, согласно которым расщепить дейтрон на составляющие его нуклоны можно только с помощью  $\gamma$ -квантов с энергией  $h\nu \geq 2,23$  Мэв. В гл. 9 с помощью квантовой механики мы рассмотрели другую систему из двух тел — атом водорода, а в случае атома водорода хорошо известна природа сил, действующих между протоном и электроном. Если известен закон действия сил, можно найти функцию потенциальной энергии  $V$ , соответствующую этому закону, и подставить ее в уравнение Шредингера. Но из-за того, что наше представление о природе ядерных сил менее полно, чем о природе кулоновских сил, мы не можем также подробно описать дейтрон с количественной стороны, как атом водорода.

Действительная потенциальная энергия  $V$  дейтрона, т. е. потенциальная энергия одного нуклона относительно другого, зависит в большей или меньшей степени от расстояния  $r$  между центрами нейтрона и протона. Эта зависимость показана на рис. 22.1 сплошной линией. (Отгаливающая «сердцевина» с радиусом около  $0,4 \cdot 10^{-15}$  м характеризует невозможность нуклонов находиться друг относительно друга ближе некоторого расстояния.) Аппроксимируем  $V(r)$  прямоугольной потенциальной ямой, как это показано на рисунке пунктирной линией. Согласно этому мы приближенно считаем, что ядерные силы между про-

тоном и нейтроном равны 0, если расстояние между ними больше, чем  $r_0$ , и равны постоянной величине при меньшем расстоянии, при этом и потенциальная энергия постоянна и равна  $-V_0$ . Таким образом,  $V_0$  и  $r_0$  характеризуют соответственно силу и область взаимодействия, обусловливающего существование дейтрона, а потенциал в виде прямоугольной ямы символизирует короткодействующий характер взаимодействия.

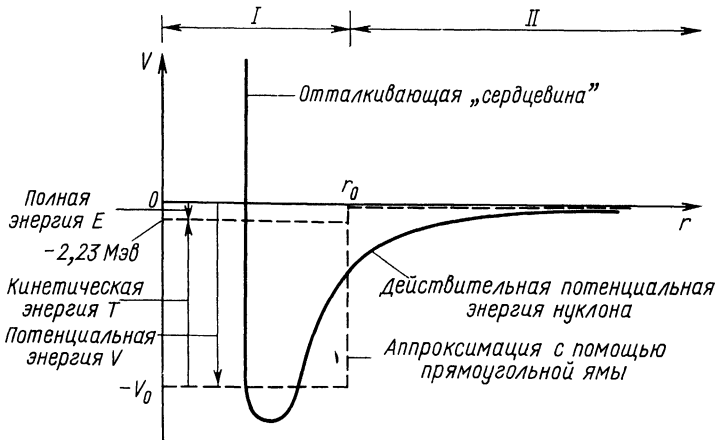
При потенциале в виде прямоугольной ямы  $V$  зависит только от  $r$ , поэтому, как и в случае потенциалов, зависящих от центральных сил, задачу легче решать в сферической системе координат (см. рис. 9.1). В сферической системе координат уравнение Шредингера для частицы с массой  $m$  имеет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0, \quad (22.1)$$

здесь  $\hbar = h/2\pi$ .

Предположим, что рассматриваемой частицей является нейтрон и он движется в силовом поле протона. (Если рассматривать протон, то результат получится тот же.) Из рис. 22.1 видно, что полная энергия нейтрона  $E$  отрицательна и равна энергии связи дейтрона. При рассмотрении атома водорода, где одна частица была намного тяжелее другой, необходимо было учитывать эффекты, связанные с движением ядра, что мы и делали в гл. 9, заменяя массу электрона  $m_0$  его приведенной массой. При этом задача о движении протона и электрона вокруг общего центра масс заменялась задачей о движении одной частицы с массой  $m'$  вокруг фиксированной точки. Еще более удобно использовать этот

Рис. 22.1. Действительная потенциальная энергия протона или нейтрона в дейтроне и аппроксимация этой потенциальной энергии прямоугольной ямой в зависимости от расстояния между протоном и нейтроном.



прием здесь, поскольку протон и нейтрон имеют почти одинаковые массы. Согласно уравнению (6.30) приведенная масса протон — нейтрон равна

$$m' = m_n m_p / (m_n + m_p). \quad (22.2)$$

В уравнении (22.1) заменим массу  $m$  на массу  $m'$ . Теперь предположим, что решение уравнения (22.1) можно представить в виде произведения радиальной и угловых функций

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (22.3)$$

Как и раньше, функция  $R(r)$  характеризует изменение волновой функции  $\psi$  вдоль радиуса-вектора ядра при неизменных  $\theta$  и  $\varphi$ ; функция  $\Theta(\theta)$  описывает изменение  $\psi$  в зависимости от изменения зенитного угла  $\theta$  в плоскости, проходящей через центр сферы ( $r = 0$ ), при постоянных  $r$  и  $\varphi$ , а функция  $\Phi(\varphi)$  описывает зависимость от азимутального угла  $\varphi$  в плоскости, проходящей через центр сферы  $r = 0$ , при постоянных  $r$  и  $\theta$ .

В прямоугольной потенциальной яме может происходить угловое движение, но в данный момент нас интересует радиальное движение, т. е. колебания нейтрона и протона относительно центра масс. Если угловое движение отсутствует, то  $\Theta$  и  $\Phi$  постоянны и их производные равны нулю. Тогда уравнение (22.1) принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m'}{\hbar^2} (E - V)R = 0. \quad (22.4)$$

Его можно упростить, если ввести новую функцию

$$u(r) = rR(r). \quad (22.5)$$

Подставив новую функцию в волновое уравнение, получим

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2m'}{\hbar^2} (E - V)u = 0. \quad (22.6)$$

Поскольку существуют два различных значения  $V$  ( $V = -V_0$  внутри ямы и  $V = 0$  вне ее), уравнение (22.6) будет иметь два различных решения ( $u_I$  для  $r \leq r_0$  и  $u_{II}$  для  $r \geq r_0$ ). Внутри ямы волновое уравнение имеет вид

$$\frac{d^2 u_I}{dr^2} + \frac{2m'}{\hbar^2} (E + V_0)u_I = 0. \text{ Если обозначить}$$

$$a^2 = \frac{2m'}{\hbar^2} (E + V_0), \quad (22.7)$$

уравнение примет простой вид

$$\frac{d^2 u_I}{dr^2} + a^2 u_I = 0. \quad (22.8)$$

(Из рис. 22.1 видно, что  $|V_0| > E$ , поэтому величины  $E + V_0$ , а следовательно, и  $a^2$  будут положительны.) Уравнение (22.8) имеет такой же вид, как и волновое уравнение для частицы в ящике, рассмотренное в гл. 8.1, его решением является функция

$$u_I = A \cos ar + B \sin ar. \quad (22.9)$$

Вспомним, что радиальная часть  $R$  волновой функции равна  $R = u/r$ , поэтому  $R$  не может иметь бесконечно большое значение при  $r = 0$ , и  $A$  следует положить равным 0. Тогда  $u_I$  внутри ямы будет иметь вид

$$u_I = B \sin ar. \quad (22.10)$$

Вне ямы  $V = 0$  и

$$d^2u_{II}/dr^2 + (2m'/\hbar^2)Eu_{II} = 0. \quad (22.11)$$

Полная энергия нейтрона  $E$  — отрицательная величина, поскольку он связан с протоном. Поэтому

$$b^2 = (2m'/\hbar^2)(-E) \quad (22.12)$$

положительная величина, и мы можем записать

$$d^2u_{II}/dr^2 - b^2u_{II} = 0. \quad (22.13)$$

Функция, являющаяся решением уравнения (22.13), имеет вид

$$u_{II} = C \exp(-br) + D \exp br. \quad (22.14)$$

Поскольку при  $r \rightarrow \infty$   $u$  должна стремиться к нулю, положим  $D$  равным нулю. Таким образом, вне ямы

$$u_{II} = C \exp(-br). \quad (22.15)$$

## § 22.2. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ДЕЙТРОНА

Теперь, получив выражение для  $u$  (а следовательно, и для  $\psi$ ) как внутри ямы, так и вне ее, остается только приравнять эти выражения и их первые производные на границе ямы, поскольку необходимо, чтобы  $u$  и  $du/dr$  были непрерывны во всей области, где они определены. При  $r = r_0$  имеем  $u_I = u_{II}$ ;

$$B \sin ar_0 = C \exp(-br_0) \quad (22.16)$$

и

$$du_I/dr = du_{II}/dr. \quad (22.17)$$

Разделим почленно уравнение (22.16) на уравнение (22.17) и, сократив коэффициенты  $B$  и  $C$ , получим трансцендентное уравнение

$$\operatorname{tg} ar_0 = -a/b. \quad (22.18)$$

Уравнение (22.18) нельзя решить аналитически, но его решение может быть получено графически или численно с любой нужной степенью точности. Заметим, что

$$a/b = \sqrt{2m'(E + V_0)/\hbar} / \sqrt{2m'(-E)/\hbar} = \sqrt{(E + V_0)/(-E)}, \quad (22.19)$$

где  $-E$  — энергия связи дейтрона, а  $V_0$  — глубина потенциальной ямы. Так как  $|V_0| > |E|$ , то, чтобы решить уравнение в первом грубом приближении, предположим, что  $a/b$  настолько велико, что  $\operatorname{tg} ar_0 \approx \infty$ . Поскольку  $\operatorname{tg} \theta$  становится бесконечным при  $\theta = \pi/2, \pi, 3/2\pi, \dots, n\pi/2$ , в этом

приближении для основного состояния дейтрона  $ar_0 \approx \pi/2$ . (В действительности это единственное связанное состояние дейтрона.) Откуда

$$\frac{\sqrt{2m'(E+V_0)}}{\hbar} r_0 \approx \frac{\sqrt{2m'V_0}}{\hbar} r_0 \approx \frac{\pi}{2}.$$

Так как мы предположили, что  $E$  пренебрежимо мало по сравнению с  $V_0$ , то для  $V_0$  получим

$$V_0 \approx \pi^2 \hbar^2 / 8m' r_0^2. \quad (22.20)$$

Сделанное выше приближение соответствует предположению, что функция  $u_I$ , определенная внутри ямы, достигает максимума (соответствующего  $ar = 90^\circ$ ) на границе ямы. В действительности функция  $u_I$  должна достичь максимума несколько раньше, чтобы на границе можно было обеспечить гладкое сопряжение с функцией  $u_{II}$ , определенной вне ямы, как это показано на рис. 22.2. При более тщательных вычислениях получаем, что  $ar = 116^\circ$  при  $r = r_0$ . Разница между этими двумя результатами объясняется тем, что при выводе уравнения (22.20) мы пренебрегли энергией связи  $-E$  по сравнению с  $V_0$ ; если же учесть  $-E$ , то можно получить более точное приближение

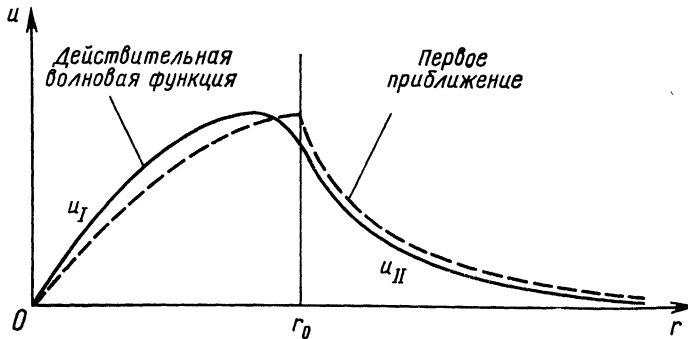
$$V \approx (\pi^2 \hbar^2 / 8m' r_0^2) + (2\hbar/r_0) \sqrt{E/2m'}. \quad (22.21)$$

В данный момент нас интересует, насколько это соотношение отвечает действительности, т. е. получится ли разумная величина  $V_0$  при приемлемых значениях  $r_0$ . (В нашей простой модели величины  $r_0$  и  $V_0$  никак специально не выделялись.) Пусть  $r_0$  равно  $2f$ . Подставляя известные величины в (22.21) и выразив энергию в Мэв, получим

$$V_0 \approx 1,0 \cdot 10^{-28} \text{ Мэв} \cdot \text{м}^2 / r_0^2 + 1,9 \cdot 10^{-14} \text{ Мэв} \cdot \text{м} / r_0.$$

При  $r_0 = 2f = 2 \cdot 10^{-15} \text{ м}$   $V_0 \approx 35 \text{ Мэв}$ . Это довольно правдоподобное значение  $V_0$ , поэтому можно считать, что основные допущения, сделанные в нашей модели (сохранение индивидуальности нуклонов в ядре, а

Рис. 22.2. Волновая функция  $u(r)$  протона или нейтрона в дейтроне.



не слияние их вместе, большие ядерные силы с малым радиусом действия и относительно слабая угловая зависимость), соответствуют действительности.

### § 22.3. ТРИПЛЕТНЫЕ И СИНГЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

В уравнении (22.21) содержится вся информация о нейтрон-протонных силах, которую можно получить исходя из того факта, что дейтрон — стабильная система с энергией связи —  $E$ . Чтобы продолжить рассмотрение, нужны дополнительные экспериментальные данные. Среди них наиболее важны данные о моменте количества движения, который мы не учитывали, считая, что нейтрон-протонный потенциал зависит только от  $r$ . Но это допущение неправильно, поскольку в действительности момент количества движения *играет важную роль* в строении ядра, хотя в некоторых случаях его можно и не учитывать. В дейтроне, например, протон и нейтрон взаимодействуют таким образом, что связь между ними существует только при параллельном направлении спинов обеих частиц, т. е. в *триплетном состоянии*. При антипараллельном направлении спинов частиц — в *синглетном состоянии* — эта связь отсутствует. Очевидно, что нейтрон-протонные силы зависят от ориентации спинов частиц, и они меньше при антипараллельном направлении спинов.

Если учесть разницу между триплетным и синглетным потенциалами и принцип Паули, то становится ясным, почему не существуют дипротоны и динейтроны, несмотря на существование дейтрона и зарядовую независимость ядерных сил. Согласно принципу Паули дипротон и динейтрон не могут находиться в триплетном состоянии, так как при параллельных спинах оба нуклона в каждой из систем будут в одинаковых квантовых состояниях. В случае же дейтрона это ограничение отсутствует, так как даже при параллельных спинах протон и нейтрон — разные частицы. Но в принципе дипротон и динейтрон могут существовать в синглетном состоянии, однако синглетные ядерные силы слишком слабы, чтобы обеспечить связь между нуклонами, поэтому дипротон и динейтрон так и не найдены.

### § 22.4. МЕЗОННАЯ ТЕОРИЯ ЯДЕРНЫХ СИЛ

Если бы ядерные силы создавали только притяжение, то ядра были бы стабильны только в том случае, если их объем был бы настолько мал (радиус около  $2f$ ), что каждый из нуклонов взаимодействовал бы со всеми остальными. Тогда энергия связи на один нуклон была бы пропорциональна числу нуклонов в ядре  $A$ . В действительности же установлено, что объемы ядер пропорциональны  $A$ , а энергия связи на один нуклон примерно одинакова для всех ядер, т. е. каждый нуклон взаимодействует только с небольшим числом ближайших нуклонов. Поэтому должна существовать компонента ядерных сил отталкивания, показанная на рис. 22.1, благодаря которой нуклоны в ядре не «сливаются». Этот факт говорит о том, что ядерные силы непохожи на «обычные» гравитационные и электрические силы.

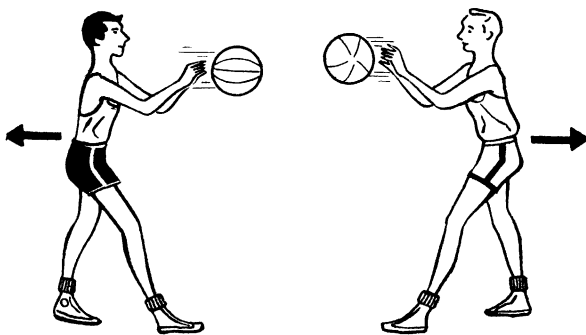
С таким же положением мы столкнулись в § 12.4, когда оказалось, что к кулоновским силам, существующим в молекулярном ионе  $\text{H}_2^+$ , добавляются *обменные силы*, возникающие из-за того, что электрон может перемещаться от одного протона к другому. Обменные силы могут быть силами притяжения или отталкивания в зависимости от того, является ли волновая функция системы, в которой происходит обмен частицами, симметричной или антисимметричной. Заманчиво предположить, что по крайней мере частично взаимодействие между нуклонами осуществляется с помощью некоторого сорта обменных сил. Тогда легко объяснить стабильность триплетного состояния дейтрона, описываемого симметричной волновой функцией, поскольку спины нуклонов параллельны, и нестабильность синглетного состояния, которое описывается антисимметричной волновой функцией. Так как согласно принципу Паули все нуклоны в ядре находятся в различных квантовых состояниях, в ядре должны одновременно существовать обменные силы притяжения и отталкивания. Учитывая эти обменные силы наряду с «обычными» ядерными силами притяжения, можно объяснить большое число ядерных свойств.

Какими же частицами обмениваются соседние нуклоны? В 1932 г. Гейзенберг высказал предположение, что между нуклонами движутся электроны и позитроны. Например, нейтрон может испустить электрон и превратиться в протон, а протон может поглотить электрон и превратиться в нейтрон. Однако расчеты, основанные на данных опытов по  $\beta$ -распаду, показали, что силы, возникающие между нуклонами при обмене электронами и позитронами, слишком малы, они должны быть по крайней мере в  $10^{14}$  раз больше, чтобы играть существенную роль в строении ядра. Затем в 1935 г. японский физик Хидеки Юкава высказал гипотезу о существовании частиц, названных им *мезонами*, более тяжелых, чем электроны, которые обуславливают наличие ядерных сил. Он показал, что взаимодействие между нуклонами, возникающее при участии мезонов, по порядку величины соответствует экспериментальным данным.

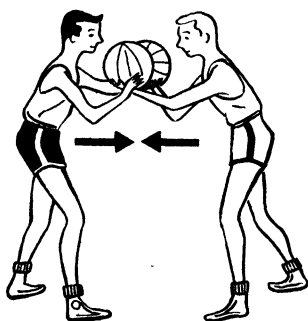
Согласно мезонной теории ядерных сил все нуклоны состоят из одинаковых сердцевин, окруженных облаком мезонов того или иного вида. Мезоны могут быть заряженными или нейтральными, и единственная разница между протоном и нейтроном заключается в характере мезонного облака, соответствующего каждому из этих нуклонов. Силы, действующие между двумя нейтронами или между двумя протонами, являются следствием обмена нейтральными мезонами (обозначенными  $\pi^0$ ) между ними. Силы, действующие между нейтроном и протоном, возникают при обмене заряженными мезонами ( $\pi^+$  и  $\pi^-$ ) между ними. При этом нейтрон испускает  $\pi^-$ -мезон и превращается в протон  $n \rightarrow p + \pi^-$ , а протон поглощает  $\pi^-$ -мезон и превращается в нейтрон  $p + \pi^- \rightarrow n$ . В обратных процессах протон испускает  $\pi^+$ -мезон, поглощая который, нейтрон превращается в протон

$$p \rightarrow n + \pi^+;$$

$$n + \pi^+ \rightarrow p.$$



*Отталкивающая сила, возникающая при обмене частицами*



*Притягивающая сила, возникающая при обмене частицами*

**Рис. 22.3.** При обмене частицами могут возникать как отталкивающие, так и притягивающие силы.

Поскольку математически нельзя просто показать, как при обмене частицами между телами возникают силы притяжения или отталкивания, попробуем с помощью грубой аналогии продемонстрировать важность этого процесса. Представим себе двух ребят, обменивающихся баскетбольными мячами (рис. 22.3). Если они бросают мячи друг другу, то каждый из них отклоняется назад, а когда они ловят мячи, брошенные друг другу, то их импульсы, направленные назад, еще более возрастают. При таком способе обмена баскетбольными мячами возникает эффект, аналогичный появлению отталкивающих сил между ребятами. Если же ребята будут вырывать друг у друга из рук баскетбольные мячи, то результат будет эквивалентен появлению сил притяжения между ними.

Теперь возникает очень существенный вопрос. Если нуклоны постоянно испускают и поглощают мезоны, то почему же в опытах никогда не наблюдались протоны и нейтроны с массами, отличными от их обычных масс? Ответ кроется в принципе неопределенности. Законы физики относятся только к экспериментально измеряемым величинам, а принцип неопределенности ограничивает точность, с которой можно



проводить некоторые совокупности измерений. Излучение мезона нуклоном без изменения массы — явное нарушение закона сохранения энергии, которое может происходить в том случае, когда нуклон настолько быстро поглощает мезон, испущенный соседним, воздействующим с ним нуклоном, что *даже в принципе* нельзя определить, имело ли в действительности место какое-либо изменение массы. Принцип неопределенности можно записать следующим образом:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar, \quad (22.22)$$

т. е. событие, в котором не сохраняется  $\Delta E$  энергии, может иметь место только в том случае, если длительность этого события не превышает примерно  $\hbar/\Delta E$ .

Мы знаем, что ядерные силы имеют максимальную дальность действия  $R$  около  $1,7f$ , поэтому если допустить, что мезон движется между нуклонами со скоростью света  $c$ , то время полета между двумя нуклонами будет равно

$$\Delta t = R/c. \quad (22.23)$$

Излучение мезона с массой  $m_\pi$  соответствует несохранению энергии

$$\Delta E = m_\pi c^2. \quad (22.24)$$

Согласно уравнению (22.22) этот процесс может происходить только при условии  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ , т. е.  $(m_\pi c^2)(R/c) \geq \hbar$ . Таким образом, минимальная масса мезона определяется соотношением

$$m_\pi \geq \hbar/Rc \geq 1,9 \cdot 10^{-28} \text{ кг}, \quad (22.25)$$

что составляет около  $200m_e$ , т. е. около 200 электронных масс.

Соответствует ли действительности мезонная теория ядерных сил? Мы вправе признавать любую гипотезу, с помощью которой можно делать количественные предсказания, согласующиеся с опытом. Однако с помощью мезонной теории нельзя также подробно объяснить свойства ядер, как, например, с помощью квантовой механики объяснить свойства атомов. Но при общей пессимистической оценке есть и исключения. Например, вопрос о магнитных моментах протона и нейтрона. По аналогии с магнитным моментом электрона (см. § 10.1) можно было бы считать, что магнитный момент протона равен  $e\hbar/2m_p$ , а магнитный момент нейтрона, не имеющего заряда, равен 0. В действительности же магнитный момент протона равен  $2,8 e\hbar/2m_p$ , а нейтрона — около  $1,9 e\hbar/2m_p$ . Довольно правдоподобное объяснение этих величин заключается в том, что оба нуклона состоят из «обнаженных» сердцевин из ядерной материи, окруженных облаками заряженных мезонов, которые и дают свой вклад в наблюдаемые величины магнитных моментов. Кроме того, как мы узнаем из гл. 25, были открыты частицы, масса и свойства которых находятся в согласии с мезонной теорией. Поэтому весьма вероятно, что Юкава был на правильном пути, и не исключено, что дальнейшее развитие мезонной теории будет достаточно успешным.

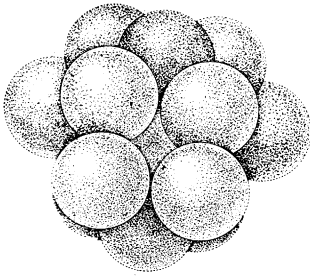


Рис. 22.4. В плотноупакованной сборке из одинаковых шаров каждый внутренний шар соприкасается с двенадцатью другими шарами.

Силы притяжения, действующие между нуклонами, очень велики, однако радиус их действия настолько мал, что каждая частица в ядре взаимодействует только с ближайшими соседями. Эта картина похожа на положение атомов в твердом теле, где они колеблются около фиксированных положений в кристаллической решетке. В аналогичном положении находятся также молекулы в жидкости, которые могут свободно перемещаться, сохраняя при этом неизменными расстояния между молекулами. Однако дальнейшая аналогия с твердым телом оказывается несостоятельной, так как согласно расчетам колебания нукло-

нов в ядре были бы настолько велики, что ядро не могло бы оставаться стабильным. Сравнение же с жидкостью, наоборот, оказывается весьма полезным для понимания некоторых свойств ядер.

Как же, представляя ядро в виде жидкой капли, можно объяснить наблюдаемые изменения энергии связи на один нуклон в зависимости от массового числа? Вначале допустим, что энергия, характеризующая каждую нуклон-нуклонную связь, имеет некоторое значение  $U$ . В принципе эта энергия отрицательна, поскольку она обусловлена силами притяжения, но обычно ее пишут в виде положительной величины, так как энергию связи удобнее рассматривать как положительную величину. Энергия каждой связи  $U$  делится между двумя нуклонами и на долю каждого нуклона приходится энергия связи  $1/2 U$ . Когда набор сфер одинакового размера упакован в минимальный объем (что соответствует, по нашему предположению, расположению нуклонов в ядре), каждая внутренняя сфера находится в соприкосновении с 12 другими сферами (рис. 22.4). Таким образом, на долю каждого внутреннего нуклона в ядре приходится энергия связи, равная  $12 \times 1/2 U$  или  $6U$ . Если бы все  $A$  нуклонов находились внутри ядра, то общая энергия связи ядра была бы равна

$$E_{об} = 6AU. \quad (22.26)$$

Уравнение (22.26) часто записывают в более простом виде

$$E_{об} = a_1 A. \quad (22.27)$$

Энергия  $E_{об}$  называется *объемной энергией* ядра и она прямо пропорциональна  $A$ .

В действительности в каждом ядре часть нуклонов находится на поверхности ядра и имеет менее 12 соседей. Число таких нуклонов зависит от площади поверхности рассматриваемого ядра. Площадь поверхности ядра с радиусом  $R$  равна  $4\pi R^2 = 4\pi R_0^2 A^{2/3}$ . Поэтому количество нуклонов, имеющих число связей  $< 12$ , пропорционально  $A^{2/3}$ .

За счет этих нуклонов общая энергия связи уменьшается на величину

$$E_{\text{пов}} = -a_2 A^{2/3}. \quad (22.28)$$

Отрицательная энергия  $E_{\text{пов}}$  называется *поверхностной энергией* ядра. Она играет главную роль в легких ядрах, в которых большая часть нуклонов находится на поверхности. Так как в природе эволюция всех систем происходит в направлении уменьшения потенциальной энергии, то и для ядер наиболее предпочтительны состояния с максимальной энергией связи. [Напомним, что энергия связи — это разность (в энергетическом выражении) между массой ядра и массой такого же числа свободных нейтронов и протонов, которые содержатся в ядре.] Таким образом, в ядре, как и в жидкой капле, должны существовать силы поверхностного натяжения, и в отсутствие внешних сил ядро должно было бы принять сферическую форму, которая обеспечивает минимальную поверхностную площадь при заданном объеме.

Существование электростатических сил отталкивания между каждой парой протонов в ядре также приводит к уменьшению энергии связи. *Кулоновская энергия* ядра  $E_{\text{кул}}$  эквивалентна работе, которую нужно совершить, чтобы свести вместе из бесконечности  $Z$  протонов в объем, равный объему ядра. Поэтому  $E_{\text{кул}}$  прямо пропорциональна числу протонных пар в ядре  $Z(Z-1)/2$ , содержащем  $Z$  протонов, и обратно пропорциональна радиусу ядра  $R = R_0 A^{1/3}$ :

$$E_{\text{кул}} = -a_3 \frac{Z(Z-1)}{A^{1/3}}. \quad (22.29)$$

Кулоновская энергия отрицательна, так как она обусловлена силами, препятствующими устойчивости ядра.

Общая энергия связи ядра  $E_{\text{св}}$  является суммой объемной, поверхностной и кулоновской энергий:

$$E_{\text{св}} = E_{\text{об}} + E_{\text{пов}} + E_{\text{кул}} = a_1 A - a_2 A^{2/3} - a_3 Z(Z-1)/A^{1/3}. \quad (22.30)$$

Откуда энергия связи на один нуклон равна

$$E_{\text{св}}/A = a_1 - a_2/A^{1/3} - a_3 Z(Z-1)/A^{4/3}. \quad (22.31)$$

На рис. 22.5 показана зависимость каждого из членов уравнения (22.31), а также и всей суммы  $E_{\text{св}}/A$  от  $A$ . Последняя кривая очень близка к эмпирической кривой  $E_{\text{св}}/A$ , показанной на рис. 21.6. Так как сравнение ядра с жидкой каплей оказалось достаточно полезным, мы прибегнем к этой аналогии для объяснения некоторых свойств ядер еще раз при рассмотрении ядерных реакций.

Прежде чем покончить с энергией связи ядер, следует отметить, что, кроме эффектов, рассмотренных нами выше, нужно учитывать еще некоторые. Например, особенно устойчивы ядра с одинаковым числом протонов и нейтронов, а также ядра с четными числами протонов и нейтронов. Такие ядра, как  ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{12}_6\text{C}$  и  ${}^{16}_8\text{O}$ , возвышаются как пики над эмпирической кривой энергии связи, приходящейся на один нуклон.

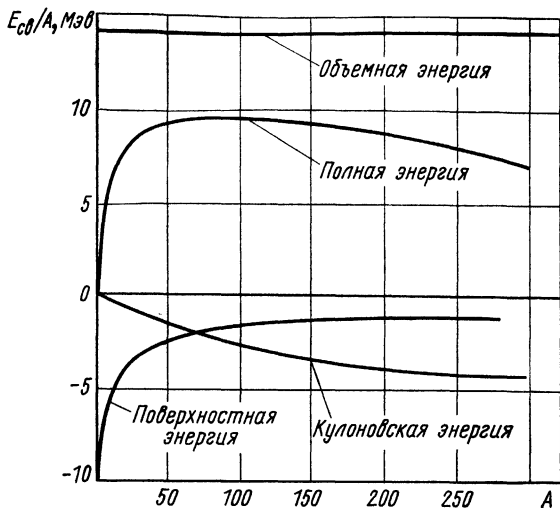


Рис. 22.5. Энергия связи на один нуклон складывается из объемной, поверхностной и кулоновской энергий.

Эти пики означают, что энергетические состояния нейтронов и протонов в ядре почти одинаковы и что в каждом состоянии могут находиться две частицы с противоположным направлением спинов, как было показано в § 21.4.

### § 22.6. ОБОЛОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ

Согласно основному допущению модели жидкой капли, составные части ядра взаимодействуют только с ближайшими соседями, как молекулы в жидкости. Имеется ряд опытных данных в пользу такого предположения. Однако есть также обширный экспериментальный материал, подтверждающий справедливость противоположной гипотезы, согласно которой нуклоны в ядре взаимодействуют главным образом с обобщенным силовым полем, а не друг с другом. Эта ситуация похожа на положение электронов в атоме, где возможны только определенные квантовые состояния и в каждом состоянии может находиться не более двух электронов, являющихся ферми-частицами. Нуклоны также являются ферми-частицами, а некоторые свойства ядер периодически изменяются в зависимости от  $Z$  и  $N$ , так же как периодически изменяются свойства атомов в зависимости от  $Z$ .

Можно считать, что электроны в атомах занимают положение в «оболочках», обозначаемых главными квантовыми числами, и некоторые важные свойства атомов зависят от степени заполнения внешней оболочки. Например, в атомах с 2, 10, 18, 36, 54 и 86 электронами все электронные оболочки целиком заполнены. Такие электронные конфигурации весьма устойчивы, чем и объясняется химическая инертность благородных газов. Аналогичное положение наблюдается и среди ядер: ядра с числом нейтронов или протонов, равным 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126, имеют бóльшую распространенность, чем другие ядра с близкими

массовыми числами, поэтому можно предположить, что они более устойчивы. Так как сложные ядра получаются в результате реакций из легких ядер, то образование все более тяжелых ядер замедляется, когда в такой цепочке образуется относительно инертное ядро. Этим и объясняется их меньшая распространенность.

Есть и другие факты, которые подчеркивают важность чисел 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126 (называемых сейчас *магическими числами*) в строении ядра. Рассмотрим, например, систематику ядерных электрических квадрупольных моментов, характеризующих степень отклонения распределения ядерных зарядов от сферичности. Сферическое ядро не имеет квадрупольного момента; ядро, по форме напоминающее мяч для регби, имеет положительный момент, а ядро, похожее на дыню, обладает отрицательным моментом. На опыте установлено, что квадрупольные моменты ядер с магическими значениями  $N$  и  $Z$  равны 0, следовательно, эти ядра — сферические, а другие — деформированные.

В *оболочечной модели* ядра делается попытка объяснить существование магических чисел и некоторые другие свойства ядер с помощью учета взаимодействия отдельного нуклона с силовым полем, создаваемым всеми остальными нуклонами. При этом используется функция потенциальной энергии, соответствующая прямоугольной яме глубиной 50 Мэв с закругленными краями, что в большей степени отвечает действительному последовательному изменению от  $V = V_0$  до  $V = 0$ , чем это имеет место в случае потенциала в виде прямоугольной ямы с резкими краями, которым мы пользовались при рассмотрении дейтрона. Решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме такого вида показывает, что стационарные состояния, которые возникают в такой системе, характеризуются главными квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , имеющими тот же смысл, что и в случае стационарных состояний электронов в атоме. Нейтроны и протоны образуют в ядре разные наборы состояний, поскольку протоны испытывают как электрическое, так специфически ядерное взаимодействие.

Для того чтобы получить системы энергетических уровней, связанных с магическими числами, нужно ввести спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к последовательному расщеплению энергетических уровней на подуровни; причем это расщепление должно быть велико при больших орбитальных моментах количества движения  $l$ . Допустим, что  $LS$ -связь существует только в очень легких ядрах, где значения  $l$ , отвечающие нормальным состояниям, всегда малы. При этих условиях (как мы видели в гл. 10) внутренние спины  $S_i$  рассматриваемых частиц (нейтронов из одной группы и протонов из другой) объединяются в один общий спин  $S$ , а их орбитальные моменты количества движения  $L_i$  объединяются в общий орбитальный момент количества движения  $L$ . Затем  $S$  и  $L$  объединяются в общий момент количества движения  $J$ , равный  $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ . В переходной области имеет место схема промежуточной связи, а в тяжелых ядрах появляется  $jj$ -связь. В последнем случае сначала объединяются  $S_i$  и  $L_i$  каждой частицы, образуя  $J_i$  данной частицы, равный  $\sqrt{j(j+1)}\hbar$ , затем разные  $J_i$  объединяются

вместе, образуя общий момент количества движения  $J$ . Схема  $jj$ -связи работает в большинстве ядер.

Если задаться определенной величиной спин-орбитального взаимодействия, то энергетические уровни каждого класса нуклонов образуют последовательность, показанную на рис. 22.6. В обозначении уровней первая цифра отвечает главному квантовому числу  $n$ , буква указывает  $l$  данной частицы в рассматриваемом уровне согласно общепринятым обозначениям ( $s, p, d, f, g, \dots$  отвечают соответственно  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ) и подстрочный индекс соответствует  $j$ . Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению каждого состояния с данным  $j$  на  $2j + 1$  подсостояний, так как имеется  $2j + 1$  возможных ориентаций  $J_z$ .

Большие энергетические интервалы в расположении уровней отвечают делению последовательности уровней на отдельные оболочки. Число возможных ядерных состояний в каждой оболочке составляет (в порядке возрастания энергии) 2, 6, 12, 18, 22, 32 и 44. Таким образом, оболочки заполняются целиком, если ядро содержит 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126 нейтронов или протонов. С помощью оболочечной модели объясняются и другие свойства ядер. Так как на каждом энергетическом подуровне могут находиться две частицы (с направлением спина вверх и вниз), то в ядрах с четным числом протонов и нейтронов («четно-четные» ядра) будут только заполненные подуровни. С другой стороны, в ядрах с нечетным числом нейтронов и протонов («нечетно-нечетное» ядро) будут незаполненные подуровни каждого вида частиц. Можно предположить, что стабильность соответствует заполненным подуровням, это подтверждается фактом существования 160 стабильных четно-нечетных нуклидов, тогда как среди нечетно-нечетных нуклидов стабильны только четыре:  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^6_3\text{Li}$ ,  ${}^{10}_5\text{B}$  и  ${}^{14}_7\text{N}$ .

В пользу оболочечной модели говорит также то, что с ее помощью легко предсказать полный момент количества движения ядра. В четно-четных ядрах все протоны и нейтроны должны быть спарены, так что их спины и орбитальные моменты количества движения будут взаимно компенсироваться. Поэтому ядерные моменты количества движения четно-четных ядер должны быть равны нулю, что и наблюдается на опыте. В четно-нечетных (четное  $Z$  и нечетное  $N$ ) и в нечетно-четных (нечетное  $Z$ , четное  $N$ ) ядрах полуцелый спин одиночного «дополнительного» нуклона складывается с целым моментом количества движения остальной части ядра, следовательно, в этих ядрах полный момент количества движения полуцелый. В нечетно-нечетных ядрах имеются дополнительный нейтрон и дополнительный протон с полуцелыми спинами, поэтому общий момент количества движения в этих ядрах должен быть целым. Оба эти предсказания подтверждаются на опыте.

Если нуклоны в ядре находятся настолько близко друг к другу и взаимодействуют так сильно, что ядро можно рассматривать как жидкую каплю, то как же считать, что те же нуклоны движутся независимо друг от друга в общем силовом поле в соответствии с требованиями оболочечной модели? Конечно бы, эти две точки зрения взаимно исключают друг друга, так как нуклон, движущийся в ядре типа жид-

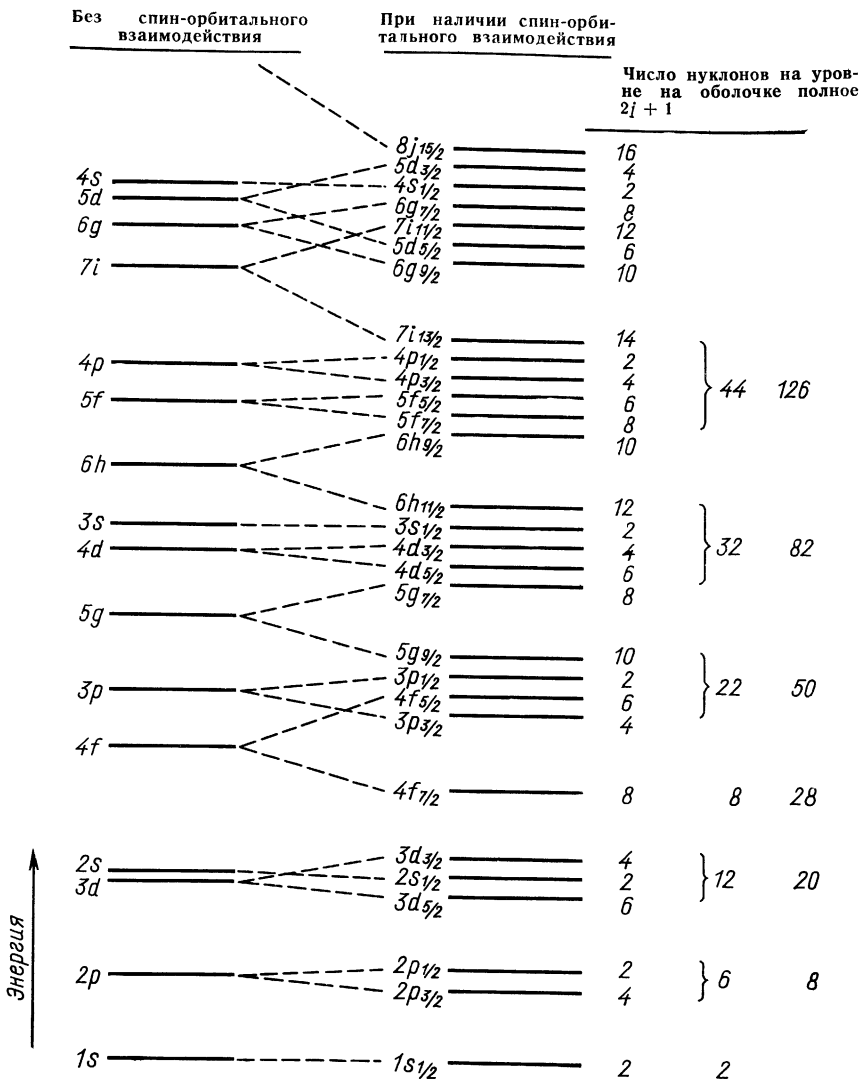


Рис. 22.6. Последовательность нуклонных энергетических уровней в оболочечной модели (не в масштабе).

кой капли, должен испытывать частые столкновения с другими нуклонами. При более внимательном рассмотрении оказывается, что противоречие отсутствует. В ядре, находящемся в основном состоянии, нейтроны и протоны заполняют возможные энергетические уровни в порядке возрастания энергии в соответствии с принципом Паули (см. рис. 21.3). При столкновении один нуклон передает свою энергию другому, переходя в состояние с меньшей энергией, при этом второй нуклон переходит в состояние с большей энергией. Но все состояния с низкой энергией уже заняты и такая передача энергии может происходить только при нарушении принципа Паули. Правда, в случае двух нуклонов одного типа возможен простой обмен энергиями, но такое столкновение вряд ли существенно, поскольку система остается в точно таком же состоянии, в котором она была вначале. В сущности, даже в плотноупакованном ядре нуклон-нуклонные столкновения отсутствуют из-за принципа запрета. Таким образом подтверждается справедливость рассмотрения ядра как совокупности независимых частиц.

Несмотря на очень разный подход и модель жидкой капли, и оболочечная модель ядра позволяют объяснить большое количество свойств ядер. В последнее время делались успешные попытки создания теорий, обладающих достоинствами каждой из этих моделей. В предположенной *обобщенной модели* рассматривается возможность колебания и вращения ядра как целого. Ситуация осложняется несферической формой всех (кроме четно-четных) ядер и центробежными деформациями, которые появляются во вращающемся ядре. Положение возбужденных уровней ядер, получающееся из такой теории, совпадает с результатами, полученными из спектров  $\gamma$ -излучения ядер и из других опытов.

## Задачи

1. Покажите, что порядок величины электростатической потенциальной энергии двух протонов, находящихся на расстоянии  $1,7 \cdot 10^{-15}$  м, позволяет объяснить разницу в энергиях связи  ${}^3_1\text{H}$  и  ${}^3_2\text{He}$ . Какое отношение этот результат имеет к проблеме рядовой независимости ядерных сил? (Массы нейтральных атомов  ${}^3_1\text{H}$  и  ${}^3_2\text{He}$  равны соответственно 3,016049 и 3,016029 а. е. м.)

2. Протон, нейтрон и электрон имеют спин 1/2. Почему атомы  ${}^4_2\text{He}$  подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, а атомы  ${}^3_2\text{He}$  подчиняются статистике Ферми — Дирака?

3. Покажите, что результаты, полученные в § 22.2 для дейтрона — потенциальная яма глубиной 35 Мэв и радиусом  $2f$ , — согласуются с принципом неопределенности.

4. Вандерваальсовы силы имеют малый радиус действия и их зависимость от расстояния не описывается законом  $1/r^2$ , однако никто не считает, что эти силы обусловлены обменом особыми частицами типа мезонов. В чем схожесть и различие ядерных и вандерваальсовых сил?

5. Вычислите приближительное значение  $a_3$  из уравнения (22 29), используя любые разумные допущения.

6. Уравнение Клейна — Гордона имеет вид

$$\nabla^2\psi - (1/c^2) (\partial^2\psi/\partial t^2) = (m^2c^2/\hbar^2) \psi.$$

Это релятивистское волновое уравнение, описывающее  $\pi$ -мезон.



а) Выведите уравнение Клейна — Гордона, исходя из релятивистской формулы  $E^2 = m_\pi^2 c^4 + p^2 c^2$  и произведя соответствующие действия с  $E^2$  и  $p^2$ .

б) Покажите, что  $\psi_\pi = (-a^2/r) \exp(-r/R)$ ,  $R = \hbar/m_\pi c$  является решением уравнения Клейна — Гордона при  $r > 0$ . Как этот результат связан с вопросом о массе мезона  $m_\pi$ , рассмотренном в § 22.4?

в) Покажите, что  $\psi_0 = -b^2/r$  является решением уравнения Клейна — Гордона при  $r > 0$  и  $m_\pi = 0$ . Этот результат отвечает электромагнитному полю, «мезонами» которого являются кванты с нулевой массой.

г) Что можно сказать о свойствах потенциалов взаимодействия по виду  $\psi_\pi$  и  $\psi_0$ ?

7. Согласно ядерной модели ферми-газа протоны и нейтроны, составляющие ядро, находятся в ящике ядерных размеров и заполняют самые низкие возможные квантовые состояния, причем заполнение происходит в соответствии с принципом Паули. Так как нейтроны и протоны имеют спин  $1/2$ , то они являются ферми-частицами и подчиняются статистике Ферми — Дирака.

а) Исходя из уравнения (19.36) выведите уравнение для фермиевской энергии в ядре, считая, что в нем имеется одинаковое число нейтронов и протонов.

б) Найдите фермиевскую энергию в ядре с  $R_0 = 1,3f$ .

## РАДИОАКТИВНОСТЬ

Пожалуй, ни одно явление не сыграло такой важной роли в развитии атомной и ядерной физики, как *радиоактивность*. Ядро, испытывая радиоактивный распад, спонтанно испускает ядро  ${}^4_2\text{He}$  ( $\alpha$ -частицы), электроны ( $\beta$ -частицы) или фотоны ( $\gamma$ -кванты), высвечивая при этом энергию ядерного возбуждения или приобретая более устойчивую структуру. В этой главе мы рассмотрим различные физические процессы, сопровождающие радиоактивный распад, а также некоторые применения радиоактивности в прошлом и настоящем.

### § 23.1. СТАТИСТИКА РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

*Активностью* образца из радиоактивного вещества называется скорость распада составляющих его атомов. Если  $N$  — число ядер, находящихся в образце в определенный момент времени, то его активность  $R$  есть

$$R = -dN/dt. \quad (23.1)$$

Знак минус введен для того, чтобы  $R$  была положительной величиной, так как ясно, что  $dN/dt$  — в принципе величина отрицательная. Естественно было бы выражать активность числом распадов в секунду, но обычно  $R$  выражают в *кюри* и в долях кюри: *милликюри* (*мкюри*) и *микрокюри* (*мккюри*):

$$\begin{aligned} 1 \text{ кюри} &= 3,7 \cdot 10^{10} \text{ расп/сек}; \\ 1 \text{ мкюри} &= 10^{-3} \text{ кюри} = 3,7 \cdot 10^7 \text{ расп/сек}; \\ 1 \text{ мккюри} &= 10^{-6} \text{ кюри} = 3,7 \cdot 10^4 \text{ расп/сек}. \end{aligned}$$

В результате экспериментального измерения активности радиоактивных образцов установлено, что активность всегда уменьшается экспоненциально в зависимости от времени. На рис. 23.1 графически показана зависимость  $R$  от  $t$  для типичного радиоизотопа. Видно, что через каждый пятичасовой период, независимо от времени его начала, активность уменьшается вдвое по сравнению с величиной активности в начале периода. Соответственно *период полураспада*  $T_{1/2}$  изотопа составляет 5 ч. Каждый радиоизотоп имеет характерный период полураспада. Для одних радиоизотопов период полураспада составляет миллионные доли секунды, для других он простирается до миллиардов лет.

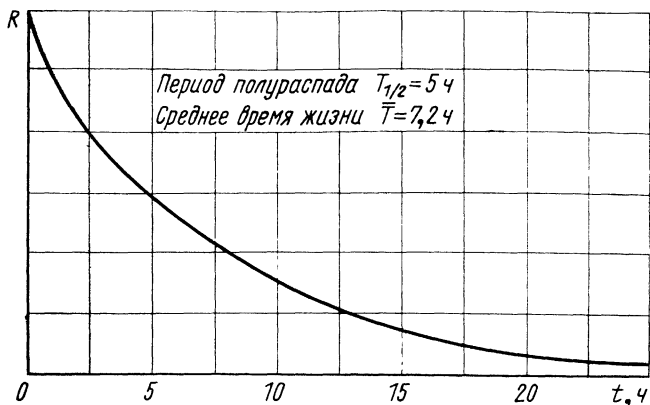


Рис. 23.1. Активность радиоизотопа экспоненциально уменьшается со временем.

Анализируя ход кривой, показанной на рис. 23.1, мы видим, что эмпирические данные о зависимости активности от времени можно представить в виде

$$R = R_0 \exp(-\lambda t). \quad (23.2)$$

Величина  $\lambda$ , называемая *постоянной распада*, имеет различные значения для разных изотопов,  $R_0$  — активность образца в начале измерений. Легко установить связь между постоянной распада  $\lambda$  и периодом полураспада  $T_{1/2}$ . После прохождения времени, равного периоду полураспада  $t = T_{1/2}$ , активность  $R$  уменьшается до  $1/2 R_0$  по определению. Следовательно,  $R = R_0 \exp(-\lambda t)$ ,  $1/2 R_0 = R_0 \exp(-\lambda T_{1/2})$ ,  $\exp(-\lambda T_{1/2}) = 1/2$ . Взяв натуральные логарифмы от обеих частей уравнения, получим *период полураспада*  $\lambda T_{1/2} = \ln 2$ , откуда *период полураспада*

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693 / \lambda. \quad (23.3)$$

Следовательно, постоянная распада радиоизотопа с периодом полураспада 5 ч равна  $\lambda = 0,693 / T_{1/2} = 0,693 / (5 \text{ ч} \cdot 3600 \text{ сек/ч}) = 3,85 \times 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ . Убедительным доказательством того, что радиоактивный распад является статистическим процессом, служит экспоненциальный закон [см. уравнение (23.2)], описывающий этот процесс. Каждое ядро в образце радиоактивного вещества имеет определенную вероятность распада, но заранее нельзя сказать, *какое* именно ядро испытает распад в определенный промежуток времени. Если образец достаточно велик, т. е. в нем содержится большое число ядер, то доля ядер, распадающихся за определенный промежуток времени, будет очень близка к теоретической вероятности распада любого отдельного ядра. Это утверждение означает, что если какой-то радиоизотоп имеет период полураспада, равный 5 ч, то каждое ядро этого изотопа имеет 50%-вероятность испытать распад в течение 5-часового периода. Это *не означает*, что вероятность распада в течение 10 ч равна 100%. Ядро не имеет памяти и вероятность его распада в единицу времени остается постоян-

ной до тех пор, пока оно действительно не испытает распад. 5-часовой период полураспада соответствует 75% вероятности распада в течение 10 ч, возрастающей до 87,5% в течение 15 ч и до 93,75% в течение 20 ч и т. д., поскольку каждому 5-часовому интервалу соответствует 50% вероятности.

Эмпирический закон изменения активности со временем [см. уравнение (23.2)] непосредственно следует из предположения о постоянстве вероятности распада в единицу времени каждого ядра данного изотопа. Так как  $\lambda$  — вероятность распада в единицу времени, то вероятность того, что любое ядро испытает распад за интервал времени  $dt$ , будет равна  $\lambda dt$ . Если в образце содержится  $N$  нераспавшихся ядер, то число ядер  $dN$ , которое распадется за время  $dt$ , есть произведение числа ядер  $N$  на вероятность распада  $\lambda dt$  каждого ядра за время  $dt$ :

$$dN = -N\lambda dt. \quad (23.4)$$

(Знак минус нужен потому, что  $N$  уменьшается с ростом  $t$ .) Уравнение (23.4) можно переписать в следующем виде:  $dN/N = -\lambda dt$ . Интегрируя каждую часть, получим

$$\int_{N_0}^N dN/N = -\lambda \int_0^t dt;$$

$$\ln N - \ln N_0 = -\lambda t; \quad N = N_0 \exp(-\lambda t). \quad (23.5)$$

В уравнении (23.5) число  $N$  нераспавшихся за время  $t$  ядер выражено через вероятность распада в единицу времени  $\lambda$  для рассматриваемого изотопа и через число ядер  $N_0$ , не распавшихся в момент  $t = 0$ .

Так как активность радиоактивного образца определяется как  $R = -dN/dt$ , то, используя уравнение (23.5), получим  $R = \lambda N_0 \exp(-\lambda t)$ . Это выражение согласуется с эмпирическим законом, если принять  $R_0 = \lambda N_0$  или в общем случае

$$R = \lambda N. \quad (23.6)$$

Видно, что постоянная распада  $\lambda$  радиоизотопа есть вероятность распада ядра данного изотопа в единицу времени. С помощью уравнения (23.6) можно вычислить активность образца радиоизотопа, если знать его массу, атомную массу и постоянную распада. В качестве примера определим активность 1 г  ${}_{38}^{90}\text{Sr}$ , период полураспада которого относительно  $\beta$ -распада составляет 28 лет. Постоянная распада  ${}_{38}^{90}\text{Sr}$  равна  $\lambda = 0,693/T_{1/2} = 0,693/(28 \text{ лет} \times 3,16 \cdot 10^7 \text{ сек/лет}) = 7,83 \cdot 10^{-10} \text{ сек}^{-1}$ .

1 кмоль изотопа имеет массу, почти равную массовому числу этого изотопа в кг. Значит 1 г  ${}_{38}^{90}\text{Sr}$  содержит  $10^{-3} \text{ кг}/90 \text{ кг/кмоль} = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль}$ . В 1 кмолье любого изотопа содержится число атомов, равное числу Авогадро, таким образом, в 1 г  ${}_{38}^{90}\text{Sr}$  содержится  $1,11 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль} \times 6,02 \cdot 10^{26} \text{ атом/кмоль} = 6,68 \cdot 10^{21} \text{ атом}$ , откуда активность образца равна  $R = \lambda N = 7,83 \cdot 10^{-10} \cdot 6,68 \cdot 10^{21} \text{ сек}^{-1} = 5,23 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1} = 141 \text{ кюри}$ .

Следует иметь в виду, что период полураспада изотопа и его *среднее время жизни*  $\bar{T}$  разные величины. Среднее время жизни — это величина, обратная вероятности распада в единицу времени,

$$\bar{T} = 1/\lambda, \quad (23.7)$$

откуда

$$\bar{T} = 1/\lambda = T_{1/2}/0,693 = 1,44T_{1/2}. \quad (23.8)$$

$\bar{T}$  почти наполовину больше, чем  $T_{1/2}$ . Если период полураспада изотопа равен 5 ч, то его среднее время жизни составляет 7,2 ч.

### § 23.2. РАДИОАКТИВНЫЕ СЕМЕЙСТВА

Большинство радиоактивных элементов, найденных в природе, — это члены четырех радиоактивных семейств, каждое из которых представляет последовательность дочерних продуктов, образовавшихся из одного родительского нуклида. Существование четырех семейств объясняется тем, что при  $\alpha$ -распаде массовое число ядра уменьшается на 4 единицы. Нуклиды, массовые числа которых определяются как

$$A = 4n, \quad (23.9)$$

где  $n$  — целое, могут распадаться один в другой в порядке уменьшения массового числа. Говорят, что радиоактивные нуклиды, чьи массовые числа подчиняются соотношению (23.9), являются членами  $4n$ -семейства. Члены  $4n + 1$ -семейства имеют массовые числа, определяемые соотношением

$$A = 4n + 1, \quad (23.10)$$

а члены  $4n + 2$ - и  $4n + 3$ -семейств имеют массовые числа, определяемые соответственно соотношениями

$$A = 4n + 2; \quad (23.11)$$

$$A = 4n + 3. \quad (23.12)$$

Члены каждого из этих семейств могут также распадаться друг в друга в порядке уменьшения массовых чисел.

Таблица 23.1

Четыре радиоактивных семейства

Массовое число	Семейство	Родительское ядро	Период полураспада, лет	Конечное стабильное ядро
$4n$	Тория	${}^{232}_{90}\text{Th}$	$1,39 \cdot 10^{10}$	${}^{208}_{82}\text{Pb}$
$4n + 1$	Нептуния	${}^{237}_{93}\text{Np}$	$2,25 \cdot 10^6$	${}^{209}_{83}\text{Bi}$
$4n + 2$	Урана	${}^{238}_{92}\text{U}$	$4,51 \cdot 10^9$	${}^{206}_{82}\text{Pb}$
$4n + 3$	Актиния	${}^{235}_{92}\text{U}$	$7,07 \cdot 10^8$	${}^{207}_{82}\text{Pb}$

Таблица 23.2  
Легкие  $\alpha$ -излучатели

Нуклид	Период полураспада, лет
$^{144}_{60}\text{Nd}$	$1 \cdot 10^{15}$
$^{147}_{62}\text{Sm}$	$1,4 \cdot 10^{11}$
$^{152}_{64}\text{Gd}$	$1,1 \cdot 10^{14}$
$^{174}_{72}\text{Hf}$	$2 \cdot 10^{15}$
$^{190}_{78}\text{Pt}$	$6 \cdot 10^{11}$

В табл. 23.1 дан список названий четырех основных радиоактивных семейств, указаны родительские нуклиды и их периоды полураспада, приведены также стабильные дочерние нуклиды, замыкающие эти семейства. Период полураспада нептуния настолько короток по сравнению с принятым возрастом вселенной ( $10^{10}$  лет), что члены этого семейства до сих пор не обнаружены в природе. Однако они были получены в лаборатории при бомбардировке нейтронами других тяжелых ядер. Последовательность  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов, в результате которой в каждом семействе из родительского нуклида образуется конечный стабильный продукт, показана на рис. 23.2—

23.5. Некоторые нуклиды могут распадаться путем  $\alpha$ - или  $\beta$ -излучения, поэтому в этих местах цепочки распада могут *разветвляться*. Например, в случае  $^{212}_{83}\text{Bi}$  — члена семейства тория — вероятность  $\beta$ -распада с превращением его в  $^{218}_{84}\text{Po}$  составляет 66,3%, а вероятность  $\alpha$ -распада с превращением в  $^{208}_{81}\text{Tl}$  — 33,7%.  $\beta$ -распад сопровождается последующим  $\alpha$ -распадом, а  $\alpha$ -распад — последующим  $\beta$ -распадом, так что обе ветви приводят к  $^{208}_{82}\text{Pb}$ .

Несколько радиоактивных нуклидов с атомными номерами  $< 82$  найдены в природе, хотя и в очень малых количествах. Список этих нуклидов приведен в табл. 23.2.

### § 23.3. $\alpha$ -РАСПАД

Поскольку силы притяжения между нуклонами — короткодействующие, общая энергия связи ядра примерно пропорциональна его массовому числу  $A$  (числу содержащихся в ядре нуклонов). Область же действия электростатических сил отталкивания между протонами не ограничена, и общая энергия разрушения ядра приблизительно пропорциональна  $Z^2$ . Ядра, содержащие более 210 нуклонов, настолько велики, что короткодействующие ядерные силы, удерживающие нуклоны в ядре, с трудом уравнивают взаимное расталкивание протонов. Такие ядра испытывают  $\alpha$ -распад, приводящий к повышению их стабильности, за счет уменьшения размеров образующихся ядер.

Почему же ядра неизменно испускают  $\alpha$ -частицы, а не протоны или ядра  $^3\text{He}$ ? Причина кроется в большой энергии связи  $\alpha$ -частиц. Для того чтобы частицы могли вылететь из ядра, они должны обладать кинетической энергией, масса же  $\alpha$ -частицы существенно меньше суммарной массы составляющих ее нуклонов, эта разница масс и может быть источником энергии. Для подтверждения этого вычислим кинетическую энергию  $Q$ , которая выделяется при испускании тяжелым ядром различных частиц, зная массы каждой частицы, родительского и дочернего ядер. Кинетическая энергия определяется из уравнения

$$Q = (m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}} - m)c^2,$$

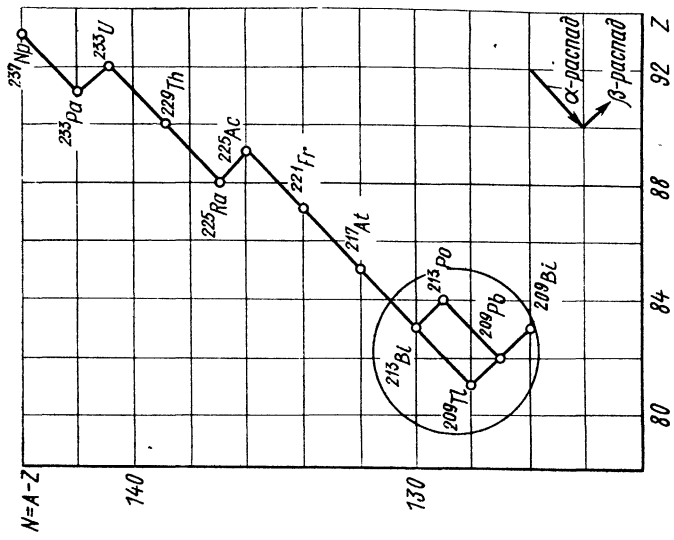


Рис. 23.3. Семейство распада нептуния ( $A=4n+1$ ). Распад  $^{213}\text{Bi}$  может происходить или путем испускания  $\alpha$ -частицы, а затем  $\beta$ -частицы, или в обратном порядке.

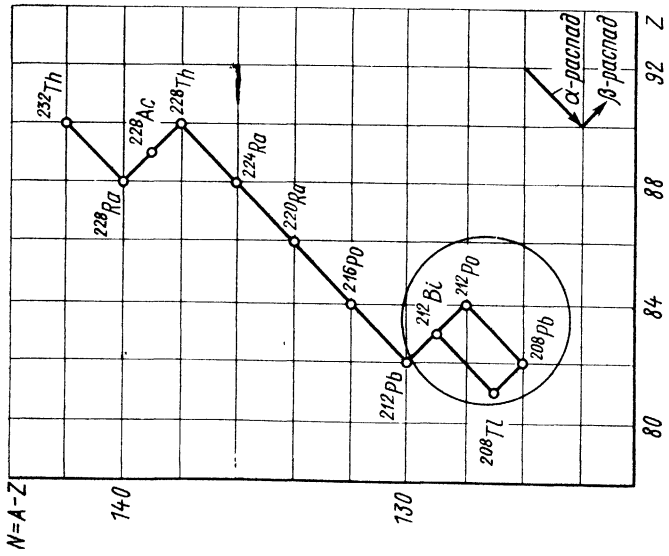


Рис. 23.2. Семейство распада тория ( $A=4n$ ). Распад  $^{212}\text{Bi}$  может происходить или путем излучения  $\alpha$ -частицы, а затем  $\beta$ -частицы, или в обратном порядке.

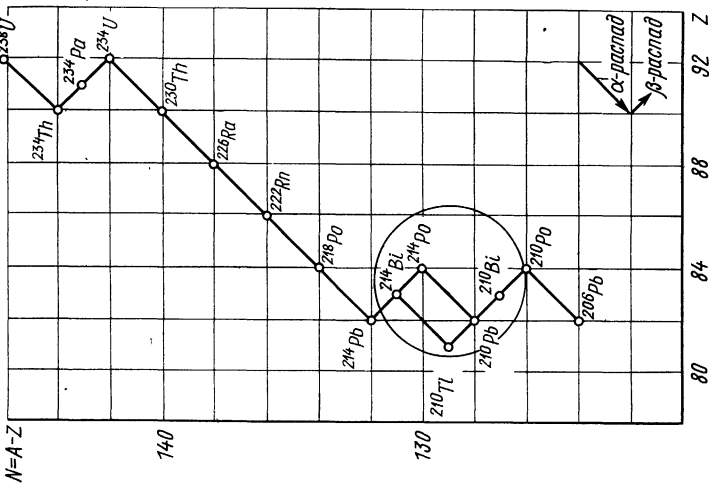


Рис. 23.4. Семейство распада урана ( $A=4n+2$ ). Распад  $^{214}\text{Bi}$  может происходить или путем испускания  $\alpha$ -частицы, а затем  $\beta$ -частицы, или в обратном порядке.

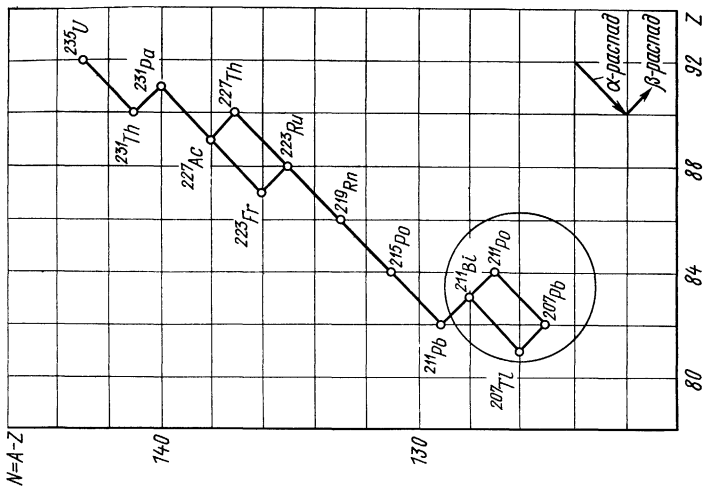


Рис. 23.5. Семейство распада актиния ( $A=4n+3$ ). Распады  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{211}\text{Bi}$  могут происходить или путем испускания  $\alpha$ -частицы и затем  $\beta$ -частицы, или в обратном порядке.

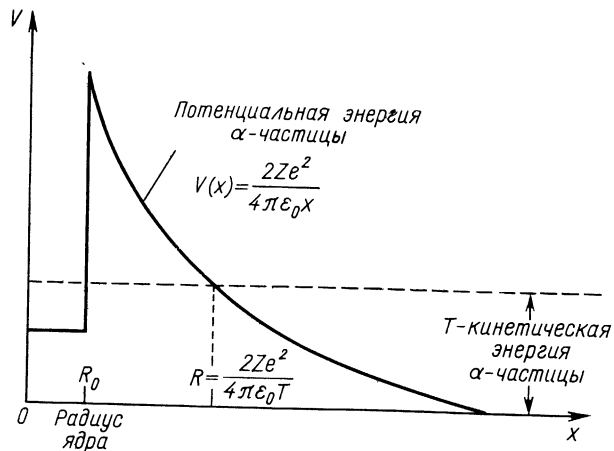


где  $m_{\text{нач}}$  — масса исходного ядра,  $m_{\text{кон}}$  — масса конечного ядра, а  $m$  — масса частицы. Проведя вычисление, увидим, что энергетически возможно испускание *только*  $\alpha$ -частицы. Для того чтобы произошли распады другого вида, ядру нужно сообщить энергию извне. Например,  $\alpha$ -распад  ${}_{92}^{232}\text{U}$  сопровождается выделением  $5,4 \text{ Мэв}$  энергии, в то время как для испускания протона или ядра  ${}^3_2\text{He}$  ядру урана необходимо каким-нибудь образом передать из внешнего источника соответственно  $6,1$  и  $9,6 \text{ Мэв}$  энергии. Наблюдаемая на опыте энергия, выделяющаяся при  $\alpha$ -распаде, соответствует величине, предсказанной на основе учета масс ядер, участвующих в этом процессе.

Кинетическая энергия  $T_\alpha$  испускаемой  $\alpha$ -частицы никогда не равна энергии распада  $Q$  в силу закона сохранения импульса, так как ядро при испускании  $\alpha$ -частицы испытывает отдачу, получая при этом небольшое количество кинетической энергии. С помощью законов сохранения импульса и энергии легко показать, что  $T_\alpha$  связана с  $Q$  и массовым числом исходного ядра соотношением  $T_\alpha \approx Q(A - 4)/A$ . Массовые числа почти всех  $\alpha$ -излучателей превышают  $210$ , поэтому большая часть энергии распада выделяется в виде кинетической энергии  $\alpha$ -частиц. При распаде  ${}_{86}^{222}\text{Rn}$   $Q = 5,587 \text{ Мэв}$ , а  $T_\alpha = 5,486 \text{ Мэв}$ .

Несмотря на то что тяжелые ядра в принципе могут спонтанно уменьшать свой объем посредством  $\alpha$ -распада, остается непонятным, как же в действительности  $\alpha$ -частица может вылететь из ядра. На рис. 23.6 показана зависимость потенциальной энергии  $V$   $\alpha$ -частицы от расстояния  $r$  до центра тяжелого ядра. Высота потенциального барьера, равная  $25 \text{ Мэв}$ , соответствует работе, которую нужно выполнить против электростатических сил отталкивания, чтобы переместить  $\alpha$ -частицу из бесконечности к внешней границе области действия сил притяжения. Таким образом, можно считать, что  $\alpha$ -частица находится

Рис. 23.6. Зависимость потенциальной энергии  $\alpha$ -частицы от расстояния до центра ядра.



в таком ядре, как в ящике, для проникновения сквозь стенки которого требуется энергия  $25 \text{ Мэв}$ . Однако  $\alpha$ -частицы, участвующие в распаде, имеют энергии от 4 до 9  $\text{Мэв}$  (в зависимости от конкретного нуклида, участвующего в этом процессе), таким образом, для вылета из ядра не хватает от 21 до 16  $\text{Мэв}$ .

$\alpha$ -Распад нельзя объяснить с помощью классической физики, однако это просто сделать с помощью квантовой механики. Действительно, теория  $\alpha$ -распада, созданная в 1928 г. Гамовым, Гурни и Кондоном, явилась замечательным подтверждением квантовой механики. В двух следующих параграфах мы покажем, что даже упрощенное решение задачи вылета  $\alpha$ -частицы из ядра дает результаты, согласующиеся с опытом.

Основные положения этой теории следующие:

1.  $\alpha$ -Частица может существовать в тяжелом ядре как единое целое.
2. Эта частица находится в постоянном движении и удерживается внутри ядра окружающим потенциальным барьером.

3. Имеется небольшая, но вполне определенная вероятность того, что в любой момент при столкновении с барьером  $\alpha$ -частица может пройти сквозь него, несмотря на его высоту. Таким образом, вероятность распада  $\lambda$  в единицу времени равна  $\lambda = \nu P$ , где  $\nu$  — число столкновений в 1 сек  $\alpha$ -частицы, находящейся внутри ядра, с потенциальным барьером, а  $P$  — вероятность того, что  $\alpha$ -частица пройдет сквозь барьер. Если допустить, что в любой момент времени в ядре существует только одна  $\alpha$ -частица и что она движется взад и вперед по диаметру ядра, то  $\nu = v/2R$ , где  $v$  — скорость  $\alpha$ -частицы в момент вылета из ядра, а  $R$  — радиус ядра. Типичными значениями  $v$  и  $R$  могут быть  $2 \cdot 10^7 \text{ м/сек}$  и  $10^{-14} \text{ м}$  соответственно, так что  $\nu = 10^{21} \text{ сек}^{-1}$ .  $\alpha$ -Частица ударяет в удерживающие ее стенки  $10^{21}$  раз в секунду, и, несмотря на это, она в среднем может только через  $10^{10}$  лет вылететь из ядра!

Так как  $V > E$ , то согласно классической физике вероятность прохождения  $P$  равна нулю. В квантовой механике  $\alpha$ -частица рассматривается как волна, и вероятность  $P$  является небольшой, но вполне конечной величиной. Оптический аналог этого эффекта хорошо известен: световая волна, испытывая отражение даже от идеального зеркала, проникает сквозь него с экспоненциальным уменьшением амплитуды перед изменением направления.

### § 23.4. ПРОНИКНОВЕНИЕ СКВОЗЬ БАРЬЕР

Рассмотрим падение пучка частиц с кинетической энергией  $T$  на потенциальный барьер высотой  $V$  и шириной  $L$ , как показано на рис. 23.7. По обе стороны барьера  $V = 0$ , что означает, что на частицы в этих областях не действуют силы. Уравнение Шредингера для частиц в этих областях будет иметь вид

$$\partial^2 \psi_I / \partial x^2 + (2m/\hbar^2) E \psi_I = 0 \quad (23.13)$$

и

$$\partial^2 \psi_{II} / \partial x^2 + (2m/\hbar^2) E \psi_{II} = 0. \quad (23.14)$$

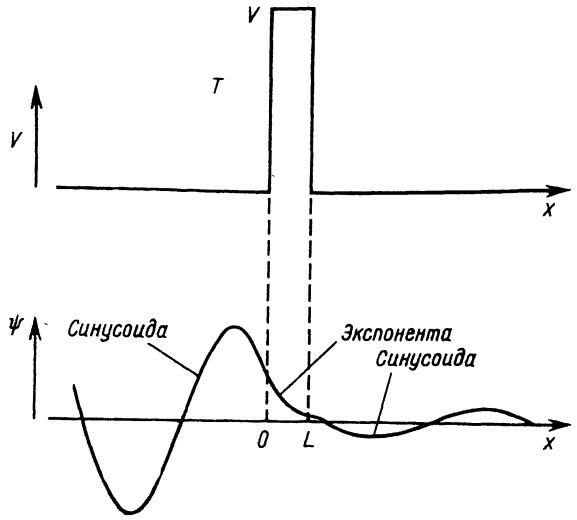


Рис. 23.7. Пучок частиц может «просочиться» сквозь барьер конечной ширины.

Допустим, что

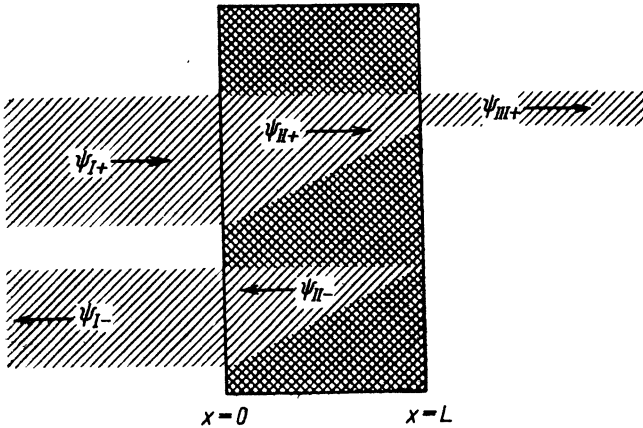
$$\psi_I = A \exp(i ax) + B \exp(-i ax); \quad (23.15)$$

$$\psi_{II} = E \exp(i ax) + F \exp(-i ax) \quad (23.16)$$

являются решениями уравнений (23.13) и (23.14) соответственно. Нетрудно понять смысл отдельных членов этих выражений. Как схематически показано на рис. 23.8,  $A \exp(i ax)$  есть волна с амплитудой  $A$ , падающая на барьер слева. Таким образом,

$$\psi_{I+} = A \exp(i ax). \quad (23.17)$$

Рис. 23.8. Схематическое изображение проникновения сквозь барьер.



Эта волна соответствует падающему пучку частиц, т. е.  $|\psi_{I+}|^2$  есть плотность вероятности этого пучка. Если  $v$  — групповая скорость волны, которая равна скорости частиц, то

$$|\psi_{I+}|^2 v \quad (23.18)$$

есть поток частиц, налетающих на барьер. При  $x = 0$  падающая волна сталкивается с барьером и частично отражается, при этом отраженная волна имеет вид

$$\psi_{I-} = B \exp(-i ax). \quad (23.19)$$

Таким образом,

$$\psi_I = \psi_{I+} + \psi_{I-}. \quad (23.20)$$

С другой стороны барьера (при  $x > L$ ) может быть только волна  $\psi_{III+} = E \exp(i ax)$ , распространяющаяся в направлении  $+x$ , так как по предположению в области III нет волн, которые могли бы отразиться от барьера. Поэтому  $F = 0$

и

$$\psi_{III} = \psi_{III+} = E \exp(i ax). \quad (23.21)$$

Подставляя снова  $\psi_I$  и  $\psi_{III}$  в соответствующие им дифференциальные уравнения, найдем

$$a = \sqrt{2mT/\hbar^2}. \quad (23.22)$$

Очевидно, что вероятность  $P$  прохождения частицы через барьер определяется отношением

$$P = |\psi_{III}|^2 / |\psi_I|^2 = EE^* / AA^*, \quad (23.23)$$

где  $|\psi_{III}|^2$  и  $|\psi_I|^2$  — плотности вероятностей в областях III и I соответственно. В классическом случае  $P = 0$ , так как частица не может находиться внутри барьера.

Что же дает квантовомеханическое рассмотрение?

Уравнение Шредингера для частицы в области II имеет вид

$$\partial^2 \psi_{II} / \partial x^2 + (2m/\hbar^2)(T - V) \psi_{II} = 0. \quad (23.24)$$

Решением этого уравнения является функция

$$\psi_{II} = C \exp(i bx) + D \exp(-i bx), \quad (23.25)$$

где

$$b = \sqrt{2m(T - V)/\hbar^2}. \quad (23.26)$$

Так как  $V > T$ , то  $b$  — мнимое число и мы можем ввести новое волновое число  $b' = -i b$ :

$$b' = \sqrt{2m(V - T)/\hbar^2}. \quad (23.27)$$

Тогда

$$\psi_{II} = C \exp(-b' x) + D \exp(b' x). \quad (23.28)$$

Член

$$\psi_{III+} = C \exp(-b' x) \quad (23.29)$$

является экспоненциально затухающей волновой функцией, отвечающей аperiодическому возмущению, распространяющемуся вправо от барьера. Внутри барьера возмущение испытывает частичное отражение и

$$\psi_{II} = D \exp(b'x) \quad (23.30)$$

является затухающей волновой функцией, соответствующей отраженному возмущению, распространяющемуся влево.

Несмотря на то, что  $\psi_{II}$  не осциллирует и, следовательно, не описывает движущуюся частицу с положительной кинетической энергией, плотность вероятности  $|\psi_{II}|^2$  все же отлична от нуля. Существует определенная вероятность обнаружить частицу внутри барьера. Неотраженная частица, находящаяся у правой границы барьера, выйдет в область III с той же кинетической энергией  $T$ , которую она имела вначале. Ей будет отвечать волновая функция  $\psi_{III}$ , описывающая частицу, движущуюся без задержки в направлении  $+x$ . В предельном случае для бесконечно толстого барьера  $\psi_{III} = 0$  это означает, что все падающие частицы отражаются. Таким образом, процесс отражения происходит *внутри* барьера, а не у его левой стенки, и в случае барьера конечной толщины часть  $P$  первичного пучка может пройти сквозь него.

Чтобы вычислить  $P$ , мы должны учесть граничные условия, которым должны удовлетворять  $\psi_I$ ,  $\psi_{II}$  и  $\psi_{III}$ . На рис. 23.7 дано схематическое изображение волновых функций в областях I, II и III, позволяющее более отчетливо представить граничные условия. Как было установлено в гл. 7, функция  $\psi$  и ее производная  $d\psi/dx$  должны быть везде непрерывны. Согласно рис. 23.7 эти условия означают, что волновые функции у каждой стенки барьера внутри и снаружи должны иметь не только одинаковые значения, но и одинаковый наклон, чтобы они полностью совпадали. Таким образом, у левой стенки барьера

$$\psi_I = \psi_{II}; \quad (23.31a)$$

$$\partial\psi_I/\partial x = \partial\psi_{II}/\partial x, \quad x = 0 \quad (23.31b)$$

и у правой стенки

$$\psi_{II} = \psi_{III}; \quad (23.32a)$$

$$\partial\psi_{II}/\partial x = \partial\psi_{III}/\partial x, \quad x = L. \quad (23.32b)$$

Подставив значения  $\psi_I$ ,  $\psi_{II}$  и  $\psi_{III}$  из уравнений (23.15), (23.28) и (23.21) в написанные выше уравнения, получим

$$A + B = C + D; \quad (23.33)$$

$$i a A - i a B = -b' C + b' D; \quad (23.34)$$

$$C \exp(-b'L) + D \exp(b'L) = E \exp(i a L), \quad (23.35)$$

$$-a C \exp(-b'L) + a D \exp(b'L) = i a E \exp(i a L). \quad (23.36)$$

Из уравнений (23.33) — (23.36) легко находим

$$\left(\frac{A}{E}\right) = \left[\frac{1}{2} + \frac{i}{4} \left(\frac{b'}{a} - \frac{a}{b'}\right)\right] \exp[(ia + b')L] + \left[\frac{1}{2} - \frac{i}{4} \left(\frac{b'}{a} - \frac{a}{b'}\right)\right] \exp[(ia - b')L]. \quad (23.37)$$

Комплексно сопряженную величину  $A/E$ , необходимую для вычисления вероятности прохождения  $P$ , получим, заменив в выражении для  $A/E$  все значения  $i$  на  $-i$ :

$$\left(\frac{A}{E}\right)^* = \left[\frac{1}{2} - \frac{i}{4} \left(\frac{b'}{a} - \frac{a}{b'}\right)\right] \exp[(-ia + b')L] + \left[\frac{1}{2} + \frac{i}{4} \left(\frac{b'}{a} - \frac{a}{b'}\right)\right] \exp[(-ia - b')L]. \quad (23.38)$$

Допустим, что потенциальный барьер велик по сравнению с кинетической энергией налетающей частицы. При этом

$$(b'/a - a/b') \approx b'/a. \quad (23.39)$$

Предположим далее, что барьер является достаточно широким, так что  $\psi$  затухает на участке от  $x = 0$  до  $x = L$ . Это означает, что  $b'L \gg 1$ ;

$$\exp(b'L) \gg \exp(-b'L). \quad (23.40)$$

Теперь уравнения (23.37) и (23.38) можно записать в следующем приближенном виде:

$$(A/E) = (1/2 + ib'/4a) \exp[(ia + b')L]; \quad (23.41)$$

$$(A/E)^* = (1/2 - ib'/4a) \exp[(-ia + b')L]. \quad (23.42)$$

Перемножив  $(A/E)$  и  $(A/E)^*$ , получим

$$(A/E)(A/E)^* = (1/4 + b'^2/16a^2) \exp(2b'L), \quad (23.43)$$

откуда вероятность прохождения  $P$  равна  $P = EE^*/AA^* = [(A/E)(A/E)^*]^{-1} = \{16/[4 + (b'/a)^2]\} \exp(-2b'L)$ .

Так как  $a$  [см. уравнение (23.22)] и  $b'$  [см. уравнение (23.27)] связаны отношением  $(b'/a)^2 = V/T - 1$ , то изменение коэффициента перед экспонентой в выражении (23.43) в зависимости от  $T$  и  $V$  пренебрежимо мало по сравнению с изменением самой экспоненты. Кроме того, этот коэффициент всегда довольно близок к единице, поэтому

$$P \approx \exp(-2b'L) \quad (23.44)$$

является хорошим приближением для вероятности прохождения. Уравнение (23.44) удобней записать в следующем виде:

$$\ln P = -2b'L. \quad (23.45)$$

### § 23.5. ТЕОРИЯ $\alpha$ -РАСПАДА

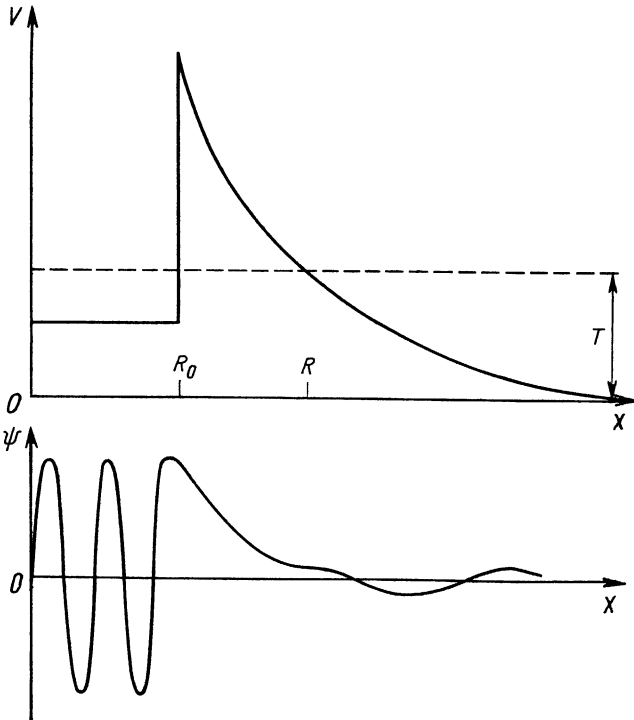
Уравнение (23.45) получено для прямоугольного потенциального барьера, в то время как  $\alpha$ -частица внутри ядра сталкивается с барьером с изменяющейся высотой, как это видно из рис. 23.6. Поэтому мы должны заменить выражение  $\ln P = -2b'L$  следующим:

$$\ln P = -2 \int_0^L b'(x) dx = -2 \int_{R_0}^R b'(x) dx, \quad (23.46)$$

где  $R_0$  — радиус ядра, а  $R$  — расстояние от центра ядра до точки, где  $V = T$ . Дальше  $R$  кинетическая энергия  $\alpha$ -частицы является положительной, и частица может свободно двигаться (рис. 23.9). Электростатическая потенциальная энергия  $\alpha$ -частицы, находящейся на расстоянии  $r$  от центра ядра с зарядом  $Z$  (здесь  $Z$  — заряд ядра без заряда  $\alpha$ -частицы, равного  $+2e$ ), равна  $V(x) = 2Ze^2/4\pi\epsilon_0 x$ . Откуда

$$b' = \sqrt{2m(V-T)/\hbar^2} = (2m/\hbar^2)^{1/2} (2Ze^2/4\pi\epsilon_0 x - T)^{1/2},$$

Рис. 23.9.  $\alpha$ -Распад с точки зрения волновой механики.



а так как  $T = V$  при  $x = R$ , то  $b' = (2mT/\hbar^2)^{1/2} (R/x - 1)^{1/2}$ . Следовательно,

$$\begin{aligned} \ln P &= -2 \int_{R_0}^R b'(x) dx = -2(2mT/\hbar^2)^{1/2} \int_{R_0}^R (R/x - 1)^{1/2} dx = \\ &= -2(2mT/\hbar^2)^{1/2} R [\arccos(R_0/R)^{1/2} - (R_0/R)^{1/2} (1 - R_0/R)^{1/2}]. \end{aligned} \quad (23.47)$$

Поскольку потенциальный барьер довольно широкий,  $R \gg R_0$ , то  $\arccos(R_0/R)^{1/2} \approx (\pi/2) - (R_0/R)^{1/2}$ , откуда получаем, что  $(1 - R_0/R)^{1/2} \approx 1$ ;  $\ln P = -2(2mT/\hbar^2)^{1/2} R [\pi/2 - 2(R_0/R)^{1/2}]$ . Подставив  $R = 2Ze^2/4\pi\epsilon_0 T$  вместо  $R$ , получим

$$\ln P = (4e/\hbar) (m/\pi\epsilon_0)^{1/2} Z^{1/2} R_0^{1/2} - (e^2/\hbar\epsilon_0) (m/2)^{1/2} ZT^{-1/2}. \quad (23.48)$$

Заменяя константы в уравнении (23.48) их численными значениями, получим  $\ln P = 2,97 Z^{1/2} R_0^{1/2} - 3,95 ZT^{-1/2}$ , где  $T$  — кинетическая энергия  $\alpha$ -частицы, выраженная в *Мэв*,  $R_0$  — радиус ядра, выраженный в *ферми* ( $1f = 10^{-15} m$ ), и  $Z$  — атомный номер ядра без  $\alpha$ -частицы. Постоянная распада равна  $\lambda = \nu P = (\nu/2R)P$  или

$$\ln \lambda = \ln(\nu/2R_0) + 2,97 Z^{1/2} R_0^{1/2} - 3,95 ZT^{-1/2}. \quad (23.49)$$

Для того чтобы выразить (23.49) через десятичные логарифмы, напомним, что  $\ln A = \log_{10} A / \log_{10} e = \log_{10} A / 0,4343$ , поэтому

$$\begin{aligned} \log_{10} \lambda &= \log_{10}(\nu/2R_0) + 0,4343 (2,97 Z^{1/2} R_0^{1/2} - 3,95 ZT^{-1/2}) = \\ &= \log_{10}(\nu/2R_0) + 1,29 Z^{1/2} R_0^{1/2} - 1,72 ZT^{-1/2}. \end{aligned}$$

На рис. 23.10 представлена зависимость  $\log_{10} \lambda$  от  $ZT^{-1/2}$  для ряда  $\alpha$ -радиоактивных нуклидов. Тангенс угла наклона прямой линии, согласующейся с экспериментальными данными, равен 1,72 (он вычислен по большому числу постоянных распада). По положению этой линии можно определить радиус ядра  $R_0$ . Результат, который получается для тяжелых ядер ( $\sim 10f$ ), очень близок к тому, что получается из экспериментов по рассеянию ядер, аналогичных опытам Резерфорда. Таким образом мы получаем независимый метод определения размеров ядер.

Квантовомеханический анализ испускания  $\alpha$ -частицы, полностью согласующийся с экспериментальными данными, очень важен по двум причинам. Прежде всего он позволяет понять сильную зависимость периодов полураспада от энергий распада. Самым медленным является распад  ${}^{232}_{90}\text{Th}$  с периодом полураспада  $1,3 \cdot 10^{10}$  лет, а самым быстрым — распад  ${}^{212}_{84}\text{Po}$  с периодом полураспада  $3,0 \cdot 10^{-7}$  сек. В то время как период полураспада  ${}^{232}_{90}\text{Th}$  в  $10^{24}$  раз больше, чем у  ${}^{212}_{84}\text{Po}$ , энергия распада  ${}^{232}_{90}\text{Th}$  (4,05 *Мэв*) всего в два раза меньше, чем у  ${}^{212}_{84}\text{Po}$  (3,95 *Мэв*), — в полном соответствии с результатами, которые получаются при использовании уравнения (23.49).

Вторая существующая особенность  $\alpha$ -распада — объяснение этого явления с точки зрения проникновения через потенциальный барьер



частицы, у которой не хватает энергии для его преодоления. С точки зрения классической физики такое проникновение невозможно: бейсбольный мяч, брошенный в Великую Китайскую стену, имеет нулевую вероятность пройти сквозь нее. С точки зрения квантовой механики вероятность такого события мало отличается от 0, но она все же не тождественно равна 0.

### § 23.6. $\beta$ -РАСПАД

Как и в случае  $\alpha$ -распада, с помощью  $\beta$ -распада ядро может изменить отношение  $Z/N$  для достижения большей стабильности. Однако для физиков, которые стремятся понять природу явлений,  $\beta$ -распад представляет значительно более серьезную проблему. Наиболее очевидная трудность заключается в том, что при  $\beta$ -распаде ядро испускает электрон, хотя, как мы узнали из предыдущей главы, имеется ряд серьезных аргументов против существования электронов в ядре. Так как  $\beta$ -распад является в сущности спонтанным превращением ядерного нейтрона в протон и электрон, то эту трудность можно устранить, предположив, что электрон сразу же после своего рождения покидает ядро. Более серьезная трудность заключается в том, что при наблюдении  $\beta$ -распада оказывается, что, по всей вероятности, нарушаются три закона сохранения: энергии, импульса и момента количества движения.

Прибор для измерения энергии электронов, испускаемых при  $\beta$ -распаде, называется *бета-спектрометром*. Простой бета-спектрометр схематически изображен на рис. 23.11. Если  $r$  — фиксированный радиус кривизны, а  $B$  — плотность магнитного потока, то импульс электрона определяется из соотношения  $p = eBr$ , где  $e$  — заряд электрона. Обычно в качестве источника электронов используется  $\beta$ -радиоактивный нуклид и с помощью изменения магнитного поля определяется относительное распределение импульсов. Кинетическая энергия электронов, испускаемых при  $\beta$ -распаде, часто сравнима с массой покоя электрона, поэтому, чтобы связать кинетическую энергию с наблюдаемым импульсом, нужно использовать релятивистскую формулу  $T = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} - m_0 c^2$ .

Установлено, что энергия электронов, испускаемых при  $\beta$ -распаде какого-нибудь ядра, изменяется *непрерывно* от 0 до максимального значения  $T_{\text{макс}}$ , характерного для данного ядра. На рис. 23.12 показан энергетический спектр электронов, испускаемых при  $\beta$ -распаде  ${}_{83}^{210}\text{Bi}$ .

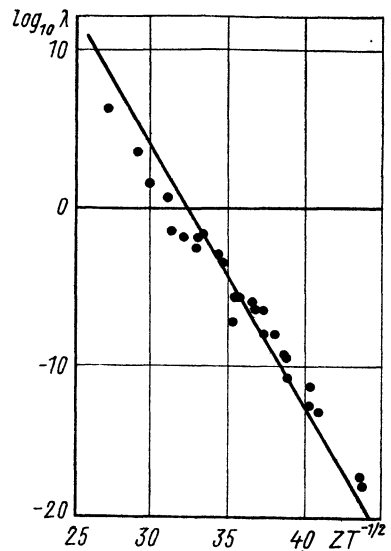


Рис. 23.10. Экспериментальное подтверждение теории  $\alpha$ -распада.

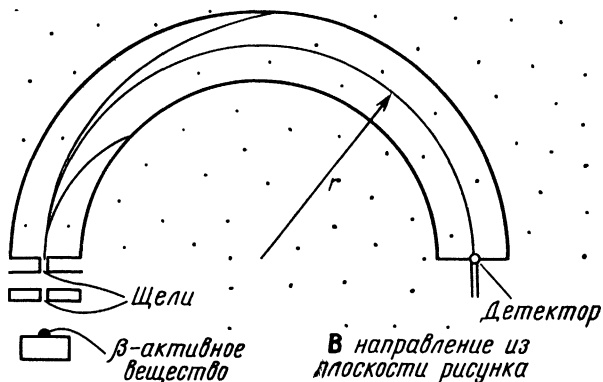
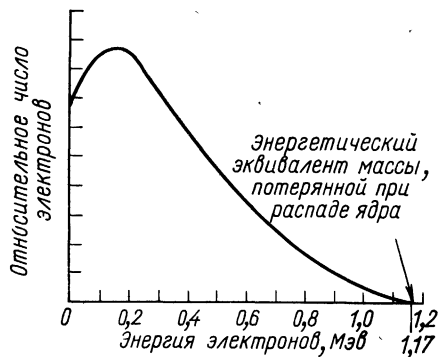


Рис. 23.11. Бета-спектрометр.

Здесь  $T_{\text{макс}} = 1,17 \text{ Мэв}$ . В каждом случае максимальная энергия  $E_{\text{макс}} = m_0c^2 + T_{\text{макс}}$ , уносимая электроном распада, равна в энергетическом выражении разности масс между родительским и дочерним ядрами. Однако только в редких случаях испущенный электрон имеет максимальную энергию  $T_{\text{макс}}$ . Одно время считали, что «недостающая» энергия теряется при столкновениях испущенного электрона с атомными электронами, окружающими ядро. Опыт, впервые выполненный в 1927 г., показал, что это предположение неправильно. В этом опыте образец радиоактивного нуклида помещался в калориметр и измерялось тепло, выделившееся после определенного числа распадов. Это тепло делилось на число распадов и получалась средняя энергия, приходящаяся на один распад. Было найдено, что для  ${}^{210}_{83}\text{Bi}$  средняя энергия, выделяющаяся на один распад, составляет  $0,35 \text{ Мэв}$ . Это значение очень близко к средней энергии  $0,39 \text{ Мэв}$  спектра, показанного на рис. 23.12, но весьма далеко от максимального значения  $T_{\text{макс}} = 1,17 \text{ Мэв}$ . Таким образом, было установлено, что непрерывные спектры, наблюдаемые на опыте,— это действительные энергетические

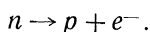
Рис. 23.12. Энергетический спектр электронов, испускаемых при  $\beta$ -распаде  ${}^{210}_{83}\text{Bi}$ .



распределения электронов, испускаемых  $\beta$ -радиоактивными ядрами.

Было установлено также, что при  $\beta$ -распаде не сохраняются импульс и момент количества движения. При  $\beta$ -распаде некоторых нуклидов исследовались направления вылета испущенных электронов и направления движения ядра отдачи. Они почти никогда не имели точно противоположных направлений, как этого требует закон сохранения импульса. Несохраниение момента количества движения следует из зна-

чений спинов  $1/2$  электрона, протона и нейтрона. При  $\beta$ -распаде происходит превращение ядерного нейтрона в протон



Так как спин каждой из рассматриваемых частиц равен  $1/2$ , то эта реакция не должна идти, если должен сохраняться спин (а следовательно, и момент количества движения).

### § 23.7. НЕЙТРИНО

В 1930 г. Паули высказал предположение, что при  $\beta$ -распаде вместе с электроном испускается незаряженная частица небольшой или нулевой массы и спином, равным  $1/2$ , тогда все рассмотренные выше расхождения в энергии, импульсе и моменте количества движения исчезают. Предполагалось, что эта частица, позднее названная *нейтрино*, уносит энергию, равную разности между  $T_{\text{макс}}$  и действительной кинетической энергией электрона (ядро отдачи уносит ничтожно малую кинетическую энергию), и при этом имеет импульс, в точности компенсирующий импульсы электрона и дочернего ядра отдачи. Впоследствии было установлено, что существует *два* типа нейтрино, участвующих в  $\beta$ -распаде: само нейтрино (обозначается  $\nu$ ) и антинейтрино (обозначается  $\bar{\nu}$ ).

Различия между ними мы рассмотрим в гл. 25. В обычном  $\beta$ -распаде испускается антинейтрино:



Нейтринная гипотеза оказалась весьма успешной. Предполагалось, что масса нейтрино составляет весьма ничтожную часть массы электрона, так как было установлено, что энергия  $T_{\text{макс}}$  (в пределах экспериментальных ошибок) равна значению, получаемому из разности масс родительского и дочернего ядер (сейчас считают, что масса нейтрино равна 0). Причины, по которым нейтрино длительное время не были обнаружены, заключается в весьма слабом взаимодействии нейтрино с веществом. Не имея заряда и массы и не являясь электромагнитным по своей природе (как, например, фотон), нейтрино может легко проходить сквозь огромные количества вещества. Нейтрино могло бы пройти в среднем через слой железа в 100 световых лет, прежде чем испытать взаимодействие! Единственным видом взаимодействия нейтрино с веществом является процесс, названный обратным  $\beta$ -распадом.

### § 23.8. ИЗЛУЧЕНИЕ ПОЗИТРОНОВ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ЗАХВАТ

Положительные электроны, которые обычно называют позитронами, были открыты в 1932 г., а через два года было обнаружено, что они спонтанно испускаются некоторыми ядрами. Свойства позитрона аналогичны свойствам электрона, за исключением того, что его заряд

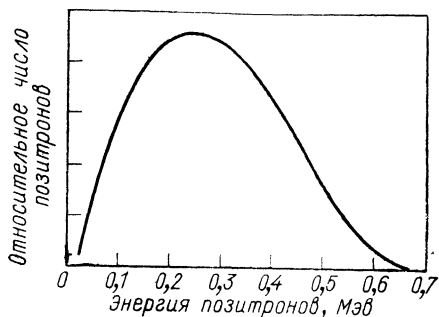
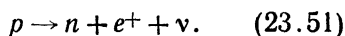


Рис. 23.13. Энергетический спектр позитронов, испускаемых при  $\beta$ -распаде.

равен  $+e$ , а не  $-e$ . Излучение позитрона обусловлено превращением ядерного протона в нейтрон, позитрон и нейтрино:



Так как масса нейтрона больше массы протона, то он может вне ядра превращаться в протон путем отрицательного  $\beta$ -распада, более легкий протон может превращаться в нейтрон только внутри ядра.

При излучении позитрона образуется дочернее ядро с меньшим

атомным номером  $Z$ , массовое число  $A$  при этом не меняется. Таким образом, отрицательный и положительный  $\beta$ -распады могут быть записаны в виде



Излучение позитронов почти во всех отношениях похоже на излучение электронов, за исключением того, что отличаются соответствующие им энергетические спектры. Различие спектров наиболее заметно в низкоэнергетической области. Это можно увидеть, сравнивая спектр позитронов, испускаемых  ${}^{264}_{4}\text{Cu}$ , показанным на рис. 23.13, со спектром электронов, испускаемых  ${}^{210}_{83}\text{Bi}$ , показанным на рис. 23.12. Видно, что низкоэнергичных электронов довольно много, а низкоэнергичных позитронов очень мало. Нетрудно понять причину такого различия. Электрон, вылетающий из ядра, испытывает притяжение положительно заряженного ядра, что и приводит к его частичному замедлению. А позитрон, вылетающий из ядра, испытывает отталкивающее действие положительно заряженного ядра и получает соответствующее дополнительное ускорение. Поэтому средняя энергия электронов при  $\beta$ -распаде составляет  $0,3 T_{\text{макс}}$ , а средняя энергия позитронов равна примерно  $0,4 T_{\text{макс}}$ .

Явлением, довольно близким к излучению позитронов, является *электронный захват*. При электронном захвате ядро поглощает один из внутренних орбитальных электронов, при этом один из протонов ядра превращается в нейтрон с испусканием нейтрино. Основная реакция, которая идет при электронном захвате, следующая:



Электронный захват конкурирует с излучением позитронов, так как оба процесса приводят к одному и тому же превращению ядра. В тяжелых элементах электронный захват происходит чаще, чем излучение позитронов, благодаря тому что электронные орбиты в этих элементах имеют меньшие радиусы, а близость электронов к ядру облегчает их

взаимодействие с ним. Так как многие нестабильные ядра, обнаруженные в природе, имеют большие  $Z$ , то излучение позитронов было открыто через несколько десятилетий после обнаружения испускания электронов.

### § 23.9. ОБРАТНЫЙ $\beta$ -РАСПАД

$\beta$ -Распад протона в ядре происходит следующим образом:

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu. \quad (23.55)$$

Так как поглощение электрона ядром эквивалентно излучению позитрона, то реакция электронного захвата

$$p + e^- \rightarrow n + \nu \quad (23.56)$$

по существу аналогична  $\beta$ -распаду, описываемому уравнением (23.55). Подобным же образом поглощение антинейтрино эквивалентно испусканию нейтрино, так что реакция

$$p + \bar{\nu} \rightarrow n + e^+ \quad (23.57)$$

соответствует тем же физическим процессам, которые описываются соотношением (23.55). Последняя реакция, называемая *обратным  $\beta$ -распадом*, интересна тем, что с ее помощью можно непосредственно убедиться в существовании нейтрино.

Начиная с 1953 г. Рейнесом, Коуэном и другими был поставлен ряд опытов с целью наблюдения огромного потока нейтрино, образующихся при  $\beta$ -распадах, происходящих в ядерном реакторе. В качестве протонной мишени, с которой должны были взаимодействовать падающие нейтрино, была взята цистерна, наполненная водой с раствором соединения кадмия. Цистерна была окружена детекторами  $\gamma$ -квантов. Сразу же после захвата нейтрино протоном с образованием позитрона и нейтрона позитрон сталкивался с электроном и они аннигилировали.  $\gamma$ -Детекторы регистрировали пару фотонов с энергией по 0,51 Мэв. В это время нейтрон, возникший вместе с позитроном, в течение нескольких микросекунд перемещался в растворе до захвата ядром кадмия. Затем новое, более тяжелое ядро кадмия высвечивало энергию возбуждения (около 8 Мэв) путем испускания трех или четырех фотонов, которые регистрировались детекторами через несколько микросекунд после регистрации позитрон-электронной аннигиляции. В принципе регистрация детектором описанной выше последовательности фотонов является верным свидетельством того, что произошла реакция (23.57). Однако, чтобы исключить возможные ошибки, измерения проводились поочередно при включенном и выключенном реакторе, при этом наблюдалось ожидаемое изменение частоты событий нейтринного захвата. Таким образом, можно считать, что существование нейтрино доказано экспериментально.

Обратный  $\beta$ -распад — единственный известный способ взаимодействия нейтрино и антинейтрино с веществом:

$$p + \bar{\nu} \rightarrow n + e^+;$$

$$n + \nu \rightarrow p + e^-.$$

Вероятность этих реакций ничтожно мала, поэтому нейтрино могут свободно проходить через огромные количества вещества. Однажды возникнув, нейтрино может совершенно свободно проходить через вещество и пространство, представляя собой независимое образование среди других частиц.

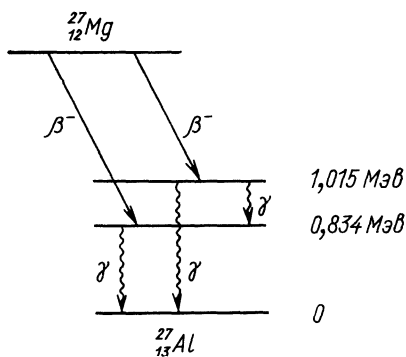
### § 23.10. $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЕ

Ядро, как и атом, может находиться в состояниях с определенными энергиями. Возбужденные ядра обозначаются звездочкой справа от их обычного символа, например,  $^{87}_{38}\text{Sr}^*$  означает, что ядро  $^{87}_{38}\text{Sr}$  находится в возбужденном состоянии. Возбужденные ядра возвращаются в основные состояния путем испускания фотонов, энергии которых соответствуют разностям энергии между различными начальными и конечными состояниями, участвующими в рассматриваемых переходах. Фотоны, испускаемые ядрами, могут иметь энергию вплоть до нескольких Мэв, их обычно называют  $\gamma$ -квантами.

Простой пример соотношения между энергиями уровней и схемой распада приведен на рис. 23.14, где изображен  $\beta$ -распад  $^{27}_{12}\text{Mg}$  в  $^{27}_{13}\text{Al}$ , происходящий с периодом полураспада 9,5 мин. Распад может происходить на любое из двух возбужденных состояний  $^{27}_{13}\text{Al}$ , образуя при этом ядро  $^{27}_{13}\text{Al}^*$ , переходящее в основное состояние, испуская один или два  $\gamma$ -кванта.

В некоторых случаях ядро переходит в основное состояние с помощью  $\gamma$ -излучения, а путем передачи энергии возбуждения одному из окружающих его орбитальных электронов. Несмотря на то что мы можем рассматривать этот процесс, называемый *внутренней конверсией*, как один из видов фотоэлектрического эффекта, при котором ядерный фотон поглощается атомным электроном, лучшее согласие с опытом получается, если считать, что при внутренней конверсии происходит прямая передача энергии возбуждения ядра атомному электрону. При этом кинетическая энергия испущенного электрона равна разности между энергией возбуждения, потерянной ядром, и энергией связи электрона в атоме.

Рис. 23.14. Последовательность  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения при распаде  $^{27}_{12}\text{Mg}$  в  $^{27}_{13}\text{Al}$ .



Большинство ядер имеет очень короткие периоды полураспада относительно  $\gamma$ -излучения, но некоторые из них могут находиться в возбужденных состояниях несколько часов. Долгоживущие возбужденные состояния ядер называются *изомерами* тех же ядер, находящихся в основном состоянии. Так, возбужденное ядро  ${}_{38}^{87}\text{Sr}^*$  с периодом полураспада 2,8 ч является изомером  ${}_{38}^{87}\text{Sr}$ .

## Задачи

1. Период полураспада трития  ${}_{1}^{3}\text{H}$  относительно  $\beta$ -распада 12,5 года. Какая часть образца чистого трития останется нераспавшейся через 25 лет?
2. Период полураспада  ${}_{11}^{24}\text{Na}$  равен 15 ч. Через какое время распадется 93,75% образца этого изотопа?
3. Активность 1 г радия составляет 1 кюри. Определите период полураспада радия.
4. Масса 1 кюри  ${}_{82}^{214}\text{Pb}$  равна  $3 \cdot 10^{-14}$  кг. Определите постоянную распада  $\lambda$ . (В задачах 4—6 считайте, что масса атома равна массовому числу.)
5. Период полураспада  ${}_{92}^{238}\text{U}$  относительно  $\beta$ -распада  $4,5 \cdot 10^9$  лет. Сколько распадов в 1 сек происходит в 1 г  ${}_{92}^{238}\text{U}$ ?
6. Изотоп калия  ${}_{19}^{40}\text{K}$  испытывает  $\beta$ -распад с периодом полураспада  $1,83 \cdot 10^9$  лет. Определите число  $\beta$ -распадов в 1 сек, происходящих в 1 г чистого  ${}_{19}^{40}\text{K}$ .
7. При распаде радия испускается  $\alpha$ -частица с энергией 5,78 Мэв. Сколько деброевских длин волн  $\alpha$ -частицы уложится внутри ядра при диаметре ядра радия  $2 \cdot 10^{-14}$  м?
8. Изотоп  ${}_{89}^{225}\text{Ac}$  испытывает три последовательных  $\alpha$ -распада. Почему он не испускает просто ядро  ${}_{6}^{12}\text{C}$ , хотя это энергетически возможно?
9. Изотоп  ${}_{11}^{6}\text{C}$  распадается в  ${}_{5}^{11}\text{B}$ . Какая частица испускается при этом?
10. Изотоп  ${}_{92}^{229}\text{U}$  испытывает два последовательных  $\beta$ -распада. Какой изотоп образуется в результате этого?
11. Изотоп  ${}_{92}^{238}\text{U}$  испытывает последовательно восемь  $\alpha$ -распадов и шесть  $\beta$ -распадов. Какой изотоп образуется в результате этого?
12. Определите, какие ядра образуются при отрицательных  $\beta$ -распадах  ${}_{79}^{198}\text{Au}$ ,  ${}_{29}^{66}\text{Cu}$  и  ${}_{15}^{32}\text{P}$ .
13. Определите, какие ядра образуются при положительном  $\beta$ -распаде  ${}_{48}^{107}\text{Cd}$ ,  ${}_{19}\text{K}$  и  ${}_{51}^{120}\text{Sb}$ .
14. Вычислите максимальную энергию электронов, испускаемых при  $\beta$ -распаде  ${}_{5}^{12}\text{B}$ . Атомные массы  ${}_{5}^{12}\text{B}$  и  ${}_{6}^{12}\text{C}$  равны соответственно 12,0144 и 12,0000 а. е. м.
15. Почему  ${}_{4}^{7}\text{Be}$  распадается только путем электронного захвата, а не путем испускания позитронов? Атомные массы  ${}_{4}^{7}\text{Be}$  и  ${}_{3}\text{Li}$  равны соответственно 7,0169 и 7,0160 а. е. м. Обратите внимание на то, что  ${}_{4}^{7}\text{Be}$  содержит на один атомный электрон больше, чем  ${}_{3}\text{Li}$ .
16. С помощью рис. 22.6 определите характер основного и нижних возбужденных состояний 39-го протона в  ${}_{39}\text{Y}$ . Пользуясь этой информацией и учитывая, что радиационные переходы между состояниями с сильно отличающимися моментами количества движения весьма маловероятны (см гл. 7), объясните изомеризм  ${}_{39}^{89}\text{Y}$ .

# Глава 24

## ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Ядерные реакции, как и химические реакции, не только являются источником информации, но и дают возможность практически использовать полученную информацию. Наши основные сведения о ядрах были получены при изучении их взаимодействия с другими ядрами, при бомбардировке их электронами и нейтронами, а реакции деления и синтеза открыли доступ к огромному резервуару ядерной энергии. Знакомство с ядерными реакциями мы начнем с описания системы центра масс и поперечного сечения взаимодействия — понятий, знание которых необходимо, чтобы разбираться в экспериментальных данных, а затем рассмотрим некоторые характерные реакции.

### § 24.1. СИСТЕМА ЦЕНТРА МАСС

Большая часть наших знаний об атомных ядрах и их взаимодействиях получена из экспериментов, в которых бомбардирующие частицы большой энергии сталкиваются с ядрами. Анализ этих столкновений существенно упрощается, если использовать систему координат, в которой движется центр масс сталкивающихся частиц, а не обычную неподвижную лабораторную систему координат.

Ограничимся случаем, когда частица с массой  $m_1$ , движущаяся в направлении  $+x$  со скоростью  $v$  ( $v \ll c$ ), налетает на первоначально покоящуюся частицу с массой  $m_2$  (рис. 24.1). (Ситуация, которая обычно встречается в ядерной физике.) Если  $x_1$  и  $x_2$  — координаты частиц 1 и 2 соответственно, то положение  $X$  центра масс двух частиц определяется уравнением

$$(m_1 + m_2)X = m_1x_1 + m_2x_2. \quad (24.1)$$

Продифференцируем это уравнение по времени

$$(m_1 + m_2)(dX/dt) = m_1(dx_1/dt) + m_2(dx_2/dt). \quad (24.2)$$

Производные масс отсутствуют, так как рассматриваются только нерелятивистские скорости. В нашем случае  $dx_1/dt = v$ ,  $dx_2/dt = 0$ , а скорость центра масс  $V$  равна  $V = dX/dt$ . Теперь уравнение (24.2) принимает вид  $(m_1 + m_2)V = m_1v$ , и скорость центра масс

$$V = \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) v. \quad (24.3)$$



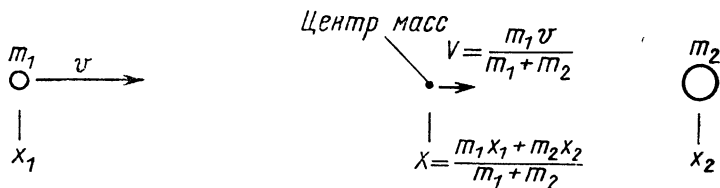


Рис. 24.1. Движение в лабораторной системе координат до столкновения, в случае когда  $m_2=2m_1$ .

Центр масс движется в направлении  $v$ , но со скоростью в  $m_1/(m_1 + m_2)$  раз меньшей.

Рассмотрим две частицы с точки зрения наблюдателя, находящегося в центре масс и движущегося вместе с ним (рис. 24.2). Этому наблюдателю кажется, что частица 1 приближается к нему *слева* со скоростью  $v - V$  относительно его, а частица 2 приближается к нему *справа* со скоростью  $-V$ . В системе центра масс суммарный импульс двух частиц равен

$$m_1(v - V) - m_2V = m_1v - m_1[m_1/(m_1 + m_2)]v - m_2[m_1/(m_1 + m_2)]v.$$

Если суммарный импульс до столкновения равен 0, то он должен быть равен 0 и после столкновения. Независимо от характера взаимодействия между частицами в момент столкновения они должны (в системе центра масс) разлетаться с равными и противоположно направленными импульсами. В случае не лобового, а скользящего столкновения частицы не будут дальше двигаться по оси  $x$ , как это показано на рис. 24.3, но тем не менее будут иметь равные и противоположно направленные импульсы, так что полный импульс системы будет, как и раньше, равен 0. Общая кинетическая энергия  $T'$  в системе центра масс также будет не такой, как в лабораторной системе. В системе центра масс  $T' = m_1(v - V)^2/2 + m_2V^2/2 = m_1v^2/2 - (m_1 + m_2)V^2/2$ , в то время как в лабораторной системе полная кинетическая энергия  $T$  равна

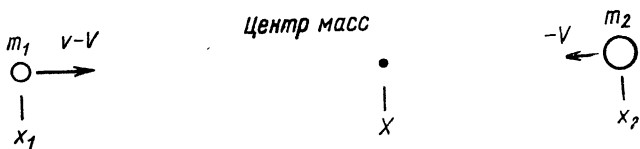
$$T = m_1v^2/2. \tag{24.4}$$

Откуда

$$T' = T - (m_1 + m_2)V^2/2. \tag{24.5}$$

Полная кинетическая энергия частиц в системе центра масс равна их полной кинетической энергии в лабораторной системе за вычетом кинетической энергии  $(m_1 + m_2)V^2/2$  движения центра масс.  $T'$  можно

Рис. 24.2. Движение в системе центра масс до столкновения, в случае когда  $m_2=2m_1$ .



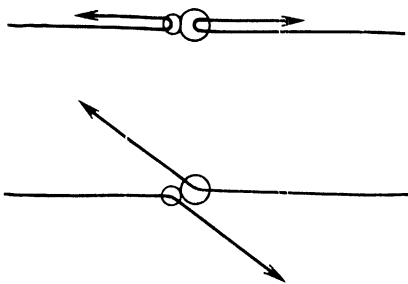


Рис. 24.3. Лобовое (сверху) и скользящее (внизу) столкновения при наблюдении в системе центра масс.

рассматривать как кинетическую энергию относительного движения частиц. Отношение  $T'/T$  равно

$$T'/T = m_2/(m_1 + m_2). \quad (24.6)$$

При упругом столкновении частиц не происходит потери кинетической энергии, хотя и может иметь место перераспределение кинетической энергии между частицами. В системе центра масс полные начальный и конечный импульсы равны 0, а сумма начальных кинетических энергий частиц равна сумме их конечных кинетических

энергий. Для того чтобы выполнялось первое условие, как мы отметили выше, частицы после соударения должны в системе центра масс разлетаться в точно противоположных направлениях, вдоль одной прямой. Независимо от того, совпадает ли эта прямая с первоначальной, должно выполняться соотношение

$$m_1 v'_1 = m_2 v'_2, \quad (24.7)$$

где  $v'_1$  и  $v'_2$  — скорости частиц после соударения. Согласно закону сохранения кинетической энергии должно выполняться соотношение

$$m_1(v - V)^2/2 + m_2 V^2/2 = m_1 v'^2/2 + m_2 v_2'^2/2. \quad (24.8)$$

Единственное решение, которое удовлетворяет обоим уравнениям (24.7) и (24.8), это

$$v'_1 = v - V; \quad (24.9)$$

$$v'_2 = V. \quad (24.10)$$

Частицы после столкновения разлетаются от центра масс с теми же скоростями, с которыми они приближались к нему до столкновения.

При неупругом соударении часть кинетической энергии теряется каким-нибудь образом. Так, при неупругом соударении макроскопических тел часть кинетической энергии переходит в тепло и звук. Когда в неупругом соударении участвуют ядра, то потерянная кинетическая энергия обычно переходит в энергию возбуждения, которая выделяется затем в виде  $\gamma$ -квантов. Если рассматриваются довольно большие энергии, то при снятии возбуждения возможно испускание нуклонов и мезонов, как мы узнаем из следующей главы. Анализируя столкновение в системе центра масс, легко определить максимальное количество кинетической энергии, которое может быть потеряно при сохранении импульса. Как видно из рис. 24.4, в столкновении, при котором обе частицы теряют всю свою кинетическую энергию относительно центра масс, все еще сохраняется импульс. Следовательно, максимальное уменьшение кинетической энергии при столкновении равно  $T'$  — полной

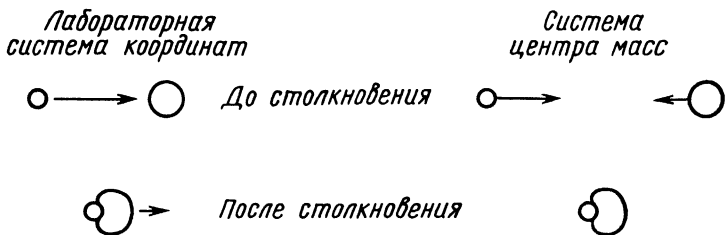


Рис. 24.4. Вид абсолютно неупругого столкновения в лабораторной системе координат и в системе центра масс.

кинетической энергии в системе центра масс, которая связана с полной кинетической энергией в лабораторной системе следующим соотношением:

$$T' = [m_2/(m_1 + m_2)] T. \quad (24.11)$$

### § 24.2. СЕЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Очень удобно выражать вероятность какого-либо взаимодействия бомбардирующей частицы с частицей-мишенью, используя понятие *сечения взаимодействия*, которое было введено в гл. 5 при описании опытов Резерфорда по рассеянию частиц. Вводя это понятие, мы рассматриваем каждую частицу-мишень в виде некоторой площади, называемой сечением, по отношению к падающей частице, как это показано на рис. 24.5. Любая налетающая частица, которая попадает в эту площадь, взаимодействует с частицей-мишенью. Таким образом, чем больше сечение, тем больше вероятность взаимодействия. Сечение взаимодействия частицы-мишени зависит от характера рассматриваемого процесса и от энергии налетающей частицы, оно может быть больше или меньше геометрического сечения частицы.

Предположим, что мы имеем пластину из некоторого вещества, площадь которой равна  $A$ , а толщина —  $dx$  (рис. 24.6). Если вещество содержит  $n$  атомов на единицу объема, то полное число ядер в пластине равно  $nAdx$ . Сечение каждого ядра для какого-то конкретного взаимодействия равно  $\sigma$ , так что общее сечение всех ядер пластины равно  $nA\sigma dx$ . Если в бомбардирующем пучке имеется  $N$  налетающих частиц, то число  $dN$ , которое провзаимодействует с ядрами пластины, можно определить следующим образом:

$$\frac{\text{Число взаимодействующих частиц}}{\text{Число налетающих частиц}} = \frac{\text{Общее поперечное сечение}}{\text{Площадь мишени}}; \quad dN/N = nA\sigma dx/A = n\sigma dx. \quad (24.12)$$

Уравнение (24.12) справедливо только для бесконечно тонкой пластины. Чтобы найти долю налетающих частиц, которые провзаимодействуют с ядрами пластины конечной толщины, нужно проинтегрировать  $dN/N$ . Если предположить, что каждая налетающая частица может

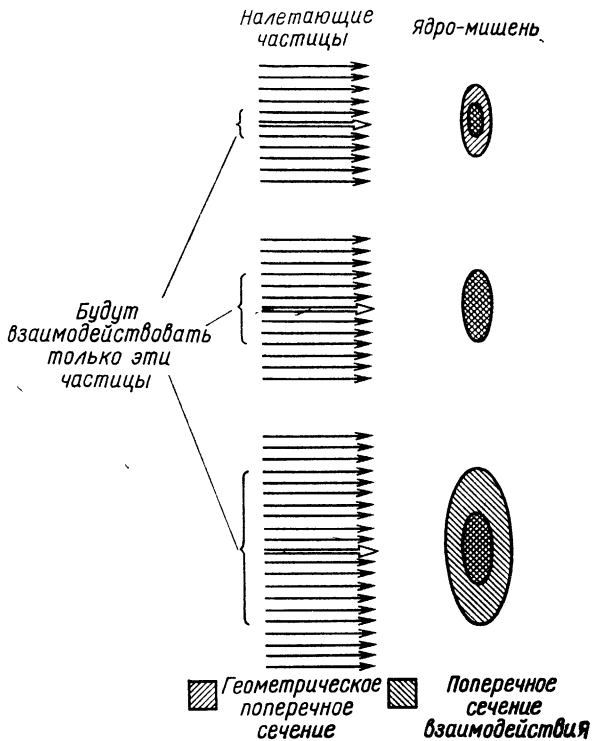
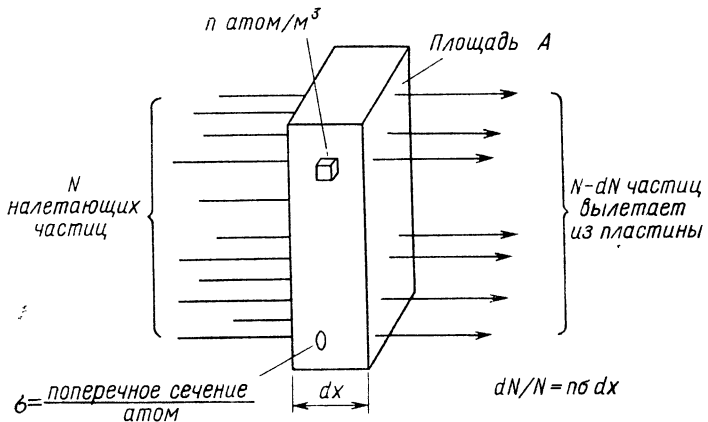


Рис. 24.5. Понятие поперечного сечения. Поперечное сечение взаимодействия может быть больше, равно или меньше геометрического поперечного сечения.

Рис. 24.6. Соотношение между поперечным сечением и интенсивностью пучка.



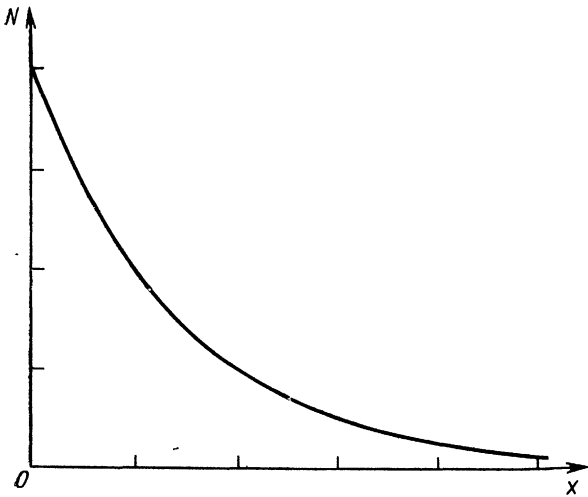


Рис. 24.7. Число частиц, проникающее в мишень, экспоненциально уменьшается с толщиной мишени.

испытать только одно взаимодействие, то можно считать, что после прохождения слоя пластины толщиной  $dx$  из пучка выйдет  $dN$  частиц. Поэтому мы должны ввести в уравнение (24.12) знак минус

$$-dN/N = \sigma dx. \quad (24.13)$$

Считая, что начальное число налетающих частиц равно  $N_0$ , имеем

$$\int_{N_0}^N dN/N = -\sigma \int_0^x dx; \quad \ln N - \ln N_0 = -\sigma x;$$

$$N = N_0 \exp(-\sigma x). \quad (24.14)$$

Число частиц  $N$ , не испытавших взаимодействия, экспоненциально уменьшается при увеличении толщины пластины  $x$  (рис. 24.7). Число частиц, которые испытали взаимодействие в пластине, равно, очевидно,

$$N_0 - N = N_0 [1 - \exp(-\sigma x)]. \quad (24.15)$$

Легко показать, что при малых  $x$  уравнение (24.15) переходит в уравнение (24.12). Если  $x$  очень мало, то

$$\exp(-\sigma x) \approx 1 - \sigma x; \quad N_0 - N \approx N_0 - N_0(1 - \sigma x) \approx N_0 \sigma x$$

и

$$dN/N \approx (N_0 - N)/N_0 \approx \sigma x.$$

Понятие поперечного сечения часто применяется и в тех случаях, когда в результате взаимодействия налетающей частицы с частицей-мишенью налетающая частица поглощается. В таких случаях величина  $\sigma$  называется *коэффициентом поглощения* вещества мишени. Коэффициент поглощения обозначается через  $\alpha$

$$\alpha = \sigma. \quad (24.16)$$

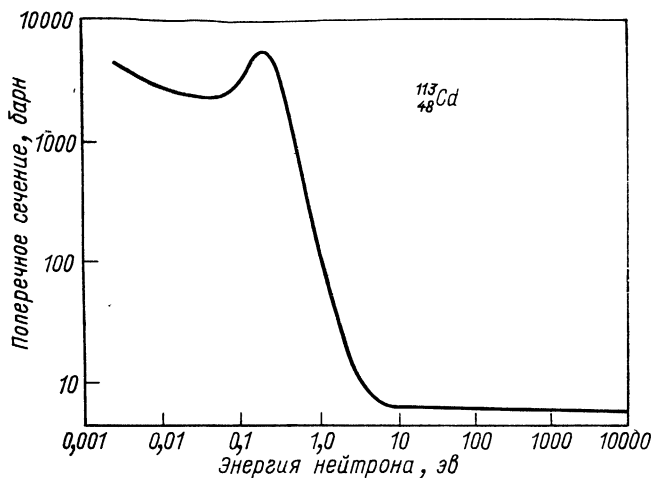


Рис. 24.8. Поперечное сечение поглощения нейтронов в  $^{113}_{48}\text{Cd}$  меняется в зависимости от энергии нейтронов.

Чем больше коэффициент поглощения, тем более эффективно материал мишени ослабляет пучок падающих частиц. Поскольку сечение взаимодействия является площадью, его следует выражать в  $\text{м}^2$ , но практически его удобней выражать в *барнах*, причем 1 *барн* =  $10^{-28} \text{ м}^2$ . По порядку величины *барн* совпадает с геометрическим поперечным сечением ядра. Сечения большинства ядерных реакций зависят от энергии налетающих частиц. На рис. 24.8 показано, как сечение поглощения нейтронов в  $^{113}_{48}\text{Cd}$  меняется в зависимости от энергии нейтронов. Узкий пик при энергии 0,176 эв связан с наличием характерного энергетического уровня в образующемся ядре  $^{114}_{48}\text{Cd}$ .

### § 24.3. СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА

Средней длиной свободного пробега ( $l$ ) частицы в веществе называется среднее расстояние, которое может пройти в веществе частица до того, как она испытает взаимодействие с ядром-мишенью. Вероятность  $f$  того, что налетающая частица испытает взаимодействие в пластине толщиной  $\Delta x$ , равна

$$f = n\sigma\Delta x, \quad (24.17)$$

откуда число раз  $N$ , которое частица может пройти сквозь пластину, не испытав взаимодействия, равно в среднем

$$N = 1/n\sigma\Delta x. \quad (24.18)$$

Это действительно так, поскольку  $Nf = 1$ . Таким образом, среднее расстояние, которое проходит частица до взаимодействия, составляет  $N\Delta x = 1/n\sigma$ , а это и есть по определению средняя длина свободного пробега.

Следовательно,

$$l = 1/n\sigma. \quad (24.19)$$

Установлено, что сечение взаимодействия нейтрино с веществом (см. § 23.9) равно примерно  $10^{-47} \text{ м}^2$ . Воспользуемся уравнением (24.19) и найдем среднюю длину свободного пробега нейтрино в железе. Атомная масса железа равна 55,9, так что масса одного атома железа есть

$$m_{\text{Fe}} = 55,9 \text{ а. е. м./атом} \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг/а. е. м.} = 9,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг/атом.}$$

Так как плотность железа  $7,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , то число атомов в  $1 \text{ м}^3$  железа составит  $n = 7,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 / 9,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг/атом} = 8,4 \cdot 10^{28} \text{ атом/м}^3$ , откуда средняя длина свободного пробега нейтрино в железе равна  $l = 1/n\sigma = 1/8,4 \cdot 10^{26} \text{ атом/м}^3 \cdot 10^{-47} \text{ м}^2 = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ м}$ .

Световой год (расстояние, которое проходит свет в свободном пространстве за год) составляет  $9,46 \cdot 10^{15} \text{ м}$ , и средняя длина свободного пробега в железе оказывается равной

$$l = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ м} / (9,46 \cdot 10^{15} \text{ м/световой год}) = 130 \text{ световых лет.}$$

В процессе ядерных реакций, которые происходят на Солнце и на других звездах, рождаются огромные потоки нейтрино и эти потоки практически без помех движутся во вселенной. Количество нейтрино во вселенной значительно больше, чем атомов, и эта диспропорция продолжает увеличиваться. Энергия, которую несут нейтрино, по-видимому, навсегда потеряна в том смысле, что она не может быть превращена в другие виды энергии.

#### § 24.4. СОСТАВНЫЕ ЯДРА

Многие ядерные реакции протекают фактически в две отдельные стадии. Вначале налетающая частица попадает в ядро-мишень и, объединяясь с ним, образует новое ядро, называемое *составным*, или промежуточным, атомный номер и массовое число этого ядра равны соответственно сумме атомных номеров и массовых чисел первичной частицы и ядра-мишени. Составное ядро «не помнит», как оно образовалось, так как нуклоны перемешиваются в ядре независимо от их происхождения, а энергия, принесенная налетевшей частицей, распределяется между всеми нуклонами. Следовательно, составное ядро может образоваться различными путями. Чтобы проиллюстрировать это, в табл. 24.1 изображены шесть реакций, которые приводят к образованию составного ядра  ${}^{14}_7\text{N}^*$ . (Звездочка означает возбужденное состояние. Составное ядро всегда существует в возбужденном состоянии, при этом минимальное значение энергии возбуждения равно энергии связи налетающей частицы в этом ядре.) Ядра  ${}^{13}_7\text{N}$  и  ${}^{11}_6\text{C}$  являются  $\beta$ -радиоактивными и их периоды полураспада настолько малы, что не позволяют подробно изучить реакции с их участием, приводящие к образованию ядра  ${}^{14}_7\text{N}^*$ . Несмотря на это, нет сомнений в том, что эти реакции могут происходить. Периоды полураспада составных ядер настолько малы ( $\sim 10^{-16} \text{ сек}$  или около этого), что

Таблица 24.1

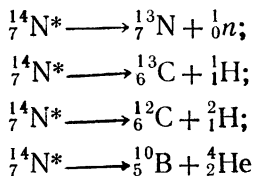
**Ядерные реакции, приводящие к образованию составного ядра  ${}^1_2\text{N}^*$ .**  
 (Приведенные энергии возбуждения вычислены исходя из масс частиц, участвующих в реакциях. К энергии возбуждения следует добавлять величину кинетической энергии налетающей частицы. Эта величина определяется динамикой реакции в координатной системе центра масс).

---

${}^{13}_7\text{N} + {}^1_0n \rightarrow {}^{14}_7\text{N}^*$	(10,5 Мэв)
${}^{13}_6\text{C} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}^*$	(7,5 Мэв)
${}^{12}_6\text{C} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}^*$	(10,3 Мэв)
${}^{11}_6\text{C} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}^*$	(22,7 Мэв)
${}^{11}_5\text{B} + {}^3_2\text{He} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}^*$	(20,7 Мэв)
${}^{10}_5\text{B} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}^*$	(11,6 Мэв)

---

исключают возможность прямого экспериментального наблюдения этих ядер, в то же время они достаточно велики по сравнению со временем  $10^{-21}$  сек, которое требуется для того, чтобы заряженная частица с энергией в несколько Мэв успела пройти через ядро. Данное составное ядро может испытать распад одним или несколькими различными способами, в зависимости от энергии возбуждения ядра. Так, ядро  ${}^{14}_7\text{N}^*$  с энергией возбуждения, скажем, 12 Мэв может распадаться следующими способами:



или может испустить один или несколько  $\gamma$ -квантов с общей энергией, равной 12 Мэв, но это ядро *не может* испытать распад путем испускания  ${}^1_1\text{H}$  или  ${}^3_2\text{He}$ , так как для этого у него не хватает энергии. Обычно составное ядро распадается определенным способом в характерное возбужденное состояние. С помощью капельной модели ядра, описанной в гл. 22, можно дать интересную интерпретацию образования и распада составного ядра.

С точки зрения этой модели, возбужденное ядро аналогично капле горячей жидкости, в которой энергия связи испущенных частиц соответствует теплоте испарения молекул жидкости. Охлаждение такой жидкой капли будет происходить путем испарения одной или большого числа молекул. Причем процесс испарения происходит тогда, когда



в результате статистических флуктуаций распределения энергии внутри жидкой капли одна из молекул получит количество энергии, достаточное для того, чтобы она могла вылететь из капли. Точно так же и составное ядро находится в возбужденном состоянии до тех пор, пока в какой-то момент один нуклон или группа нуклонов не получит заметной доли энергии возбуждения, чтобы покинуть ядро. Промежуток времени, который проходит между образованием и распадом составного ядра, хорошо согласуется с таким представлением.

Большой класс ядерных реакций может быть представлен следующим образом:



Эта формула означает, что в результате взаимодействия частицы  $a$  с ядром  $X$  образуется ядро  $Y$  и частица  $b$ . Обычно уравнение (24.20) пишут в виде  $X(a, b)Y$ . Так,  ${}^{12}_6\text{C}(d, n){}^{13}_7\text{N}$  означает реакцию между налетающим дейтроном ( $d = {}^2_1\text{H}$ ) и ядром  ${}^{12}_6\text{C}$ , в результате которой образуется ядро  ${}^{13}_7\text{N}$  и испускается нейтрон.

#### § 24.5. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Сведения о возбужденных состояниях ядер можно получить, изучая ядерные реакции, а также радиоактивный распад ядер. Наличие возбужденного состояния обнаруживается по пику в ходе кривой, описывающей зависимость поперечного сечения от энергии для какой-нибудь определенной реакции, например для реакции нейтронного захвата (см. рис. 24.8). Такой пик называется *резонансом*, по аналогии с обычным акустическим или радиочастотным резонансом. Вероятность образования составного ядра больше в том случае, когда энергия возбуждения соответствует одному из энергетических уровней составного ядра, и меньше при других значениях энергии возбуждения.

Реакция  ${}^{113}_{48}\text{Cd}(n, \gamma){}^{114}_{48}\text{Cd}$  (см. рис. 24.8) имеет резонанс при энергии 0,176 эв, его ширина (на половине максимальной высоты) равна  $\Gamma = 0,115$  эв. С помощью принципа неопределенности, записанного в виде  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ , мы можем связать ширину уровня  $\Gamma$ , отвечающего возбужденному состоянию, со средним временем жизни этого состояния. Ширина  $\Gamma$ , очевидно, соответствует неопределенности  $\Delta E$  энергии состояния, а среднее время жизни  $\tau$  — неопределенности  $\Delta t$  во времени, когда состояние распадается (в рассмотренном выше примере — путем испускания  $\gamma$ -кванта). Обычно *среднее время жизни возбужденного состояния* определяется с помощью следующего соотношения:

$$\tau = \hbar / \Gamma. \quad (24.21)$$

В случае  $(n, \gamma)$  реакции на кадмии ширина уровня 0,115 эв отвечает среднему времени жизни составного ядра:

$$\tau = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек} / (0,115 \text{ эв} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эв}) = 5,73 \cdot 10^{-15} \text{ сек.}$$

## § 24.6. КУЛОНОВСКИЙ БАРЬЕР

Как мы узнали из предыдущей главы, каждое ядро окружено электростатическим потенциальным барьером, который препятствует как проникновению в ядро, так и вылету из него положительно заряженных частиц. Нейтроны, не имеющие заряда, не сталкиваются с этим *кулоновским барьером* и поэтому поглощаются и испускаются ядрами более легко, чем протоны, дейтроны и  $\alpha$ -частицы. На рис. 24.9 изображены потенциальные энергии нейтрона и протона вблизи ядра. Высота кулоновского барьера составляет  $3 \text{ Мэв}$  для ядра углерода,  $13 \text{ Мэв}$  для ядра серебра и  $20 \text{ Мэв}$  для ядра свинца.

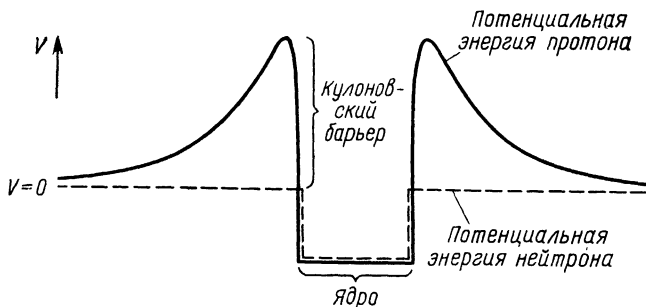
Видно, что нейтрон любой энергии может проникнуть в ядро, просто «сваливаясь» в его потенциальную яму, как катящийся мяч падает в лунку в земле, в то время как налетающий протон сталкивается как бы с потенциальным холмом. С классической точки зрения протон должен был бы обладать энергией, по крайней мере равной высоте барьера, чтобы проникнуть в ядро. С точки зрения квантовой механики протон может иметь и меньшую энергию, но вероятность проникновения будет при этом мала. Таким образом, высота кулоновского барьера является эффективной пороговой энергией для ядерных реакций, идущих с участием протонов, дейтронов и  $\alpha$ -частиц, для нейтронов же такой порог отсутствует. На рис. 24.10 для сравнения показано, как меняются поперечные сечения ядерных реакций, идущих с участием протонов и нейтронов, в зависимости от энергии.

Кулоновский барьер также препятствует испусканию заряженной частицы из ядра. При достаточной энергии возбуждения ядро испустит нейтрон с большей вероятностью, чем протон, и поэтому, например, реакции типа  $(d, n)$  более распространены, чем реакции  $(d, p)$ .

## § 24.7. ДЕЛЕНИЕ ЯДРА

Другим типом ядерных реакций, который можно изучать с помощью капельной модели, является *деление*. При делении тяжелое ядро ( $A > \sim 230$ ) расщепляется на два более легких. Если жидкую каплю возбудить соответствующим образом, она начнет колебаться. Пример

Рис. 24.9. Потенциальная энергия нейтрона и протона вблизи ядра.



одного из возможных видов таких колебаний показан на рис. 24.11. Восстанавливающая сила поверхностного натяжения всегда стремится придать капле сферическую форму, но из-за инерции движущихся молекул жидкости капля «проскакивает» сферическую форму и начинает принимать другую крайнюю форму деформации.

Если считать, что в ядрах существуют силы поверхностного натяжения, то, находясь в возбужденном состоянии, ядра могут колебаться подобно жидким каплям, но при этом они будут также подвергаться действию разрушающих сил, обусловленных взаимным электростатическим отталкиванием протонов. При деформации сферического ядра короткодействующие восстанавливающие силы поверхностного натяжения должны быть больше дальнедействующих сил расталкивания и сил инерции, связанных с движением ядерного вещества. Если степень деформации невелика, то это условие выполняется, и ядро будет испытывать колебания до тех пор, пока не потеряет энергию возбуждения в результате  $\gamma$ -распада. Если же степень деформации достаточно велика, то сил поверхностного натяжения может оказаться недостаточно, чтобы вновь сблизить далеко разошедшиеся группы протонов, и ядро развалится на две части. Такой процесс деления показан на рис. 24.12.

Новые ядра, которые образуются в результате деления, называются осколками деления. Обычно *осколки деления* имеют разные массы (рис. 24.13), а поскольку в тяжелых ядрах отношение числа нейтронов к числу протонов больше, чем в легких, то в них имеется избыток нейтронов.

Для уменьшения этого избытка сразу же после образования осколков происходит испускание двух или трех нейтронов, а последующие  $\beta$ -распады доводят отношение числа нейтронов к числу протонов в осколках до стабильных значений.

Тяжелые ядра испытывают деление, когда они получают энергию возбуждения (около 5 Мэв), достаточную для того, чтобы вызвать сильные колебания. Некоторые ядра, в особенности  ${}_{92}^{235}\text{U}$ , достаточно возбуждаются при простом поглощении дополнительного нейтрона и разваливаются на два осколка. Для деления других ядер, например,  ${}_{92}^{238}\text{U}$  (который составляет 99,3% природного урана, остальная часть приходится на  ${}_{92}^{235}\text{U}$ ), необходима энергия возбуждения, превышающая

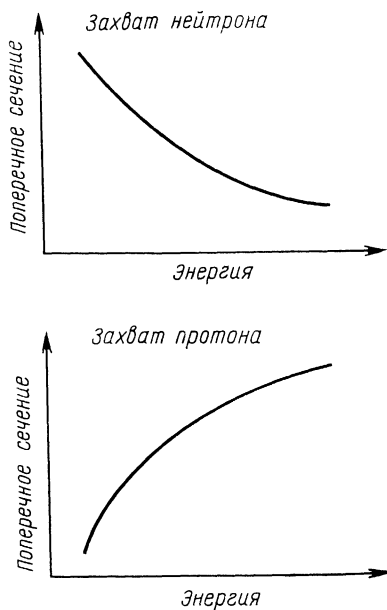


Рис. 24.10. Поперечные сечения захвата нейтрона и протона меняются по-разному в зависимости от энергии частиц.

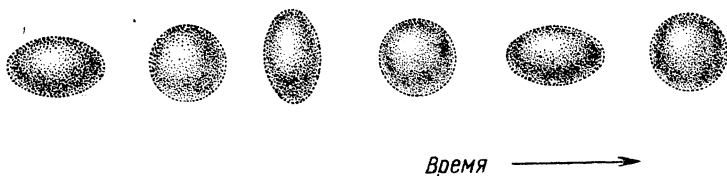


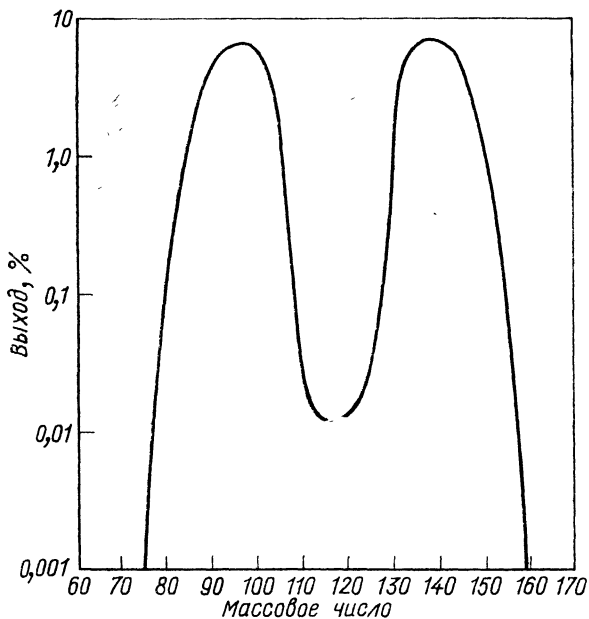
Рис. 24.11. Колебания жидкой капли.



Рис. 24.12. Деление ядра с точки зрения капельной модели.

энергию связи, выделяющуюся при поглощении дополнительного нейтрона. Такие ядра испытывают деление только под действием быстрых нейтронов, кинетическая энергия которых  $> 1$  Мэв. Деление происходит не только при возбуждении ядер после нейтронного захвата, но также и при других способах возбуждения, например, при бомбардировке ядер  $\gamma$ -квантами и протонами. Некоторые нуклиды настолько нестабильны, что могут испытывать спонтанное деление, однако они имеют все же большую вероятность испытать  $\alpha$ -распад.

Рис. 24.13. Распределение массовых чисел осколков при делении.



Наиболее замечательным свойством ядерного деления является величина выделяемой при этом энергии. Эту энергию легко вычислить. В тяжелых делящихся нуклидах с массовыми числами около 240 энергия связи составляет около  $7,6 \text{ Мэв/нуклон}$ , а у осколков деления с массовыми числами около 120 эта величина равна примерно  $8,5 \text{ Мэв/нуклон}$ . Таким образом, при делении высвобождается  $0,9 \text{ Мэв/нуклон}$  — более  $200 \text{ Мэв}$  при 240 нуклонах, участвующих в делении. В обычных химических реакциях, которые происходят, например, при сгорании угля и нефти, выделяется всего несколько электронвольт на одну реакцию, и даже в ядерных реакциях (иных, чем деление) выделяется не более нескольких миллионов электронвольт. При делении большая часть энергии выделяется в виде кинетической энергии осколков. На долю нейтронов,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей, а также нейтрино, испускаемых при делении, приходится около 20% всей выделяемой энергии.

### § 24.8. ЦЕПНАЯ РЕАКЦИЯ

В 1939 г., сразу же после открытия деления ядер, было установлено, что, поскольку нейтроны могут вызвать деление некоторых ядер с последующим образованием дополнительных нейтронов, в принципе осуществима самоподдерживающаяся последовательность делений. Для того чтобы такая цепная реакция могла пойти в сборке из делящегося материала, должно выполняться простое условие: нужно, чтобы в среднем, по крайней мере при каждом делении, какой-либо возникающий нейтрон вызывал следующее деление. Если слишком мало нейтронов вызывает деление, реакция замедлится и остановится. Если при каждом делении точно один нейтрон вызывает следующее деление, энергия будет выделяться с постоянной скоростью. И, наконец, если частота делений возрастает, энергия будет выделяться так быстро, что может произойти взрыв. Эти условия называются соответственно *подкритическими*, *критическими* и *надкритическими*.

Рассмотрим основные проблемы, возникающие при конструировании *ядерного реактора* — установки для контролируемого производства энергии, выделяющейся при делении ядер. В качестве примера мы будем иметь в виду реактор на природном уране, аналогичный построенному в 1942 г. Ферми для того, чтобы впервые продемонстрировать возможность осуществления цепной реакции.

Вначале рассмотрим потери нейтронов, связанные с утечкой через поверхность реактора и с поглощением, не приводящим к делению. Утечку можно существенно уменьшить, увеличив размеры реактора, так как у большого объекта отношение поверхности к объему меньше, чем у небольшого объекта. Вторая проблема более сложна, так как в природном уране содержится только 0,7% делящегося изотопа  ${}_{92}^{235}\text{U}$ . Более распространенный изотоп  ${}_{92}^{238}\text{U}$  легко захватывает быстрые нейтроны, но энергию возбуждения, обусловленную захватом, он обычно выделяет путем простого испускания  $\gamma$ -квантов, а деления не испытывает. Однако поперечное сечение захвата медленных нейтронов  ${}_{92}^{238}\text{U}$

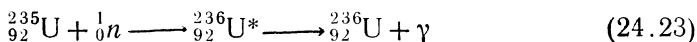
довольно мало, в то время как поперечное сечение деления  ${}^{235}_{92}\text{U}$ , обусловленного захватом медленных нейтронов, составляет 550 *барн* — во много раз больше, чем его геометрическое сечение. Следовательно, необходимо быстро замедлять нейтроны, образующиеся при делении, чтобы затруднить их захват  ${}^{238}_{92}\text{U}$  и обеспечить дальнейшее деление  ${}^{235}_{92}\text{U}$ .

Для замедления нейтронов деления уран в реакторе размещается в матрице из *замедлителя* — вещества, ядра которого поглощают энергию налетающих на них быстрых нейтронов без захвата последних. Точное количество энергии, теряемой движущейся частицей при упругом соударении с другой частицей, зависит от характера взаимодействия, но, как правило, потеря энергии максимальна, когда массы соударяющихся частиц равны. Однако водород, ядра которого (протоны) имеют массы, почти равные массам нейтронов, легко захватывает нейтроны с образованием дейтронов



Дейтроны с меньшей вероятностью вступают в реакцию с нейтронами, и поэтому *тяжелая вода*, молекулы которой содержат атомы дейтерия вместо атомов водорода, является подходящим замедлителем. В первом реакторе в качестве замедлителя был использован углерод в виде графита, поскольку в то время графит в необходимых количествах был более доступен, чем тяжелая вода, кроме того,  ${}^{12}_6\text{C}$  имеет тоже малое поперечное сечение захвата нейтронов.

Поперечное сечение деления  ${}^{235}_{92}\text{U}$  медленными нейтронами составляет 550 *барн*, но так как в природном уране содержится только 0,7% этого изотопа, то поперечное сечение деления «среднего» ядра урана равно  $0,007 \times 550$ , или 3,9 *барн*. Поперечное сечение радиационного захвата нейтрона ядром  ${}^{235}_{92}\text{U}$



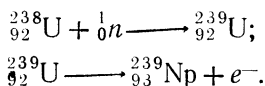
составляет 101 *барн*; поперечное сечение «среднего» ядра урана для этого процесса соответственно равно  $0,007 \times 101$ , или 0,7 *барн*. У более распространенного изотопа  ${}^{238}_{92}\text{U}$  (содержание 99,3%) поперечное сечение радиационного захвата медленных нейтронов 2,8 *барн*, поперечное сечение для «среднего» ядра урана будет  $0,993 \times 2,8$ , или 2,8 *барн*. Таким образом, среднее поперечное сечение деления составляет 3,9 *барн*, а среднее сечение поглощения равно  $0,7 + 2,8 = 3,5$  *барн*. Это значит, что только половина медленных нейтронов, захваченных в блоке урана, вызовет деление. Так как при каждом делении  ${}^{235}_{92}\text{U}$  высвобождается в среднем по 2,5 нейтрона, то при каждом делении может быть потеряно не более 0,5 нейтрона, чтобы могла идти самоподдерживающаяся цепная реакция.

Реактор начинает работать, когда достаточно большое количество делящегося вещества располагается в одном месте в присутствии замедлителя. Один блуждающий нейтрон, появившийся из космического

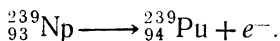
излучения или при спонтанном делении, попадает в ядро  ${}^{235}_{92}\text{U}$  и вызывает его расщепление, при этом возникает два или три дополнительных нейтрона. В результате столкновений с ядрами замедлителя эти нейтроны замедляются от энергий в несколько *Мэв* до энергий ниже *1 эв* и затем вызывают дальнейшее деление. Промежуток времени от возникновения нейтрона деления до его последующего поглощения длится менее миллисекунды (*0,001 сек*). Необходимо иметь возможность контролировать скорость цепной реакции. Контроль осуществляется с помощью стержней, сделанных из материала, который хорошо поглощает медленные нейтроны (такого, как кадмий или бор). При введении этих стержней в реактор скорость реакции резко уменьшается. Энергия, которая вырабатывается в ядерном реакторе, выделяется в виде тепла, которое можно извлечь с помощью жидкого или газообразного теплоносителя, циркулирующего через реактор.

### § 24.9. ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

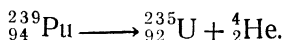
Элементы с атомными номерами более 92 (атомный номер урана) имеют такие короткие периоды полураспада, что если бы они возникли в момент образования Земли, то к данному моменту они бы давно исчезли. Эти *трансурановые элементы* можно получить в лабораторных условиях бомбардировкой нейтронами некоторых тяжелых нуклидов. Например,  ${}^{238}_{92}\text{U}$  может поглотить нейтрон и превратиться в  ${}^{239}_{92}\text{U}$ , который, испытывая  $\beta$ -распад ( $T_{1/2} = 2,3 \text{ мин}$ ), переходит в  ${}^{239}_{93}\text{Np}$ , являющийся изотопом трансуранового элемента *нептуния*:



Этот изотоп нептуния также радиоактивен. Испытывая  $\beta$ -распад с периодом полураспада 2,3 дня, он превращается в изотоп трансуранового элемента *плутония*:



Плутоний в результате  $\alpha$ -распада с периодом полураспада, равным 24 000 лет переходит в  ${}^{235}_{92}\text{U}$ :



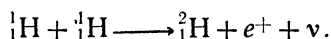
Интересно отметить, что  ${}^{239}_{94}\text{Pu}$ , как и  ${}^{235}_{92}\text{U}$ , является делящимся материалом, и может быть использован в ядерных реакторах и для производства ядерного оружия. Плутоний отличается от урана по своим химическим свойствам, поэтому его легче отделить от  ${}^{238}_{92}\text{U}$ , остающегося после нейтронного облучения, чем отделить изотоп  ${}^{235}_{92}\text{U}$  от более распространенного изотопа  ${}^{238}_{92}\text{U}$  в природном уране. Периоды полураспада трансурановых элементов, следующих после эйнштейния ( $Z = 99$ ), настолько малы, что их трудно выделить в заметных

количества, хотя их и можно различными способами идентифицировать. Самым большим атомным номером из известных к настоящему времени трансурановых элементов обладает лоуренсий ( $Z = 103$ ).

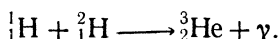
### § 24.10. ТЕРМОЯДЕРНАЯ ЭНЕРГИЯ

Основной экзотермической реакцией, которая идет в звездах и, следовательно, служит источником почти всей энергии во вселенной, является реакция слияния ядер водорода в ядра гелия. В звездных условиях идут две различные последовательности реакций. В одной из них, называемой *протон-протонным циклом*, прямое столкновение протонов приводит к образованию более тяжелых ядер, которые в свою очередь, сталкиваясь, образуют ядра гелия. В другой последовательности реакций, называемой *углеродным циклом*, ядра углерода последовательно поглощают протоны до тех пор, пока они в конце концов вновь не превратятся в ядра углерода в результате испускания  $\alpha$ -частиц.

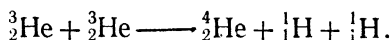
Начальной реакцией протон-протонного цикла является реакция образования дейтронов в результате простого объединения двух протонов с испусканием позитрона



Затем дейтрон может объединиться с протоном с образованием ядра

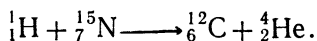
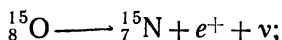
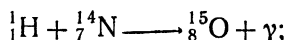
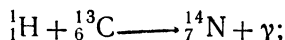
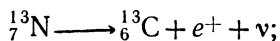
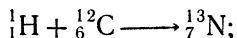


Наконец, два ядра  ${}^3_2\text{He}$  вступают в реакцию с образованием ядра  ${}^4_2\text{He}$  и двух протонов



Полная выделившаяся при этом энергия составляет  $(\Delta m)c^2$ , где  $\Delta m$  — разница между массами четырех протонов и массами  $\alpha$ -частиц и двух позитронов (она оказывается равной 24,7 Мэв). На рис. 24.14 показана вся рассмотренная цепочка.

Углеродный цикл протекает следующим образом:





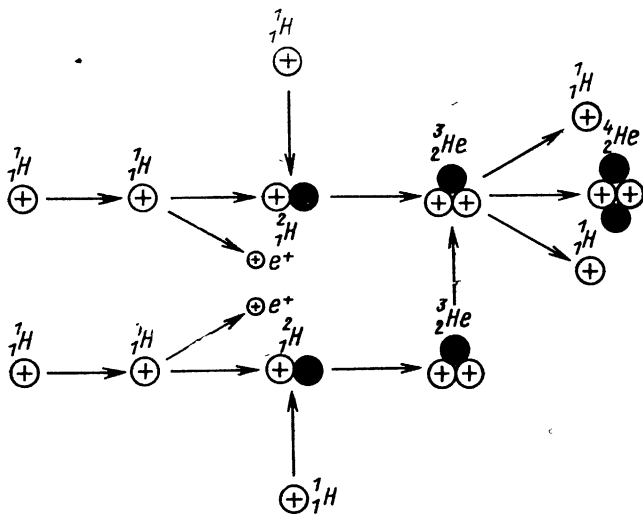


Рис. 24.14. Протон-протонный цикл. Это одна из двух цепочек ядерных реакций, которые происходят на Солнце, приводящая к объединению четырех ядер водорода в ядро гелия с выделением энергии.

В результате цикла происходит, как и раньше, образование  $\alpha$ -частицы и двух позитронов из четырех протонов, выделение энергии равно  $24,7 \text{ Мэв}$ . Первоначальное ядро  ${}^{12}_6\text{C}$  выступает в роли своеобразного катализатора процесса, так как оно вновь появляется в конце (рис. 24.15). Самоподдерживающиеся реакции слияния могут идти только в условиях чрезвычайно высоких температур и давлений, при которых рассматриваемые ядра имеют достаточную энергию для того, чтобы вступить в реакцию, несмотря на взаимное электростатическое отталкивание, и когда реакции происходят настолько часто, что компенсируют потери энергии, связанные с излучением в окружающее пространство. Условия внутри звезд вполне отвечают этим требованиям. На Солнце, внутренняя температура которого по оценкам составляет  $2 \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{K}$ , с большой вероятностью может идти протон-протонный цикл. Вообще, углеродный цикл более эффективен при высоких температурах, а протон-протонный цикл — при низких. Поэтому звезды более горячие, чем Солнце, получают свою энергию в основном за счет первого цикла, а звезды более холодные, чем Солнце, получают большую часть своей энергии за счет второго цикла.

Энергия, выделяющаяся при слиянии легких ядер в более тяжелые, часто называется *термоядерной энергией*, особенно когда речь идет о реакциях синтеза, управляемых человеком. В земных условиях нельзя рассчитывать на практическое применение ни протон-протонного, ни углеродного циклов, так как их осуществление практически невозможно. По всей вероятности, наиболее перспективными реакциями синтеза, которые могут служить источниками энергии на Земле, являются реак-

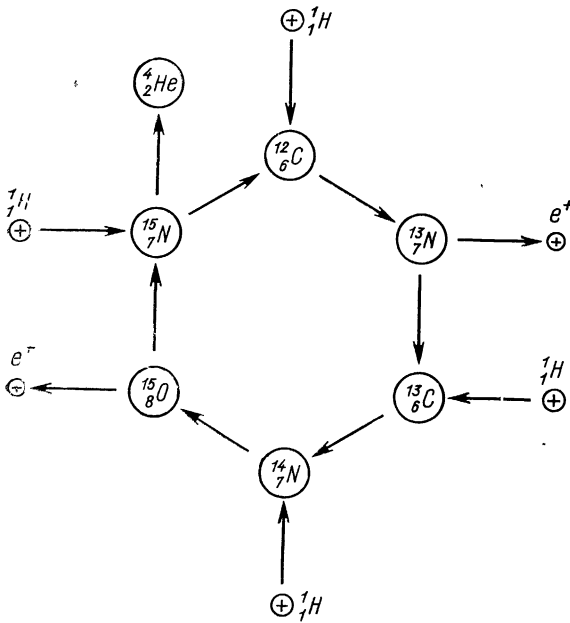
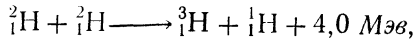
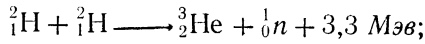
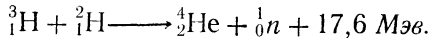


Рис. 24.15. Углеродный цикл также состоит в объединении четырех ядер водорода в ядро гелия с выделением энергии. В результате последовательности реакций ядро  ${}^{12}_6\text{C}$  остается неизменным.

ции непосредственного объединения двух дейтронов любым из следующих способов.



а также непосредственное объединение дейтрона и тритона с образованием  $\alpha$ -частицы



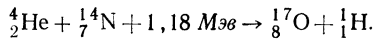
Для того чтобы можно было воспользоваться этими реакциями, необходимо иметь большой и дешевый источник дейтерия. Таким источником являются моря и океаны земного шара, содержащие около 0,015% дейтерия — всего около  $10^{13}$  т! Кроме того, нужен более эффективный способ осуществления реакций синтеза, чем простая бомбардировка мишени быстрыми частицами с помощью ускорителя, так как для работы ускорителя требуется значительно больше энергии, чем может быть получено в результате относительно небольшого числа реакций, происходящих в мишени. В настоящее время эту проблему пытаются решить, работая с горячим полностью ионизованным газом, содержащим дейтерий или дейтериево-тритиевую смесь и удерживаемым сильным магнитным полем. Высокие температуры нужны для того, чтобы у отдельных ядер  ${}^2_1\text{H}$  и  ${}^3_1\text{H}$  было достаточно энергии для сближения и вступления в реакцию, несмотря на их электростатическое

отталкивание. Магнитное поле используется как сосуд для хранения реагирующего газа и для предотвращения его контакта с другими материалами, которые могут охладить или загрязнить его. Вероятность того, что газ расплавит стенки, мала, так как газ, даже находясь при температуре в несколько миллионов градусов Кельвина, фактически не имеет высокой плотности энергии. Поскольку трудности, стоящие на пути создания термоядерных реакторов, значительно серьезней, чем в случае реакторов деления, есть некоторые сомнения в возможности практического решения в ближайшем будущем этой проблемы.

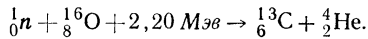
## Задачи

Массы нейтральных атомов изотопов, упоминающихся ниже, равны в *а. е. м.*:  ${}^1_1\text{H}$ , 1,007825;  ${}^3_1\text{H}$ , 3,016050;  ${}^3_2\text{He}$ , 3,016030;  ${}^4_2\text{He}$ , 4,002603;  ${}^{10}_5\text{B}$ , 10,0129;  ${}^{12}_6\text{C}$ , 12,0000;  ${}^{13}_6\text{C}$ , 13,0034;  ${}^{14}_7\text{N}$ , 14,0031;  ${}^{16}_8\text{O}$ , 15,9949;  ${}^{17}_8\text{O}$ , 16,9994. Масса нейтрона равна 1,008 665 *а. е. м.* Атомные массы элементов приведены в табл. 10.1.

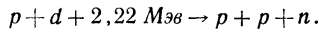
1. Определите, какую минимальную энергию в лабораторной системе координат должна иметь  $\alpha$ -частица, чтобы пошла реакция



2. Определите, какую минимальную энергию в лабораторной системе должен иметь нейтрон, чтобы пошла реакция



3. Определите, какую минимальную энергию в лабораторной системе должен иметь протон, чтобы пошла реакция



4. Частица с массой  $m_1$  сталкивается с находящейся в покое частицей с массой  $m_2$ . Покажите, что при условии  $m_1 > m_2$  максимальный угол в лабораторной системе, на который может рассеяться частица с массой  $m_1$ ,  $\theta_{\text{макс}} = \arcsin m_2/m_1$ .

5. В  $1 \text{ м}^3$  алюминия содержится  $6 \cdot 10^{28}$  атомов. Пучок нейтронов с энергией  $0,5 \text{ Мэв}$  падает на алюминиевую фольгу толщиной  $1 \text{ мм}$ . Определите, какая часть нейтронов из пучка будет захвачена ядрами фольги, если поперечное сечение захвата нейтронов указанной энергии в алюминии составляет  $2 \cdot 10^{-31} \text{ м}^2$ .

6. Плотность  ${}^{10}_5\text{B}$  равна  $2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Поперечное сечение захвата «тепловых» нейтронов в  ${}^{10}_5\text{B}$  около  $4000 \text{ барн}$  («тепловыми» называются нейтроны, находящиеся в тепловом равновесии со средой при комнатной температуре). Какой толщины слой  ${}^{10}_5\text{B}$  нужно взять, чтобы поглотить 99% падающего пучка тепловых нейтронов?

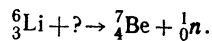
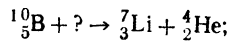
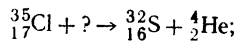
7. Плотность железа  $8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Поперечное сечение захвата нейтронов в железе около  $2,5 \text{ барн}$ . Какая доля падающего пучка нейтронов поглотится в листе железа толщиной  $1 \text{ см}$ ?

8. Сечение захвата нейтронов в железе составляет  $2,5 \text{ барн}$ . Какова средняя длина свободного пробега нейтронов в железе?

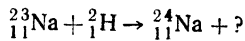
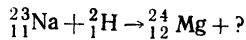
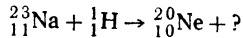
9. Какую энергию должен иметь фотон, чтобы расщепить  $\alpha$ -частицу на тритон  ${}^3_1\text{H}$  и протон?

10. Какую энергию должен иметь фотон, чтобы расщепить  $\alpha$ -частицу на ядро  ${}^3_2\text{He}$  и нейтрон?

11. Допишите следующие реакции



12. Допишите следующие реакции



13. При делении  ${}_{92}^{235}\text{U}$  выделяется около 200 Мэв. Какая доля начальной массы  ${}_{92}^{235}\text{U} + n$  превращается в энергию?

14. Когда нейтрон поглощается ядром-мишенью, образующееся составное ядро обычно испускает  $\gamma$ -квант с большей вероятностью, чем протон, дейтрон или  $\alpha$ -частицу. Почему?

15. В некоторых звездах часть энергии получается в результате реакции слияния трех  $\alpha$ -частиц с образованием ядра  ${}_{6}^{12}\text{C}$ . Сколько энергии выделяется в результате такой реакции?

## ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Хотя ядра, очевидно, состоят лишь из протонов и нейтронов, при соответствующих условиях из них испускаются и другие элементарные частицы. Эти частицы, названные вскоре после своего открытия, происшедшего около двух десятков лет назад, «странными частицами», дополнили общее число относительно стабильных частиц. Теперь их насчитывают более 30. Обнаружить определенный порядок в этом множестве частиц оказалось нелегкой задачей. Хотя были установлены некоторые закономерности в свойствах элементарных частиц и относительно понятными оказались характеристики таких частиц, как электрон, нейтрино и  $\pi$ -мезон, всеобъемлющая теория, получившая бы широкое признание, пока еще не создана. Поэтому естественно заключить наш обзор современной физики разделом, посвященным элементарным частицам, в качестве напоминания о том, что в природе еще очень многое остается неизученным.

### § 25.1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОНА

Электрон — единственная элементарная частица, для которой создана удовлетворительная теория. Эта теория была разработана в 1928 г. Дираком, получившим волновое уравнение для заряженной частицы в электромагнитном поле с учетом специальной теории относительности. При подстановке в соответствующие решения этого уравнения массы и заряда электрона собственный угловой момент электрона оказался равным  $\frac{1}{2} \hbar$  (т. е. спин  $\frac{1}{2}$ ), а значение его магнитного момента получилось равным  $e\hbar/2m$  — одному магнетону Бора. Эти результаты согласовывались с экспериментом, что явилось сильным аргументом в пользу теории Дирака.

Вероятно наиболее поразительно в теории Дирака предсказание того, что электроны могут существовать в состояниях с отрицательной энергией. Дирак установил, что и положительный и отрицательный корни релятивистского уравнения для энергии

$$E = \pm \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (25.1)$$

одинаково правильны. Положительный корень позволяет полной энергии электрона  $E$  принимать любое значение от  $m_0 c^2$  (его энергии покоя)

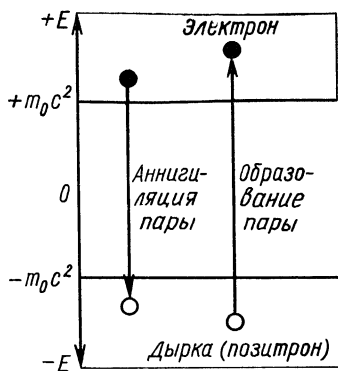


Рис. 25.1. Образование пары и аннигиляция согласно теории Дирака.

до  $\infty$ . Отрицательный корень допускает значения  $E$  от  $-m_0c^2$  до  $-\infty$ . Теория не запрещает электрону, находящемуся в состоянии с положительной энергией, совершить переход в состояние с отрицательной энергией, излучив фотон нужной энергии, или помешать электрону в состоянии с отрицательной энергией тем же путем опуститься на уровень с еще более отрицательной энергией. Поскольку любые системы всегда имеют тенденцию к развитию в направлении образования конфигураций с минимальной энергией, все электроны во вселенной должны были бы в конечном счете иметь энергию  $E = -\infty!$  Поскольку не было никаких дан-

ных о том, что это своеобразное предсказание действительно сбудется, Дирак допустил, что все электронные состояния с отрицательной энергией нормально заняты. Принцип Паули, следовательно, препятствует электронам с положительной энергией совершать переходы в какое-либо из этих состояний. Дирак предположил далее, что «море» электронов с отрицательной энергией нельзя наблюдать непосредственно.

В то время как электронам с положительной энергией запрещено проваливаться в состояния с отрицательной энергией, поскольку все эти состояния заняты, обратный процесс может иметь место. Получив каким-либо образом достаточное количество энергии, электрон с отрицательной полной энергией может стать электроном с положительной полной энергией и, таким образом, оказаться наблюдаемым. Этот процесс схематически показан на рис. 25.1. При удалении электрона из моря электронов с отрицательными энергиями на его месте остается «дырка».

Такая дырка обладает интересными свойствами. Поскольку она означает отсутствие частицы с отрицательными массой и кинетической энергией, она ведет себя, как частица с положительными массой и кинетической энергией. Более того, дырка реагирует на электрическое и магнитное поля в точности так, как если бы у нее был *положительный* заряд, аналогично дырке в электронной структуре кристалла. Таким образом, дырка обладает всеми характеристиками обычного электрона, за исключением того, что ее заряд равен  $+e$ .

Хотя аргументы Дирака не имели слабых мест, его идея дырок в беспредельном море электронов с отрицательной энергией была слишком странной, чтобы получить признание сразу после своего появления. Однако в 1932 г. положительные электроны были действительно зарегистрированы в потоке космического излучения у поверхности Земли, полностью подтвердив гипотезу дырок. Положительные электроны обычно называются *позитронами*.

Образование позитрона требует минимальной энергии  $2m_0c^2$  (1,02 Мэв), так как это количество энергии необходимо для переноса

электрона, находящегося в состоянии с энергией  $-m_0c^2$ , в состояние с энергией  $+m_0c^2$ . Когда образуется позитрон, одновременно появляется электрон, поскольку отсутствие именно этого электрона в ненаблюдаемом море состояний с отрицательной энергией и составляет сущность позитрона. Если угодно, можно говорить о рождении электронно-позитронной пары как о процессе возникновения вещества в результате превращения энергии, так как на образование подобной пары затрачивается количество энергии, равное  $2m_0c^2$ . Вся имеющаяся сверх  $2m_0c^2$  энергия переходит в кинетическую энергию электрона и позитрона. Экспериментально обнаружено, что электрон-позитронные пары возникают при пролете  $\gamma$ -квантов с  $h\nu > 1,02 \text{ Мэв}$  вблизи ядер (рис. 25.2). Присутствие относительно тяжелого ядра требуется для того, чтобы в этом процессе сохранялись и импульс и энергия.

Процесс, обратный рождению пар, встречается, когда электрон с положительной энергией попадает в вакантное состояние с отрицательной энергией (см. рис. 25.1). Поскольку последнее состояние наблюдается в виде позитрона, можно говорить об этом явлении как о процессе, в котором электрон и позитрон *аннигилируют* друг с другом. Одновременное исчезновение электрона и позитрона высвобождает количество энергии, равное  $2m_0c^2$ . Для того чтобы произошла аннигиляция, не нужны ядро или другая частица, так как выделяющаяся энергия появляется в виде двух  $\gamma$ -квантов, направления вылета которых таковы, чтобы сохранялись как импульсы, так и энергия.

Таким образом, всего три процесса ответственны за поглощение рентгеновского излучения и  $\gamma$ -квантов в веществе. При малых энергиях фотонов единственным механизмом является комптоновское рассеяние, так как существуют определенные пороги как для фотоэлектрического эффекта (несколько эв), так и для образования электронных пар (1,02 Мэв). И комптоновское рассеяние и фотоэлектрический эффект становятся менее существенными с увеличением энергии (как показано на рис. 25.3 для случая свинцового поглотителя), в то время как вероятность образования пар возрастает. При высоких энергиях фотонов доминирующим механизмом потери энергии является образование пар. Кривая, иллюстрирующая полное поглощение в свинце, имеет минимум примерно около 2 Мэв. По оси ординат графика отложен линейный коэффициент поглощения  $\mu$ , который равен отношению относительного уменьшения интенсивности излучения  $-dI/I$  к толщине

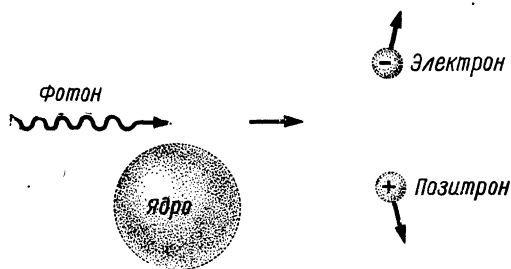


Рис. 25.2. Образование пары.

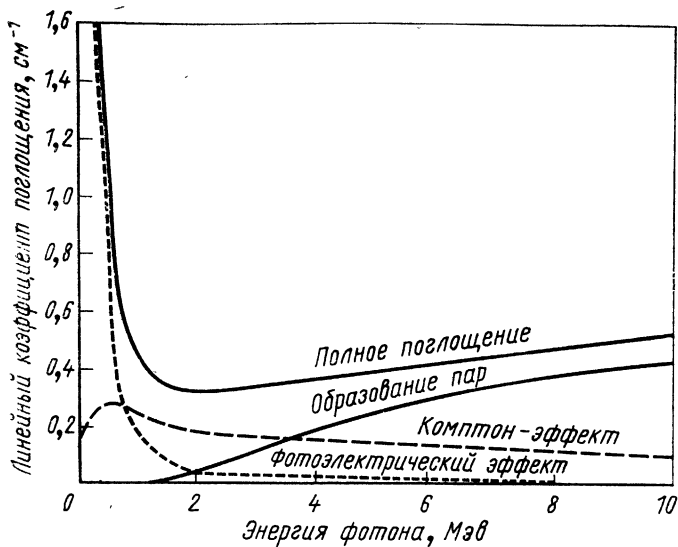


Рис. 25.3. Линейные коэффициенты поглощения для фотонов в свинце. Эти кривые относятся к поглощению энергии, а не к вероятности взаимодействий со средой.

поглотителя  $dx$ . Значит,  $dI/I = -\mu dx$ , а решением этого уравнения будет  $I = I_0 \exp(-\mu x)$ .

Интенсивность излучения экспоненциально падает с толщиной поглотителя.

## § 25.2. АНТИЧАСТИЦЫ

Позитрон часто называют *античастицей* электрона, так как он способен аннигилировать с электроном. Все остальные известные элементарные частицы, за исключением фотона,  $\rho^0$ -мезона и  $\eta_0$ -мезона, также имеют двойников — античастиц. Последние три сами являются собственными античастицами. Античастица имеет те же самые, что и частица, массу, спин и время жизни, если она нестабильна, но ее заряд (если он есть) имеет противоположный знак, и ситуация с параллельностью или антипараллельностью направлений спина и магнитного момента античастицы тоже противоположна ситуации, имеющей место для случая частицы.

Аннигиляция пары частица — античастица не всегда должна приводить к образованию пары фотонов, как это происходит при аннигиляции электрона и позитрона. Когда, например, антипротон аннигилирует с протоном или нейтроном или антинейтрон с нейтроном или протоном, обычно образуется несколько нейтральных и заряженных  $\pi$ -мезонов. Это служит еще одним доводом в пользу того, что  $\pi$ -мезоны можно рассматривать как кванты поля ядерных сил в том же смысле, в каком фотоны являются квантами электромагнитного поля.



Различие между нейтрино и антинейтрино особенно интересно. Спин нейтрино направлен в сторону, противоположную направлению его движения (если смотреть сзади, как показано на рис. 25.4, нейтрино вращается против часовой стрелки). С другой стороны, направление спина антинейтрино совпадает с направлением движения (если на антинейтрино взглянуть сзади, оно вращается по часовой стрелке). Таким образом, нейтрино движется в пространстве подобно винту с левой резьбой, в то время как движение антинейтрино аналогично перемещению винта с правой резьбой.

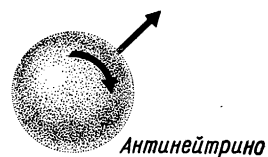
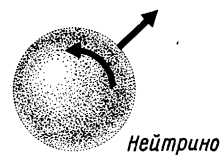


Рис. 25.4. Нейтрино и антинейтрино имеют противоположные направления спина.

До 1956 г. предполагали, что нейтрино могут быть либо левовращающимися, либо правовращающимися, т. е. что нейтрино и антинейтрино идентичны, так как между ними нет никакой разницы, кроме направления спина. Корни этого предположения уходят далеко назад к Лейбницу, современнику Ньютона, независимо от него разработавшему исчисление бесконечно малых. Сущность утверждения состоит в том, что если наблюдать предмет или какой-то физический процесс непосредственно и в зеркале, нельзя установить, какой предмет или процесс наблюдается непосредственно, а какой по его отражению. По определению различия физических реальностей должны распознаваться, в противном случае они не имеют смысла. Единственное различие между видимым непосредственно и его отражением в зеркале состоит в замене правого на левое, поэтому *все* объекты, отличающиеся взаимной заменой левого и правого, должны встречаться с одинаковой вероятностью. Эта правдоподобная точка зрения была подтверждена экспериментально для ядерного и электромагнитного взаимодействий, однако ее применимость к нейтрино ни разу практически не проверялась до 1956 г. В том году Ли и Янг указали, что некоторые серьезные теоретические противоречия можно устранить, если считать, что нейтрино и антинейтрино имеют различные направления вращения, хотя это предположение означало, что отражение частицы в зеркале представляет собой другую частицу. Выполненные вскоре эксперименты недвусмысленно показали, что нейтрино и антинейтрино различимы и обладают соответственно левовращающимся и правовращающимся спинами. Нужно отметить, что отсутствие право-левой симметрии нейтрино может встретиться только при условии, что масса нейтрино в точности равна нулю; тем самым была разрешена очень трудная экспериментальная проблема измерения массы нейтрино.

### § 25.3. $\pi$ -МЕЗОНЫ

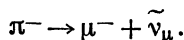
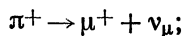
Как мы видели в гл. 22, мезонная теория ядерных сил основывается на предположении об обмене  $\pi$ -мезонами (*пионами*) между взаимодействующими ядрами. Такие обмены нарушают закон сохранения энергии,

поэтому принцип неопределенности ограничивает время, требуемое для совершения этого обмена. Это ограничение приводит к предсказываемому значению массы  $\pi$ -мезона по крайней мере  $200 m_e$ . Двенадцать лет спустя после того, как мезонная теория была сформулирована, действительно обнаружилось существующие вне ядер частицы с требуемыми свойствами.

Два обстоятельства повлияли на то, что открытие свободного  $\pi$ -мезона запоздало. Во-первых, нуклону должно быть передано достаточное количество энергии, так как при испускании им  $\pi$ -мезона энергия сохраняется. Таким образом, требуется по крайней мере  $m_\pi c^2$  энергии (около  $140 \text{ Мэв}$ ). Чтобы передать нуклону столько энергии при соударении, налетающая частица должна иметь значительно большую, чем  $m_\pi c^2$ , кинетическую энергию с тем, чтобы сохранялись импульс и энергия. Предположим, что мы хотели бы создать  $\pi$ -мезон путем столкновения быстрого протона с покоящимся протоном. В этом случае количество энергии, нужное для испускания  $\pi$ -мезона, черпается из кинетической энергии  $T'$  в системе центра масс, связанной с кинетической энергией  $T$  в лабораторной системе формулой:  $T = m_m T' / (m_n + m_m)$ . Здесь  $T' = 140 \text{ Мэв}$ , а массы налетающей частицы  $m_n$  и частицы-мишени  $m_m$  одинаковы, поэтому  $T = 2T' = 280 \text{ Мэв}$ .

Следовательно, для образования свободных  $\pi$ -мезонов требуются частицы с кинетическими энергиями в несколько сот  $\text{Мэв}$ . В природе такие частицы обнаружены только в разреженном потоке космического излучения, бомбардирующего Землю. Поэтому открытие  $\pi$ -мезона должно было дожидаться развития достаточно чувствительных и точных методов исследования взаимодействий космических лучей. Сравнительно недавно были введены в действие ускорители для получения частиц высокой энергии. Они обеспечили необходимые энергии частиц, и стало возможным изучать мезоны, создаваемые с их помощью в изобилии.

Второй причиной задержки экспериментального открытия  $\pi$ -мезона явилась его нестабильность: период полураспада заряженного  $\pi$ -мезона всего лишь  $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ , а нейтрального  $\pi$ -мезона —  $7 \cdot 10^{-17} \text{ сек}$ . Время жизни  $\pi^0$ -мезона действительно настолько мало, что его существование не было установлено вплоть до 1950 г. Заряженные  $\pi$ -мезоны почти неизменно распадаются на более легкие мезоны, называемые  $\mu$ -мезонами, и нейтрино:

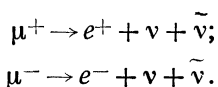


Эти нейтрино в отличие от антинейтрино, получающихся при  $\beta$ -распаде, обозначаются символами  $\nu_\mu$  и  $\tilde{\nu}_\mu$ . Существование двух классов нейтрино установили в 1962 г. При бомбардировке мишени протонами высокой энергии  $\pi$ -мезоны рождались в большом количестве. В обратных реакциях, по которым можно было судить о наличии нейтрино от распада этих мезонов, образовывались только  $\mu$ -мезоны и не возникали электроны. Нейтральный  $\pi$ -мезон распадается на два  $\gamma$ -кванта:  $\pi^0 \rightarrow \gamma + \gamma$ .

$\pi^+$  и  $\pi^-$ -мезоны имеют массы покоя  $273 m_e$ , в то время как  $\pi^0$ -мезоны немного меньше ( $264 m_e$ ).  $\pi^-$ -Мезон является античастицей  $\pi^+$ -мезона, а  $\pi^0$ -мезон сам является своей античастицей. Этой особенностью кроме  $\pi^0$ -мезонов обладают только фотоны и  $\eta_0$ -мезоны.

#### § 25.4. $\mu$ -МЕЗОНЫ

В то время как существование  $\pi$ -мезонов настолько легко объяснить, что они даже были предсказаны за много лет до их действительного открытия,  $\mu$ -мезоны (*мюоны*) до сих пор представляют собой загадку. Их физические свойства известны с большой точностью. Положительные и отрицательные  $\mu$ -мезоны имеют одну и ту же массу покоя ( $207 m_e$ ) и одинаковый спин ( $1/2$ ). Обе разновидности частиц распадаются с периодом полураспада  $1,5 \cdot 10^{-6}$  сек на электроны и нейтрино-антинейтринные пары:



Как и в случае электронов, положительно заряженный  $\mu$ -мезон представляет собой античастицу. Нейтрального  $\mu$ -мезона не существует.

В отличие от  $\pi$ -мезона, который, как и следовало ожидать, сильно взаимодействует с ядрами, единственным видом взаимодействия  $\mu$ -мезонов с веществом является электростатическое. Поэтому до поглощения  $\mu$ -мезоны легко проникают сквозь значительные толщи вещества. Большинство частиц в космических лучах на уровне моря составляют  $\mu$ -мезоны от распада  $\pi$ -мезонов, возникших в ядерных соударениях атомных ядер первичной компоненты космических лучей, поскольку почти все остальные частицы в потоке космического излучения либо распадаются, либо быстро теряют энергию и поглощаются высоко над поверхностью Земли.

Таинственной проблемой  $\mu$ -мезона является его предназначение или, скорее, кажущееся отсутствие какого-либо предназначения. От электрона  $\mu$ -мезон существенно отличается только своей массой и нестабильностью, приводя к гипотезе о том, что  $\mu$ -мезон скорее есть просто вид «тяжелого электрона», нежели самостоятельное понятие. Другое обстоятельство, которое мы обсудим позже, не столь неслучайно для  $\mu$ -мезона. В частности,  $\pi$ -мезоны, хотя еще не совсем ясно почему, преимущественно распадаются с образованием  $\mu$ -мезонов, а не прямо на электроны. (Только около 0,01%  $\pi$ -мезонов распадаются непосредственно на электроны и нейтрино.)

#### § 25.5. $K$ -МЕЗОНЫ

Список частиц с промежуточными между электронной и протонной массами не исчерпывается  $\pi$ - и  $\mu$ -мезонами. Был открыт третий класс мезонов, названных  $K$ -мезонами (*каонами*), класс частиц, которые могут распадаться множеством способов. Заряженные  $K$ -мезоны имеют

массы покоя по  $966 m_e$ , нулевые спины и периоды полураспада, равные  $8 \cdot 10^{-9}$  сек. Для  $K^+$ -мезонов возможны следующие схемы распада:

$$\begin{aligned}
 K^+ &\rightarrow \pi^+ + \pi^+ + \pi^-; \\
 &\rightarrow \pi^+ + \pi^0 + \pi^0; \\
 &\rightarrow \pi^+ + \pi^0; \\
 &\rightarrow \mu^+ + \pi^0 + \nu; \\
 &\rightarrow \mu^+ + \nu; \\
 &\rightarrow e^+ + \pi^0 + \nu.
 \end{aligned}$$

Возможные распады  $K^-$ -мезонов, классифицируемых как античастицы, образуют аналогичную картину.

Существуют, по-видимому, две разновидности нейтральных  $K$ -мезонов:  $K_1^0$  и  $K_2^0$ . У обоих массы покоя по  $974 m_e$  и спины, равные нулю, но период полураспада первого из них равен  $7 \cdot 10^{-11}$  сек, в то время как второго —  $4 \cdot 10^{-8}$  сек. Для нейтральных  $K^0$ -мезонов известны следующие виды распадов:

$$\begin{aligned}
 K_1^0 &\rightarrow \pi^+ + \pi^-; \\
 &\rightarrow \pi^0 + \pi^0; \\
 K_2^0 &\rightarrow \pi^+ + \pi^- + \pi^0; \\
 &\rightarrow \pi^0 + \pi^0 + \pi^0; \\
 &\rightarrow \pi^- + \mu^+ + \nu; \\
 &\rightarrow \pi^+ + \mu^- + \tilde{\nu}; \\
 &\rightarrow \pi^- + e^+ + \nu; \\
 &\rightarrow \pi^+ + e^- + \tilde{\nu}.
 \end{aligned}$$

Кроме электромагнитного взаимодействия с веществом, сквозь которое они проходят,  $K$ -мезоны в разной степени участвуют в специфически ядерных взаимодействиях.  $K^+$ - и  $K^0$ -мезоны лишь слабо взаимодействуют с ядрами, в то время как их античастицы легко рассеиваются и поглощаются ядрами на своем пути.

## § 25.6. ГИПЕРОНЫ

Элементарные частицы более тяжелые, чем протоны, называются *гиперонами*. Известные гипероны делятся на четыре класса:  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ,  $\Xi$  и  $\Omega$ -гипероны, в порядке возрастания массы. ( $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ,  $\Xi$  и  $\Omega$  — это соответственно греческие прописные буквы *лямбда*, *сигма*, *кси* и *омега*.) Все они нестабильны с предельно короткими средними временами жизни. Спины всех гиперонов равны  $1/2$ , за исключением спина  $\Omega$ -гиперона, который равен  $3/2$ . Массы, периоды полураспада и схемы распада различных гиперонов даны в табл. 25.1.

Таблица 25.1

## Свойства гиперонов

Частица	Масса, $m_e$	Период полураспада, сек	Вид распада	Частица	Масса, $m_e$	Период полураспада, сек	Вид распада
$\Lambda^0$	2182	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-$ $\rightarrow n + \pi^0$ $\rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$	$\Sigma^0$	2332	$< 10^{-12}$	$\Sigma^0 \rightarrow \Lambda + \gamma$
$\Sigma^+$	2328	$0,6 \cdot 10^{-10}$	$\Sigma^+ \rightarrow p + \pi^0$ $\rightarrow n + \pi^+$	$\Xi^-$	2583	$0,9 \cdot 10^{-10}$	$\Xi^- \rightarrow \Lambda + \pi^-$
$\Sigma^-$	2341	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$\Sigma^- \rightarrow n + \pi^-$	$\Xi^0$	2571	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$\Xi^0 \rightarrow \Lambda + \pi^0$
				$\Omega^-$	3290	$\sim 10^{-10}$	$\Omega^- \rightarrow \Lambda + K^-$ $\rightarrow \Xi^0 + \pi^-$ $\rightarrow \Xi^- + \pi^0$

Гипероны проявляют определенные взаимодействия с ядрами.  $\Lambda^0$ -Гиперон способен даже входить в состав ядра в качестве его части. Ядро, содержащее связанный  $\Lambda^0$ -гиперон, называется *гиперфрагментом*. Рано или поздно  $\Lambda^0$ , конечно, распадается, образуя нуклон и  $\pi$ -мезон, которые либо вступают в реакцию с материнским ядром, либо полностью выбрасываются из него наружу.

## § 25.7. СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

Несмотря на многочисленность элементарных частиц и разнообразие их свойств, можно усмотреть определенные закономерности в их поведении. Сам факт установления этих закономерностей еще не составляет, однако, теории элементарных частиц в сколь-нибудь большей степени, чем обнаружение упорядоченности атомных спектров представляет собой теорию атома. Однако этот факт дает возможность надеяться на создание единой теоретической картины, способной обобщить явления, связанные с элементарными частицами, в том же духе, в каком квантовая теория обобщает атомные явления. Пока такой картины не создано, хотя и предложены некоторые заманчивые пути подхода.

В табл. 25.2 перечислены в порядке возрастания массы покоя относительно стабильные элементарные частицы, о которых мы уже упоминали, и  $\eta$ -мезон, свойства которого мы обсудим ниже. Под относительно стабильными подразумеваются все частицы, период полураспада которых намного превосходит время, требующееся свету для прохождения расстояния, равного «диаметру» элементарной частицы. Этот диаметр, вероятно, немного более  $10^{-15}$  м, а характеристическое время прохождения, следовательно, порядка  $10^{-23}$  сек. Таким образом, почти все частицы, представленные в табл. 25.2, способны проходить в пространстве пути, длины которых измеримы в таких устройствах, как пучковые камеры.

Значительная доля экспериментальных фактов указывает также на существование многих других «частиц», времена жизни которых по

Таблица 25.2

Элементарные частицы, стабильные по отношению к распаду, связанному

Класс	Наименование	Частица			Античастица			Спин	Масса покоя, $m_e$	
		$+e$	0	$-e$	$+e$	0	$-e$			
Фотоны	Фотон	$\gamma$			$(\gamma)$			1	0	
Лептоны	$e$ -нейтрино	$\nu_e$			$\bar{\nu}_e$			1/2	0	
	$\mu$ -нейтрино	$\nu_\mu$			$\bar{\nu}_\mu$			1/2	0	
	электрон	$e^-$			$e^+$			1/2	1	
	$\mu$ -мезон	$\mu^-$			$\mu^+$			1/2	207	
Мезоны	$\pi$ -мезон	$\pi^0$			$(\pi^0)$			0	264	
		$\pi^+$			$\pi^-$				273	
	$K$ -мезон	$K^+$			$K^-$			0	966	
		$K^0$			$K^0$			0	974	
	$\eta$ -мезон	$\eta^0$			$(\eta^0)$			0	1073	
Барionyны	нуклоны	протон	$p$			$\bar{p}$			1/2	1836
		нейтрон	$n$			$\bar{n}$				1839
	$\Lambda$ -гиперон	$\Lambda^0$			$\bar{\Lambda}^0$			1/2	2182	
									2328	
	$\Sigma$ -гиперон	$\Sigma^+$			$\Sigma^-$			1/2	2332	
		$\Sigma^0$	$\Sigma^-$		$\bar{\Sigma}^+$	$\bar{\Sigma}^-$			2341	
	$\Xi$ -гиперон	$\Xi^0$			$\bar{\Xi}^0$			1/2	2571	
$\Xi^-$			$\bar{\Xi}^+$			2583				
$\Omega$ -гиперон	$\Omega^-$			$\bar{\Omega}^+$			3/2	3290		

отношению к распаду лишь около  $10^{-23}$  сек. Что же имеется в виду под частицей, существующей в течение столь короткого промежутка времени? В самом деле, как можно хотя бы просто измерить промежуток времени в  $10^{-23}$  сек? Такие частицы нельзя зарегистрировать, наблюдая их образование и последующий распад в пузырьковой камере или другом приборе, но они проявляют себя как резонансные состояния при взаимодействии более стабильных (и, значит, более легко наблюдаемых) частиц. Резонансные состояния наблюдаются в атомах как уровни энергии. В гл. 6 был описан опыт Франка — Герца, который доказал существование атомных энергетических уровней по наличию неупруго рассеянных атомами электронов, имеющих лишь некоторые определенные энергии. Атом, находящийся в данном возбужденном состоянии, не идентичен атому в основном состоянии или в другом возбужденном состоянии. Однако мы обычно не говорим о таком возбужденном атоме

**с сильным ядерным взаимодействием**

Масса покоя, Мэв	Период полураспада, сек	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>B</i>	<i>S</i>	<i>Y</i>	<i>I</i>
		(для античастиц эти числа имеют противоположные знаки)					
0	Стабилен	0	0	0			
0	Стабильно	+1	0	0			
0	Стабильно	0	+1	0			
0,51	Стабилен	+1	0	0			
106	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0	+1	0			
135	$7 \cdot 10^{-17}$	0	0	0	0	0	1
140	$1,8 \cdot 10^{-8}$						
494	$8 \cdot 10^{-9}$						
498	$7 \cdot 10^{-11}; 4 \cdot 10^{-8}$	0	0	0	+1	+1	1/2
548	$\sim 10^{-18}$	0	0	0	0	0	0
938	Стабилен	0	0	+1	0	+1	1/2
940	$6,5 \cdot 10^2$						
1115	$1,7 \cdot 10^{-10}$						
1192	$0,6 \cdot 10^{-10}$						
1194	$< 10^{-12}$						
1197	$1,2 \cdot 10^{-10}$						
1310	$1,0 \cdot 10^{-10}$	0	0	+1	-2	-1	1/2
1320	$0,9 \cdot 10^{-10}$						
1676	$\sim 10^{-10}$						

как об объекте другого класса лишь потому, что взаимодействие, которое привело к возникновению возбужденного состояния,— электромагнитное взаимодействие — хорошо понято. В случае элементарных частиц положение несколько иное: различные проявляющие себя взаимодействия, за исключением электромагнитного, понятны лишь отчасти, и большое количество сведений о них получено при изучении свойств резонансов.

Что же связано с понятием резонанса в случае элементарных частиц? Допустим, протоны бомбардируются  $\pi^+$ -мезонами высокой энергии и исследуется реакция, например,  $\pi^+ + p \rightarrow \pi^+ + p + \pi^+ + \pi^- + \pi^0$ .

Эффект взаимодействия  $\pi^+$ -мезона и протона состоит в рождении трех новых  $\pi$ -мезонов. В каждой такой реакции новые мезоны обладают некоторой полной энергией, складывающейся из их энергии покоя и кинетических энергий относительно системы отсчета, связанной с их

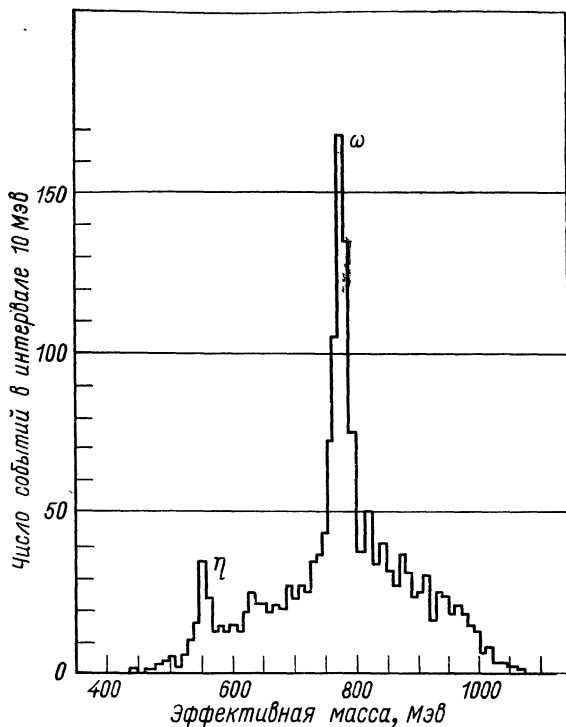


Рис. 25.5. Резонансные состояния в реакции  $\pi^+\pi^+$   $\rightarrow p \rightarrow \pi^+\pi^+ + p + \pi^+\pi^+ + \pi^-\pi^+ + \pi^0$  обнаруживаются при значениях эффективной массы 548 и 785 Мэв. Под эффективной массой понимается полная энергия, включая энергию, соответствующую массе покоя трех новых мезонов относительно их центра масс.

центром масс. Если графически строить зависимость числа наблюдаемых событий от полной энергии новых мезонов, возникающих в каждом событии, получится график, подобный изображенному на рис. 25.5. Явно имеется сильная тенденция к тому, чтобы полная энергия мезонов была равна 785 Мэв, и несколько более слабая тенденция к тому, чтобы она составляла 548 Мэв. Иными словами, можно сказать, что в реакции появляются резонансы при 548 и 785 Мэв или (что эквивалентно), что данная реакция протекает с рождением промежуточных частиц, которые в ряде случаев имеют массу 548 Мэв, а в других случаях — 785 Мэв. По графику можно даже оценить средние времена жизни промежуточных частиц, известных соответственно под названиями  $\eta$ - и  $\omega$ -мезонов. Согласно принципу неопределенности, неопределенность во времени распада нестабильной частицы (т. е. среднее время жизни) связана с неопределенностью величины ее энергии, представляющей собой ширину  $\Delta E$  на половине максимальной высоты соответствующего пика на рис. 25.4. Эта связь выражается соотношением  $\tau \Delta E \approx \hbar$ .

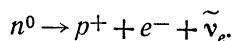
Значит, времена жизни резонансов или, что то же самое, времена жизни  $\eta$ - и  $\omega$ -мезонов можно установить. Время жизни  $\eta$ -мезона достаточно велико, так что его можно считать относительно стабильной частицей, поэтому этот мезон был включен в табл. 25.2, в то время как время жизни  $\omega$ -мезона слишком коротко (на много порядков меньше).



Кажется естественным разделить частицы, перечисленные в табл. 25.2, на четыре общие категории. Фотон, стабильная частица с нулевой массой покоя и равным единице спином представляет собой особый класс. Если существует *гравитон* — частица, являющаяся квантом гравитационного поля в том же смысле, в каком фотон есть квант электромагнитного поля, а  $\pi$ -мезон — квант поля ядерных сил, то он станет другим членом этого класса. Пока еще не зарегистрированный гравитон должен быть стабильным и не имеющим массы покоя и обязан иметь спин 2. Его взаимодействие с веществом должно быть слишком слабым и маловероятно, чтобы с помощью современной техники можно было убедиться в его существовании. (Нулевая масса покоя гравитона следует из неограниченного радиуса действия гравитационных сил. Как мы видим в § 22.4, возникновение взаимных сил между двумя телами можно объяснить обменом частицами между ними. Если должно выполняться сохранение энергии, принцип неопределенности требует, чтобы радиус действия сил был обратно пропорционален массе частиц, которыми обмениваются тела, поэтому гравитационные силы могут иметь неограниченный радиус действия только при условии, что масса гравитона равна нулю. Аналогичные доводы справедливы и в отношении массы фотона.)

За фотоном в табл. 25.2 следует  $e$ -нейтрино,  $\mu$ -нейтрино, электрон и  $\mu$ -мезон, все со спинами  $1/2$ . Эти частицы объединены в группу под названием *лептоны*.  $\pi$ -,  $K$ - и  $\eta$ -Мезоны, имеющие спины, равные нулю, относятся к классу частиц, называемых *мезонами*. (Несмотря на свое название,  $\mu$ -мезоны имеют больше общих черт с лептонами, чем с  $\pi$ -,  $K$ - и  $\eta$ -мезонами.) Самые тяжелые частицы (нуклоны и гипероны) составляют класс *барионов*.

Хотя такая группировка основывается лишь на массе и спине частиц, существуют и другие доводы в ее пользу. Введем три новых квантовых числа  $L$ ,  $M$  и  $B$  следующим образом. Припишем число  $L = 1$  электрону и  $e$ -нейтрино,  $L = -1$  их античастицам; все остальные частицы имеют  $L = 0$ . Число  $M = 1$  приписывается  $\mu$ -мезону и его нейтрино, а  $M = -1$  их античастицам; все другие частицы имеют  $M = 0$ . Наконец, всем барионам сопоставляется квантовое число  $B = 1$ , а всем антибарионам — число  $B = -1$ ; у всех других частиц  $B = 0$ . Значение этих чисел состоит в том, что в каждом процессе с участием элементарных частиц, какого бы рода он не был, суммарные значения  $L$ ,  $M$  и  $B$  остаются постоянными. Классические законы сохранения энергии, импульса, момента количества движения и электрического заряда плюс новые законы сохранения  $L$ ,  $M$  и  $B$  помогают нам определять, может ли данный процесс иметь место или нет. Примером служит распад нейтрона:



В то время как  $L = 0$  для нейтрона и протона,  $L = 1$  для электрона и  $-1$  для антинейтрино, поэтому общее значение  $L$  до и после распада равно нулю. Аналогично  $B = 1$  и для нейтрона и для протона, значит суммарная величина  $B$  и до и после распада есть 1.

Стабильность протона — следствие сохранения энергии и барионного числа: не существует барионов с массой меньше, чем у протона, и поэтому протон не может распадаться.

### § 25.8. КВАНТОВОЕ ЧИСЛО СТРАННОСТИ

Несмотря на введение квантовых чисел  $L$ ,  $M$  и  $B$ , некоторые особенности поведения элементарных частиц все еще требуют объяснения. Например, трудно объяснить, почему некоторые тяжелые частицы распадаются на более легкие с одновременным испусканием  $\gamma$ -квантов, в то время как другие частицы явно не испытывают в равной степени допустимых распадов. Например,  $\Sigma^0$ -барион распадается на  $\Lambda^0$ -барион и  $\gamma$ -квант,  $\Sigma^0 \rightarrow \Lambda^0 + \gamma$ , хотя никогда не наблюдалось, чтобы  $\Sigma^+$ -барион распадался на протон и  $\gamma$ -квант:  $\Sigma^+ \rightarrow p^+ + \gamma$ .

Другая удивительная особенность заключается в общем наблюдении, что физические процессы в природе, в которых освобождаются большие количества энергии, протекают быстрее, чем процессы с малым энерговыделением. Однако многие странные частицы, при распаде которых выделяются значительные количества энергии, имеют относительно долгие времена жизни, более чем в миллиард раз превосходящие предсказания теоретических расчетов. Третья особенность состоит в том, что странные частицы никогда не рождаются поодиночке, а всегда по две или больше одновременно. Эти, а также другие соображения привели к введению величины, названной *странностью*  $S$ . В табл. 25.2 указаны значения  $S$ , приписываемые различным элементарным частицам. Заметим, что  $L$ ,  $B$  и  $S$  равны нулю для фотона,  $\pi^0$ - и  $\eta^0$ -мезонов. Так как эти частицы к тому же не заряжены, отличить их от их античастиц нельзя. По этой причине фотон,  $\pi^0$ - и  $\eta^0$ -мезоны рассматриваются как свои собственные античастицы. Прежде чем мы разберемся в истолковании числа странности, исследуем виды взаимодействий частиц.

Очевидно, существуют четыре типа взаимодействия между элементарными частицами, которые в принципе обуславливают все физические процессы во Вселенной. Слабейшим из них является гравитационное взаимодействие. Затем идет так называемое слабое взаимодействие, существующее между лептонами и другими лептонами, мезонами и барионами в дополнение к возможным электромагнитным силам. Слабое взаимодействие ответственно за распады частиц, в которых участвуют нейтрино (например,  $\beta$ -распады). Более сильными, чем гравитационные и слабые взаимодействия, являются электромагнитные взаимодействия заряженных частиц, а также частиц, обладающих электрическими или магнитными моментами. Наконец, наибольшими из всех силами, действующими, как выяснилось, между мезонами, между барионами, а также между мезонами и барионами, оказались ядерные силы (о них при обсуждении элементарных частиц говорят просто как о сильных взаимодействиях).

Величины сильного, электромагнитного, слабого и гравитационного взаимодействий относятся между собой как  $1 : (15 \cdot 10^{-4}) : (3 \cdot 10^{-15}) : (10^{-40})$ . Конечно и расстояния, на которых действуют соответствующие

силы, весьма различны. В то время как ядерные силы между близкими нуклонами на много порядков превосходят действующие между ними гравитационные силы, это соотношение существенно изменяется, когда нуклоны разделяют расстояние в один метр. Структура ядер определяется свойствами сильного взаимодействия, в то время как строение атомов обусловлено особенностями электромагнитного взаимодействия. Кусок вещества в целом электрически нейтрален, а сильное и слабое взаимодействие имеют строго ограниченный радиус действия. Следовательно, гравитационное взаимодействие, несущественное на малых расстояниях, становится доминирующим на больших расстояниях. Роль слабых сил в строении вещества, по-видимому, сводится к малому возмущению, благодаря которому ядра с неблагоприятным соотношением числа нейтронов и протонов испытывают корректирующие  $\beta$ -распады.

Теперь вернемся к числу  $S$ , определяющему странность. Установлено, что во всех процессах, связанных с сильным и электромагнитным взаимодействием, квантовое число странности сохраняется. Случай распада

$$\begin{aligned} \Sigma^0 &\rightarrow \Lambda^0 + \gamma \\ S &= -1 \quad -1 \quad 0, \end{aligned}$$

в котором  $S$  сохраняется, наблюдается, в то время как внешне похожий вид распада

$$\begin{aligned} \Sigma^+ &\rightarrow p + \gamma \\ S &= -1 \quad 0 \quad 0 \end{aligned}$$

с несохранением  $S$  никогда не был обнаружен. Странные частицы рождаются в ядерных соударениях при высокой энергии, связанных с сильными взаимодействиями, и их множественное возникновение в каждом акте рождения объясняется требованием сохранения  $S$ . Относительно малую скорость распадов всех нестабильных элементарных частиц, за исключением разве только  $\pi^0$ - и  $\eta^0$ -мезонов, можно объяснить, если предположить, что слабые взаимодействия в такой же степени свойственны мезонам и барионам, как и лептонам, хотя в случае первых обычно преобладает сильное и электромагнитное взаимодействие. Поскольку процессы, связанные с сильным или электромагнитным взаимодействием, невозможны, за исключением указанных выше случаев, при несохранении  $S$ , то только слабое взаимодействие способно вызвать процессы, в которых  $S$  меняется. События, обусловленные слабым взаимодействием, развиваются, как указывают опыты, медленно. Однако даже слабое взаимодействие не в состоянии привести к тому, чтобы странность  $S$  менялась при распаде более чем на  $+1$  или  $-1$ . Так,  $\Xi^-$ -гиперон не распадается непосредственно на нейтрон и  $\pi^-$ -мезон, так как при этом

$$\begin{aligned} \Xi^- &\rightarrow n^0 + \pi^- \\ S &= -2 \quad 0 \quad 0, \end{aligned}$$

но вместо этого испытывает две ступени распада:

$$\begin{aligned} \Sigma^- &\rightarrow \Lambda^0 + \pi^- \\ S &= -2 \quad -1 \quad 0; \\ \Lambda^0 &\rightarrow n^0 + \pi^0 \\ S &= -1 \quad 0 \quad 0. \end{aligned}$$

В качестве характеристики семейств частиц оказалось полезным также ввести величину, называемую *гиперзарядом*, который сохраняется в сильных взаимодействиях. Гиперзаряд равен сумме странности и барионного числа семейства частиц

$$Y = S + B. \quad (25.2)$$

Для мезонов гиперзаряд равен странности. Различные значения приписываемого частицам гиперзаряда перечислены в табл. 25.2.

### § 25.9. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ СПИН

Из табл. 25.2 видно, что имеются семейства частиц, в которых все члены обладают одной и той же массой и одинаковыми свойствами по отношению к взаимодействию, но заряды их различны.

Такие семейства называются *мультиплетами*. Естественно думать, что члены мультиплета представляют собой различные зарядовые состояния одной и той же основной частицы. Оказалось полезным классифицировать каждый мультиплет по числу проявляющихся в нем зарядовых состояний с помощью числа  $I$ , так чтобы количество состояний определялось выражением  $2I + 1$ . Следовательно, нуклонному мультиплету приписывается значение  $I = 1/2$  и его  $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$  состояния суть нейтрон и протон. Мультиплет  $\pi$ -мезонов имеет  $I = 1$  и его  $2 \cdot 1 + 1 = 3$  состояния это  $\pi^+$ ,  $\pi^-$  и  $\pi^0$ -мезоны. У  $\eta$ -мезона  $I = 0$ , так как он встречается лишь в единственном состоянии и  $2 \cdot 0 + 1 = 1$ . Очевидна явная аналогия с расщеплением состояния, обладающего квантовым числом момента количества движения  $l$ , на  $2l + 1$  подсостояний, в результате чего число  $l$  получило несколько дезориентирующее название *квантового числа изотопического спина*.

Развивая аналогию с моментом количества движения, можно представить изотопический спин вектором  $\mathbf{I}$  в «пространстве изотопического спина», проекция которого на некоторое направление определяется квантовым числом, обычно обозначаемым  $I_3$ . Возможными значениями  $I_3$  будут  $I, I - 1, \dots, 0, \dots, -(I - 1), -I$ , поэтому  $I_3$  полуцелое число, если  $I$  полуцелое, и целое число или нуль, если  $I$  целое число. Изотопический спин нуклона  $I = 1/2$ . Это означает, что  $I_3$  может равняться либо  $1/2$ , либо  $-1/2$  (первое значение соответствует протону, а второе — нейтрону). В случае  $\pi$ -мезона  $I = 1$  и  $I_3 = 1$  соответствуют  $\pi^+$ -мезону,  $I_3 = 0$  —  $\pi^0$ -мезону и  $I_3 = -1$  —  $\pi^-$ -мезону. Значения  $I_3$  для других мезонов и барионов определяются аналогичным образом.

Заряд мезона или бариона связан с барионным числом  $B$ , странностью частицы  $S$  и проекцией  $I_3$  изотопического спина формулой

$$q = e(I_3 + B/2 + S/2). \quad (25.3)$$

Каждая разрешенная ориентация вектора изотопического спина, следовательно, непосредственно связана с зарядом частицы, к которой он относится. В случае нуклонного мультиплетта протон имеет  $I_3 = 1/2$ ,  $B = 1$  и  $S = 0$ , поэтому для него  $q = e$ , в то время как для нейтрона  $I_3 = -1/2$ ,  $B = 1$  и  $S = 0$ , откуда  $q = 0$ . Для  $\pi$ -мезонного мультиплетта  $B = S = 0$ , а три значения  $I_3$  равны 1, 0 и  $-1$ , что приводит к величинам  $q = e, 0$  и  $-e$ . Заряд и барионное число  $B$  сохраняются во всех взаимодействиях. Значит величина  $I_3$  должна сохраняться всегда, когда сохраняется  $S$ , а именно в сильных и электромагнитных взаимодействиях. Только в слабых взаимодействиях общее значение  $I_3$  меняется.

Наблюдаемая независимость ядерных сил от заряда наводит на мысль о дополнительном законе сохранения, обязанном своим существованием сильному взаимодействию. Такие характеристики ядра, как его энергия связи и картина расположения энергетических уровней, меняются при замене протона на нейтрон и наоборот лишь на величины, определяемые чисто электромагнитными причинами, указывая, что самое сильное взаимодействие не зависит от электрического заряда. Так как различие между протоном и нейтроном в пространстве изотопического спина состоит лишь в разной ориентации их векторов изотопического спина, мы можем сказать, что зарядовая независимость сильного взаимодействия означает независимость этого взаимодействия от ориентации вектора  $I$  в пространстве изотопического спина. Момент количества движения аналогичным образом не зависит от ориентации в реальном пространстве и сохраняется во всех взаимодействиях. Это наводит на подозрение, что изотопический спин сохраняется в сильных взаимодействиях. Оказывается, что это подозрение правильно и квантовое число изотопического спина  $I$  действительно сохраняется в сильном, но не в слабом или электромагнитном взаимодействии.

Отметим, что, хотя  $I_3$  сохраняется в электромагнитных взаимодействиях, для самого  $I$  это не является необходимым. Примером процесса, в котором  $I$  меняется, в то время как  $I_3$  сохраняет свою величину, служит распад  $\pi^0$ -мезона на два фотона:  $\pi^0 \rightarrow \gamma + \gamma$ . Для  $\pi^0$ -мезона  $I = 1$ , а  $I_3 = 0$ , в то же время для фотонов  $I$  не определен; для обеих частей уравнения не существует отличного от нуля значения  $I_3$ , что согласуется с сохранением  $I_3$ , хотя  $I$  меняется.

### § 25.10. СИММЕТРИИ И ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ

В § 25.9 зарядовая независимость сильного взаимодействия выражена в терминах изотропии пространства изотопического спина таким образом, что изотопический спин не зависит от ориентации в этом пространстве. Было сказано, что по аналогии с моментом количества движения эта симметрия указывает на сохранение изотопического спина в сильных взаимодействиях. Примечательно, что *все* известные симмет-

рии в физическом мире ведут к законам сохранения, поэтому связь между симметрией по отношению к вращениям  $I$  и сохранением  $I$  вполне правдоподобна. Прежде чем продолжить рассмотрение элементарных частиц, сделаем обзор подобных соотношений между симметрией и сохранением.

Что означает понятие «симметрии»? Формально, хотя и довольно неопределенно, можно сказать, что симметрия определенного рода существует, если после выполнения некоторой операции нечто остается неизменным. Свеча симметрична относительно вертикальной оси, потому что ее можно вращать вокруг этой оси без изменения ее внешнего вида или каких-либо других свойств; она симметрична также по отношению к отражению в зеркале. В табл. 25.3 перечислены главные операции симметрии, оставляющие неизменными законы физики при некоторых или любых обстоятельствах. Простейшей операцией симметрии является трансляция (перенос) в пространстве, означающая, что законы физики не зависят от того, где мы выберем начало нашей системы координат. Более сложно можно показать, что инвариантность описания природы по отношению к переносам в пространстве имеет следствием сохранение количества движения! Другая простая операция симметрии — перенос во времени, показывающий, что физические законы не зависят от того, когда выбран момент  $t = 0$ , и эта инвариантность имеет следствием сохранение энергии. Из инвариантности относительно вращения в пространстве, означающей независимость законов физики от ориентации системы координат, в которой они выражены, следует сохранение момента количества движения.

Т а б л и ц а 25.3

**Некоторые операции симметрии и связанные с ними законы сохранения**

Операция симметрии	Сохраняющаяся величина
<p><i>Все взаимодействия не зависят от:</i>  переноса в пространстве  переноса во времени  вращения в пространстве  электромагнитных преобразований масштаба  преобразований Лоренца  обмена идентичными частицами  инверсии пространства, времени и заряда</p> <p>?</p> <p>?</p> <p>?</p>	<p>Количество движения (импульс) <math>\mathbf{P}</math>  Энергия <math>E</math>  Момент количества движения <math>\mathbf{L}</math>  Электрический заряд <math>q</math></p> <p>Скорость центра масс <math>\mathbf{V}</math>  Тип статистического поведения  Произведение зарядовой, пространственной и временной четности <math>CPT</math>  Барийонное число <math>B</math>  Лептонное число <math>L</math>  Лептонное число <math>M</math></p>
<p><i>Только сильное и электромагнитное взаимодействия не зависят от:</i>  инверсии пространства  зарядового отражения</p>	<p>Четность <math>P</math>  Зарядовая четность <math>C</math>, проекция изотопического спина <math>I_3</math> и странность <math>S</math></p>
<p><i>Только сильное взаимодействие не зависит от:</i>  заряда</p>	<p>Изотопический спин <math>I</math></p>

Сохранение электрического заряда связано с масштабными преобразованиями, представляющими собой сдвиги нулевых уровней скалярного и векторного электромагнитных потенциалов  $V$  и  $A$ . (Как показано в электромагнитной теории, электромагнитное поле можно описывать в терминах потенциалов  $V$  и  $A$  вместо того, чтобы выражать его через  $E$  и  $B$ , причем оба способа описания связаны формулами векторного исчисления  $E = -\nabla V$  и  $B = \nabla \times A$ ). Преобразования масштаба оставляют  $E$  и  $B$  неизменными, поскольку они получены дифференцированием потенциалов, и эта инвариантность приводит к сохранению заряда.

Инвариантность относительно преобразований Лоренца означает изотропию пространства — времени и ведет к сохранению скорости центра масс изолированной системы. В гл. 2 мы обнаружили указание на эту связь, когда на основании последнего закона сохранения было выведено уравнение  $E = mc^2$ .

Взаимная замена идентичных частиц в системе есть род операции симметрии, ведущий к сохранению характера волновой функции системы. Волновая функция может быть симметричной по отношению к такой замене, и в этом случае частицы не подчиняются принципу Паули, а система следует статистике Бозе — Эйнштейна, либо она может быть антисимметричной, тогда частицы подчиняются принципу Паули, система же следует статистике Ферми — Дирака. Сохранение статистики (или, что эквивалентно, симметрии или антисимметрии волновой функции) означает, что процессы, происходящие внутри изолированной системы, не могут изменить статистическое поведение системы. Система, подчиняющаяся статистике Бозе — Эйнштейна, не может самопроизвольно измениться так, что ее поведение будет согласоваться со статистикой Ферми — Дирака, и наоборот. Этот закон сохранения имеет приложение к ядерной физике, где было установлено, что ядра, состоящие из нечетного числа нуклонов (нечетное массовое число  $A$ ), подчиняются статистике Ферми — Дирака, в то время как ядра с четным  $A$  следуют статистике Бозе — Эйнштейна. Сохранение статистики, таким образом, является дополнительным условием, которое должно соблюдаться в ядерных реакциях.

Условия сохранения барионного числа  $B$  и лептонных чисел  $L$  и  $M$  единственные среди главных законов сохранения, виды симметрии для которых пока неизвестны.

Если не считать зарядовой независимости сильного взаимодействия и связанного с ней сохранения изотопического спина, о чем мы уже упоминали, все остальные операции симметрии, приведенные в табл. 25.3, связаны с *четностями* того или иного рода. Термин четность без дополнительных обозначений относится к поведению волновой функции при пространственной инверсии. Под последней имеется в виду отражение пространственных координат относительно их начала с заменой  $x$  на  $-x$ ,  $y$  на  $-y$  и  $z$  на  $-z$ . Если при такой инверсии знак волновой функции  $\psi$  не меняется, то

$$\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z),$$

и говорят, что  $\psi$  имеет положительную четность. Если знак меняется,  $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$ , то говорят, что четность  $\psi$  отрицательна. Например, функция  $\cos x$  имеет положительную четность, так как  $\cos x = \cos(-x)$ , в то время как у  $\sin x$  четность отрицательна, поскольку  $\sin x = -\sin(-x)$ .

Если мы напишем  $\psi(x, y, z) = P\psi(-x, -y, -z)$ , то  $P$  можно рассматривать как характеризующее  $\psi$  квантовое число, возможными значениями которого являются  $+1$  (положительная четность) и  $-1$  (отрицательная четность). Каждая элементарная частица имеет определенную четность, а четность такой системы, как атом или ядро, дается произведением четности волновой функции, описывающей координаты составляющих систему частиц и внутренних четностей, присущих самим частицам. Поскольку  $|\psi|^2$  не зависит от  $P$ , четность системы не ведет к очевидным физическим следствиям. Однако *установлено*, что первоначальная четность изолированной системы не меняется, какие бы события не происходили внутри нее. В этом можно убедиться, сравнивая четности известных конечных состояний после реакций или превращений с четностями в равной степени вероятных конечных состояний, случаи которых, однако, не наблюдаются. Система с положительной четностью сохраняет положительную четность, система с отрицательной четностью остается с отрицательной четностью. Этот принцип известен как сохранение четности.

Сохранение четности есть выражение симметрии относительно инверсии пространства, т. е. отсутствия зависимости законов физики от того, используется ли для описания явления левовинтовая или правовинтовая система координат. В § 25.2 было отмечено, что нейтрино имеет левовинтовой спин, а антинейтрино — правовинтовой, т. е. имеется глубокое различие между зеркальным отражением каждой из этих частиц и самой частицей. Эта асимметрия указывает, что взаимодействия, в которых участвуют нейтрино и антинейтрино (слабые взаимодействия), не требуют сохранения четности, и, действительно, оказалось, что сохранение четности выполняется только в сильном и электромагнитном взаимодействиях. Мысль о том, что пространственная инверсия не во всех случаях оказывается операцией симметрии, была подсказана нарушением сохранения четности при распаде  $K^+$ -мезона и позднее подтверждена экспериментами, показавшими наличие разных направлений спиральности у  $\nu$  и  $\bar{\nu}$ .

В табл. 25.3 встречаются две другие четности: временная четность  $T$  и зарядовая четность  $C$ , описывающие поведение волновых функций соответственно в случаях, когда  $t$  заменяется на  $-t$  и  $q$  на  $-q$ . Операцией симметрии, соответствующей сохранению временной четности, является *обращение времени*. Симметрия по отношению к обращению времени указывает, что направление возрастания времени несущественно, поэтому процесс, обратный любому возможному процессу, также есть возможный процесс. Другими словами, если имеет место симметрия относительно обращения времени, то установить путем наблюдения, происходило ли развитие событий вперед или назад во



времени, нельзя. Долгое время считалось, что временная четность  $T$  сохраняется в любом взаимодействии, однако в 1964 г. было открыто, что  $K_2^0$ -мезон может распадаться на  $\pi^+$ - и  $\pi^-$ -мезоны, что нарушает сохранение  $T$ -четности. Таким образом, симметрия явлений относительно обращения времени в настоящее время недостоверна. Операция симметрии, соответствующая сохранению зарядовой четности  $C$ , называется *зарядовым сопряжением* и состоит в том, что каждая частица в системе заменяется на ее античастицу. Зарядовая четность  $C$ , подобно пространственной четности  $P$ , не сохраняется в слабых взаимодействиях. Однако, несмотря на ограниченную справедливость законов сохранения  $C$ ,  $P$  и  $T$ , существуют веские теоретические основания для того, чтобы быть уверенными в неизменном сохранении произведения  $C$ ,  $P$  и  $T$  — зарядовой, пространственной и временной четности системы. Сохранение  $CPT$  означает, что для каждого процесса есть зеркально отраженный двойник, происходящий с антивеществом при обратном ходе времени, и эта особая симметрия, по-видимому, существует, даже несмотря на то, что составляющие ее симметрии иногда в отдельности нарушаются.

### § 25.11. ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

Кроме частиц, перечисленных в табл. 25.2, имеется, как упоминалось выше, очень много «частиц» с предельно короткими временами жизни, существование которых обнаруживается по резонансам во взаимодействиях их более долгоживущих собратьев. Эти резонансные состояния характеризуются определенными значениями массы, заряда, момента количества движения, изотопического спина, четности, странности и т. д., и отрицать равноправие их с другими частицами из-за того только, что их существование так кратковременно, не более логично, чем, скажем, рассматривать нейтрон просто как нестабильное состояние протона. Конечно, можно привести превосходные доводы в защиту последнего утверждения и затем пойти дальше, обобщая его на случай всех «элементарных» частиц и считая, что все они в действительности представляют собой возбужденные состояния очень небольшого числа подлинно элементарных частиц, пока еще не установленных. Эта точка зрения составляет одно из направлений атаки, имеющей целью создание всеобъемлющей теории элементарных частиц. С другой стороны, если принять, что перечисленные в табл. 25.2 частицы вполне правы, то было бы последовательным включить в их число также и резонансные состояния и предпринять поиски теории, рамки которой позволили бы охватить весь набор более чем из ста отдельных частиц.

Последняя точка зрения представляется особенно подходящей для случая сильно взаимодействующих частиц, каждая из которых считается как бы составленной из других. Чтобы понять смысл этого замечания, рассмотрим странный случай  $\pi^0$ -мезона, который не может участвовать в электромагнитном взаимодействии, так как у него нет ни заряда, ни магнитного момента, но который, согласно наблюдениям, распадается на два фотона, являющиеся электромагнитными квантами. По-видимому,  $\pi^0$ -мезон вначале испытывает виртуальное превращение в нуклон-

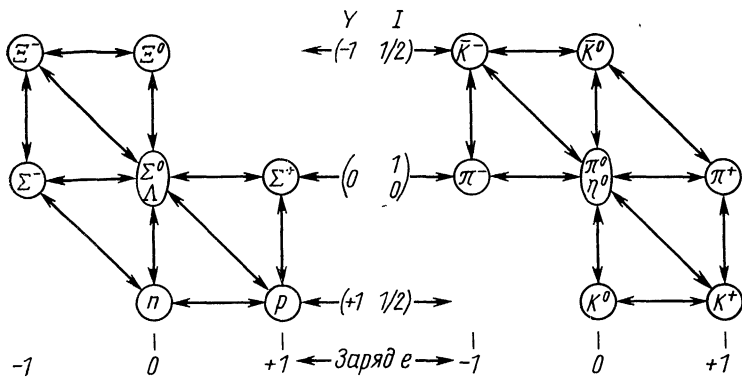


Рис. 25.6. Супермультиплеты барионов со спином  $1/2$  и мезонов со спином 0, стабильных по отношению к распаду, вызываемому сильным ядерным взаимодействием.

антинуклонную пару, которой принцип неопределенности позволяет существовать очень короткое время, даже несмотря на то, что энергия не сохраняется, и эта нуклон-антинуклонная пара, вступая в электромагнитное взаимодействие, может образовать два фотона, энергия которых соответствует массе  $\pi^0$ -мезона. Можно сказать, что  $\pi^0$ -мезон находит путь к недостижимым другими способами состояниям частиц через промежуточное состояние нуклон-антинуклонной пары, с которой его объединяет сильное взаимодействие. Поскольку  $\pi^0$ -мезон из-за его аномального распада нельзя рассматривать как нечто существующее, так сказать, во все времена, к нему следует относиться как к смеси всех состояний частиц, с которыми он может быть связан посредством сильного взаимодействия. Аналогичны доводы для всех других сильно-взаимодействующих частиц, и этот подход к построению теории элементарных частиц активно изучается. Конечно, эти кривесмесительные отношения ограничены лишь кругом частиц, объединяемых сильным взаимодействием, а именно мезонами и барионами. Сущность основного состояния атома, например, можно понять, не привлекая свойства его возбужденных состояний, хотя протон — «основное состояние» семейства барионов в том смысле, что он — единственная частица, остающаяся стабильной в свободном пространстве, не может быть осмыслен без привлечения к его описанию также и других барионов. Было придумано несколько интересных и многообещающих схем классификации сильно-взаимодействующих частиц, основанных на абстрактной теории групп. Одна из этих схем, так называемый *восьмеричный путь*, объединяет мультиплеты изотопического спина в супермультиплеты, члены которых имеют одинаковые спин и четность, но различаются по заряду и гиперзаряду (рис. 25.6 и 25.7). Схема предсказывает число членов каждого супермультиплета, а также указывает разности масс этих членов. Триумфом восьмеричного пути было предсказание существования ранее неизвестной частицы —  $\Omega$ -гиперона, которую после этого стали искать и, наконец, открыли в 1964 г. В других подходах, основанных на теории

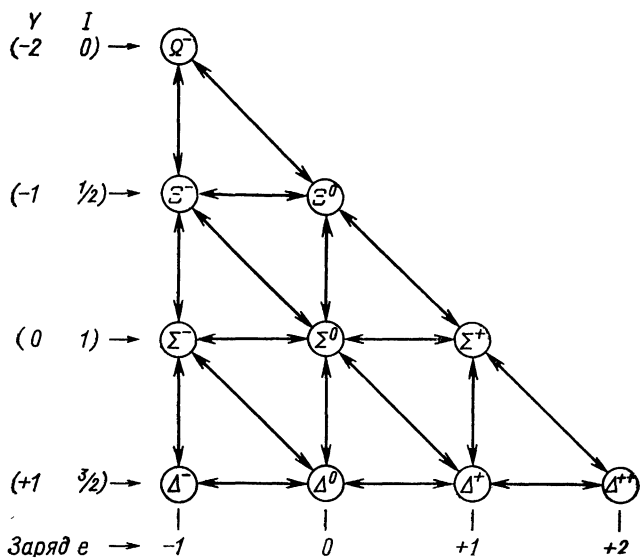


Рис. 25.7. Барийный супермультиплет, члены которого имеют спины  $3/2$  и (за исключением  $\Omega^-$ ) являются короткоживущими резонансными частицами, частицы  $\Xi$  и  $\Sigma$  тяжелее и имеют спины, отличающиеся от приведенных в табл. 25.2. Стрелками показаны превращения, возможные согласно восьмеричному пути. На основании этой схемы была предсказана частица  $\Omega^-$ .

групп, устанавливались соотношения между супермультиплетами восьмеричного пути и делались попытки увязать релятивистские соображения с получающейся всеобъемлющей картиной.

Успех восьмеричного пути в систематизации наших знаний о сильно взаимодействующих частицах указывает на то, что симметрия математической структуры этого подхода отражает природную симметрию. Чем дальше мы проникаем в природу, тем больше свидетельств получаем о глубоком порядке, которому соответствует кажущаяся сложность и неразбериха экспериментальных данных. Но при всем изяществе выявленных симметрий все еще остается нерешенной проблема самих фундаментальных взаимодействий, что они означают и как они связаны между собой и со свойствами частиц, в которых они проявляют себя.

### Задачи

1. Найдите максимальную энергию электрона, испускаемого при  $\beta$ -распаде свободного нейтрона.
2. Какую энергию должно иметь антинейтрино, чтобы прореагировать с протоном, образовав нейтрон и позитрон?
3. Какова энергия каждого из  $\gamma$ -квантов, возникающих при распаде  $\pi^0$ -мезона?
4. Какой энергией должен обладать  $\gamma$ -квант, чтобы он мог создать нейтрон-антинейтронную пару?
5. Позитрон испытывает лобовое соударение с электроном и обе частицы аннигилируют. Каждая частица имела энергию  $1 \text{ МэВ}$ ? Найдите длину волны каждого из образовавшихся фотонов.

6.  $\pi^0$ -Мезон, кинетическая энергия которого равна его энергии покоя, распадается в полете. Найдите угол между направлениями вылета двух возникших  $\gamma$ -квантов.
7. Почему свободный нейтрон не распадается на электрон и позитрон?
8. Почему фотоны и  $\pi$ -мезоны являются единственными частицами, в большом числе возникающими при соударениях элементарных частиц?
9. Почему  $\Lambda$ -гиперон не распадается на  $\pi^+$ - и  $\pi^-$ -мезоны?
10. Изобразите путь распада  $\Xi^0$ -частицы на стабильные частицы.
11.  $\mu^-$ -Мезон соударяется с протоном и рождается нейтрон плюс другая частица. Что собой представляет последняя?
12. Не нарушает ли реакция  $\pi^- + p \rightarrow \pi^0 + n^0$  какого-либо закона сохранения?
13. Протон с кинетической энергией  $T_0$  соударяется с покоящимся протоном и образуется протон-антипротонная пара. Если импульс бомбардирующего протона поровну делится между четырьмя частицами, испускаемыми при соударении, чему равно минимальное значение  $T_0$ ?
14. Как долго позволяет принцип неопределенности  $\pi^0$ -мезону существовать в виде нуклон-антинуклонной пары?

## ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ С НЕЧЕТНЫМИ НОМЕРАМИ

### Глава 1

1. Нет, потому, что она ускоряется вследствие вращения Земли вокруг своей оси и обращения вокруг Солнца. 5.  $4,2 \cdot 10^7$  м/сек. 7.  $6,3 \cdot 10^4$  лет. 9. 213 м.

### Глава 2

1. 0,987 сек. 3.  $4,2 \cdot 10^7$  м/сек. 5.  $1,87 \cdot 10^8$  м/сек;  $1,64 \cdot 10^8$  м/сек. 7.  $39^\circ$ . 9. 200 Мэв.  
11.  $8,9 \cdot 10^{-28}$  кг. 13.  $3,6 \cdot 10^{17}$  Дж. 15.  $2,7 \cdot 10^{11}$  кг. 17. 1960 т<sub>e</sub>. 19. 0,294 Мэв.  
21. 1630 Мэв/с. 23.  $F = m_0(dv/dt)/(1 - v^2/c^2)^{3/2}$ . 25.  $T = 2\pi \sqrt{\frac{M_{\text{инер}} \cdot L}{M_{\text{грав}} g}}$ .

### Глава 3

1. 1800 Å. 3. 5400 Å; 3,9 эв. 5.  $2,83 \cdot 10^{-19}$  Дж. 7.  $1,71 \cdot 10^{30}$  фотон/сек.  
9. а)  $4,8 \cdot 10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>; б)  $4,24 \cdot 10^{22}$  фотон/(м<sup>2</sup>·сек); в)  $3,9 \cdot 10^{28}$  вт;  $1,2 \cdot 10^{48}$  фотон/сек;  
г)  $1,41 \cdot 10^{14}$  фотон/м<sup>3</sup>. 11.  $1,24 \cdot 10^5$  в. 13. 3,14 Å. 15.  $5 \cdot 10^{18}$  гц. 17. 0,015 Å. 19.  $2,4 \cdot 10^{19}$  гц.  
21. 0,565 Å. 23. а)  $2 \cdot 10^{-3}$  эв; б)  $2 \cdot 10^{-25}$  эв.

### Глава 4

3. 0,10 Å. 5.  $6,62 \cdot 10^{-34}$  м. 7.  $\lambda = (12,27/V^{1/2})[(eV/2m_0c^2) + 1]^{-1/2}$ . 11.  $u = W/2$ .  
12. 6,2%. 15.  $7,3 \cdot 10^5$  м/сек;  $4,0 \cdot 10^2$  м/сек. 17.  $2,7 \cdot 10^{-6}\%$ .

### Глава 5

1.  $10^\circ$ . 3. 0,876. 7.  $1,14 \cdot 10^{-13}$  м. 9.  $m/m_0 = 1,002$ . 11.  $f = (1/2\pi) \sqrt{Qe/4\pi\epsilon_0 m R^3}$ .  
Для атома водорода  $f = 6,6 \cdot 10^{15}$  сек<sup>-1</sup>, что сравнимо с наибольшими частотами в спектре водорода.

### Глава 6

1. 18750 Å. 3. 920 Å. 5. 12 в. 7. 1,04 Мэв. 9.  $8,2 \cdot 10^6$  оборотов. 11.  $1,05 \cdot 10^5$  °К.  
13. 2,4 Å. 15. Они те же самые.

### Глава 7

5. Рекомендуемый путь решения: так как  $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$  и  $z = r \cos \theta$ , имеем  $\partial/\partial\varphi = (\partial x/\partial\varphi)(\partial/\partial x) + (\partial y/\partial\varphi)(\partial/\partial y) = x(\partial/\partial y) - y(\partial/\partial x)$ . 7. Рекомендуемый путь решения: интегрировать по частям.

### Глава 8

1. 2,1 Мэв. 3. 3, 6, 9, 11 и  $12 \times \pi^2 \hbar^2/2mL^2$ . Все эти уровни, кроме самого нижнего и самого верхнего, троекратно вырождены. 5.  $2,94 \cdot 10^4$  °К. 9. Классический подход дает  $\bar{T} = \bar{V} = E/2$ , где  $\bar{T}$  и  $\bar{V}$  усреднены по полному периоду колебания. 11. Рекомендуемый путь решения: необходимо интегрировать по частям.

## Глава 9

7. 68%; 25%.

## Глава 10

1. 182

3. Состояние	$S$	$L$	$J$
$1S_0$	0	0	0
$3P_2$	1	1	2
$2D_{3/2}$	$1/2$	2	$3/2$
$5F_5$	2	3	5
$6H_{5/2}$	$5/2$	5	$5/2$

5. Других разрешенных состояний нет. 7.  $2P_{1/2}$ . 9.  $1,39 \cdot 10^{-4}$  эв. 11.  $0,0283 \text{ \AA}$ .  
13.  $20 \text{ вб/м}^2$ . 15.  $5 \mu\text{В}$ ; 3.

## Глава 11

3. Переходы, которым обязаны своим происхождением рентгеновские спектры, одни и те же для всех элементов, поскольку они связаны только с внутренними электронами замкнутых оболочек. Однако переходы, приводящие к возникновению оптических спектров, относятся к наиболее внешним электронам, и возможные переходы решающим образом зависят от степени заполнения самой наружной оболочки. 5 Кобальт ( $Z = 27$ ); молибден ( $Z = 42$ ).

## Глава 12

1. Энергия ионизации  $\text{H}_2$  равна  $15,67 \text{ эв}$ , в то время как та же величина для  $\text{H}$  составляет  $13,6 \text{ эв}$ . Энергия ионизации  $\text{H}_2$  больше потому, что каждый электрон в  $\text{H}_2$ , несмотря на присутствие другого электрона, сильнее связан с двумя протонами, чем электрон в  $\text{H}$  с единственным протоном. 3. Ионы натрия обладают замкнутыми оболочками, в то время как каждый атом натрия имеет один внешний электрон. 5. Оба имеют по одному электрону сверх замкнутой оболочки. 7.  $0,5 \text{ эв}$ ;  $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ . 9.  $1,9 \text{ эв}$ ;  $7,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

## Глава 13

1. См. текст. 3.  $\text{CO}$ ; из 3 связей: 1  $\sigma$ -связь, 2  $\pi$ -связи.  $\text{CO}^+$ ; из  $2^{1/2}$  связей:  $1/2 \sigma$ -связи, 2  $\pi$ -связи. Значит, молекула  $\text{CO}$  связана сильнее.

5.  $F_2: \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^4 \pi_y^4 \sigma_z^2 = 1$  результирующая связь;

$$F_2^+: \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^4 \pi_y^4 \sigma_z^2 = 1^{1/2} \text{ результирующие связи};$$

$$F_2^-: \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^4 \pi_y^4 \sigma_z^{*2} = 1/2 \text{ результирующей связи}.$$

Значит,  $F_2^+$  имеет наивысшую энергию связи, а  $F_2^-$  — наименьшую.

## Глава 14

1.  $\text{C}^{13}$ . 3.  $1,27 \text{ \AA}$ . 5.  $2,23 \text{ \AA}$ . 7. Нет. 9.  $1,24 \cdot 10^{14} \text{ гц}$ .

## Глава 15

1.  $\exp(13,1 \cdot 10^6)$ . 5.  $2/\sqrt{\pi \bar{v}_0}$ . 7.  $1,6 \cdot 10^9 \text{ нейтрон/м}^3$ . 9. а)  $1,00 : 1,68 : 0,89 : 0,22 : 0,027$ ;  
б) да;  $1533^\circ \text{К}$ . 11.  $1,00 : 2,3 \cdot 10^{-10} : 6,2 \cdot 10^{-12} : 2,3 \cdot 10^{-12}$ .

## Глава 16

3.  $5800^\circ\text{К}$ . 5. Газ фермионов будет оказывать наибольшее давление, поскольку распределение Ферми соответствует большей доле частиц высокой энергии, чем другие распределения; газ бозонов окажет самое низкое давление, так как распределение Бозе характеризуется большей долей частиц малой энергии, чем другие. 7. 18,70 эв; 16,84 эв. Чтобы поддерживать обращенную энергетическую заселенность атомов He путем передачи им энергии в соударениях, нужны атомы He, которые дополняют прямое возбуждение атомов He, осуществляемое электронным ударом.

## Глава 17

1. Атомы водорода объединяются в отдельные молекулы потому, что они более стабильны в этой форме, чем в виде непрерывной решетки из атомов H. Твердый водород состоит из молекул  $\text{H}_2$ , удерживаемых вместе связями Ван-дер-Ваальса. 3. 7,29 эв;  $n = 8,4$ . 5. Тепло, теряемое расширяющимся газом, равно работе против вандерваальсовых сил притяжения между молекулами.

## Глава 18

3.  $1,52 \text{ \AA}$ ;  $1,24 \text{ \AA}$ ;  $1,37 \text{ \AA}$ . Атом лития самый большой, потому что он имеет только один электрон в своей внешней оболочке и поэтому эффективный заряд ядра, действующий на этот электрон, равен всего  $+e$ . 7. а) Один скачок каждые  $10^3 \text{ сек}$ . б)  $7,2 \cdot 10^5 \text{ скачок/сек}$ . 9.  $203^\circ\text{С}$ . 11. Занимают междоузловые положения.

## Глава 19

1.  $0,35 \text{ \AA}$ ; 12%. 3.  $327^\circ\text{С}$ . 5.  $8,5 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ ;  $7,8 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ ; частота колебаний атомов алюминия, как упоминалось в тексте, равна  $6,4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ , и предыдущие цифры согласуются с этим значением, если принять во внимание приближенный характер разных путей вычисления. 7. 3,3 эв;  $2,56 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{К}$ ;  $1,08 \cdot 10^6 \text{ м/сек}$ . 9. 11 эв. 11. 10,4 эв. 13. В неметаллах нет свободных электронов. 15. Рекоменгуемый путь решения: так как лишь положительные значения  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$  относятся к данному случаю, то необходимо найти объем октанта радиуса  $n_F$  в пространстве.

## Глава 20

1.  $p$ -тип. 3. а) В металле валентные электроны могут найти незанятые возбужденные энергетические состояния в полосе проводимости для любой энергии возбуждения, сколь бы малой она ни была. б) Энергетическая щель у полупроводников мала ( $\leq 1,5 \text{ эв}$ ) и поэтому фотоны видимого света могут возбуждать валентные электроны так, что они переходят в полосу проводимости, хотя фотоны инфракрасного света обладают недостаточной энергией для этой цели. в) Энергетическая щель настолько велика, что фотоны видимого света не могут передать электронам энергию возбуждения, достаточную для перехода из валентной полосы в полосу проводимости. 5. 2. 7. 50  $\text{ \AA}$ ; энергия ионизации, требуемая для отрыва электрона, равна 0,009 эв, что намного меньше энергетической щели и не очень далеко от равной 0,025 эв величины  $kT$  при  $20^\circ\text{С}$ . 9. Потому что для меди  $m^*/m = 1,01$ .

## Глава 21

1. 8,83 см. 3. 19%  $^{10}\text{В}$ ; 81%  $^{11}\text{В}$ . 5. 34,97 а. е. м. 7. 7,98 Мэв. 9. 15,6 Мэв.

## Глава 22

1. Ядерные силы не могут сильно зависеть от заряда. 3. Кинетическая энергия нуклона, соответствующая неопределенности импульса, связанной с равной 2 ферми неопределенности его положения, равна 2,5 Мэв, что вполне согласуется с глубиной потенциальной ямы в 35 Мэв. 5.  $\sim 0,6 \text{ Мэв}$ . 7.  $u_F = (3/\pi)^{1/3} h^2/32mR_0^2$ ; 29 Мэв.

### Глава 23

1.  $1/4$ . 5. 1620 лет. 5.  $1,23 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ . 7. 3,37. 9. Позитрон. 11.  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ . 13.  ${}_{47}^{107}\text{Ag}^*$ ,  ${}_{18}^{38}\text{Ar}$ ,  ${}_{50}^{120}\text{Sn}$ . 15. Масса  ${}_{4}^7\text{Be}$  превосходит массу  ${}_{3}^7\text{Li}$  в недостаточной степени, чтобы мог родиться позитрон.

### Глава 24

1. 1,52 Мэв. 3. 3,33 Мэв. 5.  $1,2 \cdot 10^{-6}$ . 7. 0,21. 9. 18,8 Мэв. 11.  ${}_{1}^1\text{H}$ ,  ${}_{0}^1n$ ,  ${}_{1}^2\text{H}$ . 13. 0,1%. 15. 7,28 Мэв.

### Глава 25

1. 0,78 Мэв. 3. 68 Мэв. 5.  $8,6 \cdot 10^{-13}$  м. 7. При этом распаде не сохраняется барионное число или спин. 9. При этом распаде не сохраняется барионное число или спин. 11. Нейтрино. 13. 5630 Мэв



## УКАЗАТЕЛЬ

- Активность радионуклида** 466  
**Актиноиды** 203  
**Акцепторный уровень в полупроводнике** 414  
**Алмаз структура** 355, 378  
**Алмаз, его энергетические полосы** 412  
**Альфа-распад** 443, 470  
— — тория 479  
**Альфа-частица** 92  
**Аммиака молекула** 272, 276  
**Аморфные твердые тела** 348  
**Ангармонический осциллятор** 298, 302  
**Аннигиляция вещества** 511  
**Антинейтрино** 483  
— направление спина 513  
— типы 514  
**Антисимметричная волновая функция** 198  
**Античастица** 512  
**Априорная вероятность распределения** 316  
**Атомная единица массы** 437  
**Атомная масса** 436  
**Атомный номер** 94  
**Атомные орбитали** 260  
**Атомных состояний обозначение** 175  
**Атомные спектры** 108  
**Атомные электронные подболочки** 200  
— — — порядок заполнения 203  
**Атомов радиусы** 379  
**Ацетилена молекула** 277
- Бальмера серия** 110, 116  
**Барий** 521  
**Барионное число** 519, 521, 525, 527  
**Баркля** 56  
**Барьер, проницаемость** 474  
**Беккер** 439  
**Белые карлики** 69  
**Бензола молекула** 278, 281  
**Бета-распад** 444, 481  
— — обратный 485  
**Биения** 76  
**Близнецов парадокс** 46  
**Бозе — Эйнштейна статистика** 329, 527
- Бозон (бозе-частица)** 199, 320  
**Больцмана распределение по энергии** 322  
— — по импульсу 323  
— — по скорости 323  
**Больцмановский фактор** 325, 341  
**Бора магнетон** 179  
**Бор** 108, 120  
**Борн** 72  
**Бора модель атома** 111  
**Боровский радиус атома водорода** 114  
**Браве решетки** 371  
**Бриллюэна зона** 420, 421  
**Брэгговское отражение волн де Бройля** 419  
**Брэгга плоскости** 61  
**Брэггетта серия** 111, 116  
**Бюхера опыт** 37
- Вакансии в кристаллической структуре** 383  
**Вакуумные флуктуации электромагнитного поля** 345  
**Валентная связь в применении к описанию молекулы** 256, 257  
**Валентный электрон** 257  
**Ван-дер-Ваальса силы** 356  
**Векторная модель атома** 209  
**Вероятность распределения** 315  
**Вероятности ток** 134  
**Вероятности плотности** 72  
— — электрона в атоме водорода 183, 188  
— — гармонического осциллятора 162  
**Вещества возникновение при поглощении энергии** 511  
**Вина закон смещения** 339  
**Винтовая дислокация** 387  
**Внутренняя конверсия** 486  
**Водорода атом, боровская теория** 111  
— — классическая динамика 104  
— — уравнение для собственных значений 182  
**Водорода молекулярный ион** 236  
**Водорода молекула** 247

Водородные связи между молекулами воды 359  
Водородоподобный атом 123  
Воды молекула 272, 275  
— — ее колебательные состояния 300  
Возбуждение атомов 117  
Возбужденное состояние атома 114  
Волновая функция 72, 127  
— — антисимметричная 198  
— — атома водорода 169, 172  
— — дейтрона 453  
— — нормированная 128  
— — симметричная 198  
— — частицы в ящике 150, 153, 164  
Волновое уравнение 131  
Волновой пакет 75  
Восьмеричный путь 531  
Вращательное квантовое число 285  
Вращательной энергии уровни двухатомной молекулы 284  
— — — многоатомной молекулы 288  
Вращательный спектр молекулы 290  
Времени замедление 21  
Времени обращение и элементарные частицы 528  
Время жизни возбужденного состояния 497  
Вынужденное излучение 343  
Вырождение электронного газа 406  
— энергетического уровня 165

Гамма-излучение 486  
Гармонический осциллятор 154  
— — волновые функции 160  
— — нулевая энергия 160  
— — правила отбора для переходов 301  
— — средняя энергия 338, 396  
— — уровни энергии 160  
— — уравнение Шредингера 156  
Гаудсмит 192  
Гейгера — Марсдена эксперимент 92  
Гейзенберг 83, 126  
Гексагональный кристалл 372  
— — плотно упакованный 374  
Гелия атом, уровни энергии 227  
— — волновые свойства 80  
Гибридизация *sp* 276  
— *sp*<sup>2</sup> 276  
— *sp*<sup>3</sup> 274  
Гибридная орбиталь 274  
Гидрида лития молекула 268  
Гиперзаряд 524  
Гиперфрагмент 517  
Гиперон 516  
Гиромагнитное отношение, связанное со спином электрона 194  
— — орбитального электрона 177  
Главное квантовое число 171  
Главные оси вращательного движения 288

Глина, ее строение 366  
Гравитационное взаимодействие 522  
Гравитационное красное смещение 68  
Гравитационное поле, влияние на часы 46  
Гравитация в общей теории относительности 45  
Гравитон 521  
Гранцентрированный кубический кристалл 351, 377  
Границы серий в спектре 110  
Графит 363  
Групповая скорость волн в кристалле 429  
Группы в периодической системе 202  
Гука закон 155

Двухатомная молекула гетероядерная 270  
— — гомоядерная 258, 267  
— — вращательные уровни энергии 284  
— — колебательные уровни энергии 294  
Дебая теория теплоемкости 400  
Дебая характеристическая температура 401  
— — — таблица ее значений 402  
Де Бройля волны 71  
— — брэгговское отражение 419  
— — в атоме водорода 113  
— — групповая скорость 73, 78  
— — длина волны 71  
— — фазовая скорость 73, 77  
Дейтерий 123, 437  
Дейтрон 446, 449  
— основное состояние 452  
— синглетное и триплетное состояния 454  
Деления ядра 447, 498  
Деления осколки 499  
Делокализованные электроны в молекуле 282  
Дефект кристалла линейный 386  
— — точечный 383  
— — Френкеля 385  
— — Шоттки 385  
Дефект массы 447  
Дибромбензол 279  
Дирак 199, 509  
Дислокация краевая 386  
— винтовая 387  
Диффузия в кристалле 386  
Донорный уровень в полупроводнике 413  
Допплер-эффект для света 31  
Дуана — Ханта соотношение 58  
Дублетное состояние 216  
Дырка в «море» электронов 510  
— в металле 428  
— в полупроводнике 413  
Дэвиссона — Джермера эксперимент 78  
Дюлонга — Пти закон 397

Жидкий кристалл 349

Замедлитель в ядерном реакторе 502  
Запрещенная полоса в кристалле 411, 421  
Зарядовая независимость ядерных сил 525  
Зарядовое сопряжение 529  
Заселенности показатель 341  
Зеемана эффект 179, 192  
— — аномальный 193  
Излучение черенковское 37  
Излучения давление 43  
Изолятор 412, 428  
Изотоп 437  
Изотопическое замещение 293  
Изотопы стабильные, нейтрон-протонная диаграмма 442  
Инерциальная система отсчета 13  
Интервал времениподобный 29  
— в теории относительности 29  
— пространственноподобный 30  
— светоподобный 30  
Ионизации энергии 250  
Ионные радиусы 381  
— — их таблица 382  
Каолинит 366  
Каон (*K*-мезон) 515  
Капельная модель ядра 458  
Квант 53  
Квантование импульса 151  
Квантование момента количества движения 121, 174, 177, 179  
Квантование энергии 142  
— — гармонического осциллятора 160, 164  
— — атома водорода 114, 173  
— — вращающейся молекулы 284, 288  
— — колеблющейся молекулы 294, 299  
— — частицы в ящике 147, 162  
Квантовая механика 126  
Квантовая теория света 53  
Квантовое число 170  
— — боровской орбиты 114  
— — вращательное 285  
— — главное 171, 173  
— — колебательное 297  
— — магнитное 171, 175, 177  
— — орбитальное 171, 173  
— — спина электрона 192  
— — спиновое магнитное 194  
Ковалентный кристалл 354  
Колесаний нормальные виды 300, 301  
Колесательно-вращательный спектр 301  
— — — его форма 327  
Колесательно-вращательного спектра *P*-ветвь 305  
— — — *Q*-ветвь 305  
— — — *R*-ветвь 305  
Колесательные состояния многоатомной молекулы 299

Комптоновская длина волны 65  
Комптон-эффект 63, 65, 511  
Корпускулярно-волновой дуализм 55, 87  
Корреляционная диаграмма 262  
— — для гомоядерных двухатомных молекул 265  
Коуэн 485  
Красное смещение гравитационное 68  
Кратность состояний с определенным моментом количества движения 216  
Кремний, его энергетические полосы 412  
Кристалл 348  
— жидкий 349  
— льда 360  
Кристаллические структуры характерных соединений, таблица 380  
— — характерных элементов, таблица 377  
Кристаллов типы, таблица 368  
Кристаллографические системы 372  
Кубический кристалл 372  
Кулоновский барьер в ядерных реакциях 498  
Кулоновский интеграл 245  
Кюри 440, *кюри* 466

Лагранжев метод неопределенных множителей 319  
Лазер 345  
— гелиево-неоновый 347  
Лаймана серия 111, 116  
Лантаноиды 203  
Лептон 521  
Лептонное число 521, 527  
Ли 513  
ЛКАО метод 241  
Лоренца — Фидджеральда сокращение 19  
Лэмбовский сдвиг в спектре атома водорода 225

Магические числа 461  
Магнитный момент нейтрона 457  
— — орбитального электрона 176  
— — петли с током 176  
— — протона 439, 457  
— — связанный со спином электрона 194  
Маделунга постоянная 352  
Мазер 345  
Майкельсона — Морли опыт 11  
Максвелла — Больцмана статистика 320  
Масса покоя 36  
— эффективная 429, 433  
Масс-спектрометр 435  
Массы дефект 447  
Массы и энергии соотношение 39, 41  
Массы релятивистское увеличение 36  
Междоузельный дефект в кристалле 383  
Мезона распад и специальная теория относительности 25

- Мезон,  $\eta$  520  
 —  $K$  515  
 —  $\mu$  515  
 —  $\omega$  520  
 —  $\pi$  513  
 Мезонный атом 124  
 Мезонная теория ядерных сил 454  
 Менделеев 202  
 Метана молекула 275  
 Меркурий, движение перигелия 46  
 Мёссбауэра эффект 70  
 Механическое упрочнение 391  
 Мировая линия 30  
 Молекула 232  
 — ее орбитали 263  
 — подобная асимметричному волчку 290  
 — подобная симметричному волчку 288  
 — полярная 356  
 — полярная ковалентная 268  
 Молекул скорости в газе 323  
 Молекулы описание с помощью валентных связей 257  
 Молекулы описание с помощью молекулярных орбиталей 256  
 Молекулярная поляризуемость 357  
 Молекулярная связь 232  
 Молекулярная орбиталь 256, 259  
 — — разрывающая 262  
 — — связывающая 262  
 — —  $\pi$  262, 263  
 — —  $\sigma$  262, 263  
 Молекулярные орбитали, изображения их пространственных распределений 263  
 Молекулярные спектры вращательные 290, 325  
 — — колебательно-вращательные 301, 327  
 — — колебательные 301  
 Момент количества движения 209  
 — — — атома 209  
 — — — и принцип неопределенности 178  
 — — — квантование 121, 174, 177, 179  
 — — — его оператор 181  
 — — — состояния с его различными значениями, обозначение их 175  
 — — — ядра 462  
 Моноклинный кристалл 372  
 Морзе потенциал 298  
 Мультиплеты элементарных частиц 524  
 Мюон ( $\mu$ -мезон) 515  
  
 Насыщение ядерных сил 443  
 Натрий, энергетические полосы 410  
 — энергетические уровни 225  
 Натрия хлорида кристалл 351, 352  
 — — молекула 252  
 Нейтрино 483  
 — направление спина 513  
 — типы 514  
  
 Нейтрон 440  
 — магнитный момент 457  
 Неопределенности принцип 83, 85, 87  
 — — и квантование момента количества движения 177  
 — — и ковалентная связь 235  
 — — и фазовое пространство 313  
 Нептуний 503  
 — семейство распада 471  
 Нормальные виды колебаний 300, 301  
 Нуклон 441  
 Неупругое соударение 490  
 Нулевая энергия 160  
  
 Обменный интеграл 245  
 Обменные силы в ядре 455  
 Обобщенная модель ядра 464  
 Оболочечная модель ядра 460  
 Объемноцентрированная кубическая решетка 351  
 Одновременность 26  
 Оже-эффект 264  
 Окиси углерода молекула, ее вращательные состояния 285  
 — — — колебательно-вращательный спектр 327  
 — — — колебательные состояния 297  
 Оксисульфида углерода молекула 293  
 Олово, металлическая и ковалентная форма 363  
 Олово серое 363  
 Ома закон 416  
 Орбитальный момент количества движения атома  
 Оператор 138  
 — Гамильтона 142  
 — импульса 139  
 — кинетической энергии 139  
 — момента количества движения 181  
 — полной энергии 139  
 — среднего значения 140  
 Орбиталь 242  
 Ортогелий 22  
 Орторомбический кристалл 372  
 Осциллятор ангармонический 298, 302  
 — гармонический (см. гармонический осциллятор)  
 Основное состояние атома 114  
 Ортогональность собственных функций 166  
 Отжиг 391  
 Относительности общая теория 44  
 — специальная теория 12  
  
 Пар образование 511  
 Парагелий 227  
 Паули 197  
 Паули принцип 197  
 — — расталкивание, обусловленное им 232, 253

- Пашена — Бака эффект 215  
 Пашена серия 111, 116  
 Перекрывания интеграл 243  
 Переходы запрещенные 221  
 — между состояниями 342  
 Переходные элементы 203  
 Период полураспада радиоизотопа 469  
 Периодическая таблица элементов 202  
 Пион ( $\pi$ -мезон) 513  
 Планк 337  
 Планка формула для излучения 338  
 Плотноупакованные кристаллические структуры 374  
 Плутоний 503  
 Поглощения коэффициент 493  
 Поглощения спектр 109  
 — — происхождение 117  
 Подоболочки атомных электронов 200  
 — — — замкнутые 203  
 — — — порядок заполнения 203  
 Позитрон 510  
 Покоя энергия 39  
 Полупроводник 413, 428  
 —  $n$ -типа 413  
 —  $p$ -типа 413  
 Полупроводниковый выпрямитель 416  
 Поляризуемость молекулы 357  
 — рентгеновского излучения 56  
 Поперечное сечение 100  
 Постоянная распада радиоизотопа 467  
 Правила отбора в атомных спектрах 221, 226  
 — — для гармонического осциллятора 301  
 — — для вращательных спектров 291  
 — — для колебательных спектров 301, 302, 303  
 Предиссоциация 308  
 Преобразования Галилея 15  
 — обратные Лоренца 18  
 — Лоренца 17  
 — скорости 33  
 Приведенная масса 123  
 Полупроводник с примесями 413  
 Прицельный параметр 97  
 Проводник 412, 428  
 Пространственная решетка 371, 372  
 Пространственное квантование 177, 194  
 Пространство — время 27, 45  
 Протон 437  
 Протон-протонный цикл 504  
 Пфунда серия 111, 116  
  
**Работа выхода** 53  
 Радиоактивность 466  
 Радиоактивные семейства 469  
 Радиусы ядер 445  
 Размеры ядер 102  
 Разрешенный переход 221  
 Резерфорда формула рассеяния 102  
  
 Резерфорда модель атома 93  
 Резонанс в физике элементарных частиц 518  
 — в ядерной реакции 497  
 Резонансный гибрид в молекулярной структуре 282  
 Рентген 55  
 Релятивистское замедление времени 21  
 — преобразование скорости 33  
 — сокращение длины 20  
 — увеличение массы 36  
 Рентгеновское излучение 55  
 — — дифракция 60  
 — — длины волн 56  
 — — получение 58  
 — — поляризация 56  
 — — спектры 59, 229  
 — — спектрометр 62  
 Решетка пространственная 371, 372  
 Решетки энергии 354  
 Ридберга число 111, 117, *ридберг* 114  
 Ромбоэдрический кристалл 372  
 Ртути атом, уровни энергии 228  
 Рэлея — Джинса формула 337  
  
 Сверхтонкая структура спектральных линий 212  
 Световой конус 29  
 Свободный пробег, средняя длина 494  
 Связи энергия в кристалле 352  
 Связь вандерваальсова 356  
 — водородная 358  
 — ионная 232, 249  
 — ковалентная 232  
 — металлическая 360  
 — химическая 232  
 Сдвиг в кристалле 389  
 Силикатные структуры 364  
 Сильное взаимодействие 522  
 Симметричные операции и законы сохранения 525  
 Синтез ядер 447, 504  
 Система отсчета 12  
 — — центра масс 488  
 — — инерциальная 13  
 Скоростей сложение 33  
 Скорость средняя квадратичная 323  
 Слабое взаимодействие 522  
 Собственные значения 143  
 — — уравнение 144  
 Собственные функции 143  
 — — ортогональность 166  
 Соответствия принцип 119, 161  
 Сопряжение комплексное 73  
 Составное ядро 495  
 Сохранение энергии  
 — четности 528  
 — статистики 527  
 Спектральные линии, тонкая структура 224

- Спектрометр  $\beta$ -частиц 481  
 — масс 435  
 — оптический 108  
 Спектры атомные 108  
 — вращательно-колебательные 301, 327  
 — вращательные 290, 325  
 — испускания 109  
 — колебательные 301  
 — молекулярные 284  
 — поглощения 109  
 — рентгеновские 229  
 — электронные (в молекулах) 305  
 Спин-орбитальная связь в атоме 195  
 — — — в ядре 462  
 Спин изотопический 524  
 — нейтрино 483, 513  
 — электрона 192  
 — элементарных частиц 518  
 — ядерный 439, 464  
 Спиновое квантовое число 193  
 Спиновый момент количества движения атома 210  
 — — — электрона 193  
 Спонтанное испускание излучения 343, 345  
 Среднее время жизни радионуклида 469  
 Среднее значение 137, 138  
 — — оператор 140  
 Сродство к электронам 252  
 Статистическая механика 313  
 Статистический вес энергетического уровня 325  
 Статистическое поведение, его сохранение 527  
 Статистического распределения закон  
 Бозе — Эйнштейна 329, 331, 527  
 — — — Ферми — Дирака 339, 340, 404, 527  
 — — — Максвелла — Больцмана 321  
 Степени свободы молекулы 299  
 Стефана — Больцмана закон 339  
 Стирлинга формула 318  
 Столкновение упругое 490  
 — неупругое 490  
 Странности квантовое число 522
- Тальк 367  
 Твердые тела аморфные 348  
 — — кристаллические 348  
 Тепловые колебания в твердом теле 439  
 Теплоемкости закон Дюлонга — Пти 397  
 — теория Дебая 400  
 — теория Эйнштейна 398  
 Теплоемкость свободных электронов в металле 393  
 — твердого тела 397  
 Термодинамическая вероятность распределения 316  
 Термоядерная эмиссия 53  
 Термоядерная энергия 505
- Термы, обозначение 216  
 Тетрагональный кристалл 372  
 Томсона атомная модель 92, 94  
 Томсон 78  
 Тория семейство распада 471  
 Тормозное излучение 56  
 Трансурановые элементы  
 Трутона — Нобля эксперимент 31  
 Тригональный кристалл 372  
 Триклинный кристалл 372  
 Триpletное состояние атома 216  
 — — дейтрона 454  
 Тритий 437  
 Тяжести сила в общей теории относительности 45
- Углекислоты молекула, ее колебательные состояния 301  
 Углеродо-углеродные связи 276  
 Углеродный цикл 504  
 Угловая частота 75  
 Угол рассеяния 97  
 Удельное сопротивление 418  
 — — причины его возникновения 428  
 Уленбек 192  
 Унсольда теорема 190  
 Урана семейство распада 472  
 Уровни энергии атома водорода 114, 224  
 — — — гелия 227  
 — — — натрия 225  
 — — — ртути 228  
 — — вращающейся молекулы 284, 288  
 — — вырожденные 165  
 — — гармонического осциллятора 160  
 — — колеблющейся молекулы 294, 299  
 — — частицы в ящике 147, 165  
 — — и спектры рентгеновского излучения 229  
 Уровней энергии статистические веса 325
- Фазовая скорость 73  
 Фазовое пространство 313  
 Фейнмана — Хеллманна теорема 235  
 Ферми 199, *ферми* 446  
 Ферми — Дирака статистика 339, 404, 527  
 Фермион (частица Ферми) 428  
 Ферми поверхность 428  
 Ферми энергия 342, 362, 404, 433  
 — — таблица ее значений 406  
 Флюоресценция, 309, 310  
 Флюорита кристалл 378, 379  
 Фнон 400  
 Форма ядра 446  
 Фосфоресценция 310  
 Фотон 54  
 Фотона «масса» 67  
 Фотоэлектрический эффект 49, 511  
 Фотоэлектроны 50  
 Франка — Герца эксперимент 118

- Франка — Рида механизм 390  
 Франка — Кондона принцип 307  
 Фторида водорода молекула 271, 272  
 Хлорида цезия кристалл 351  
 Цартмана — Ко опыт 324  
 Циклотронный резонанс 434  
 Цинковой обманки кристалл 378  
 Частица в ящике, квантовая теория 146  
 — в трехмерном ящике 162  
 — в ящике с жесткими стенками 152  
 Часы в поле тяготения 46  
 Черного тела излучение 331  
 Четность 527  
 Четырехвектор 28  
 Чедвик 440  
 Шредингера уравнение 128  
 — — зависящее от времени 133  
 — — не зависящее от времени 141  
 Эйнштейн 52, 199  
 Эквивалентности принцип 45  
 Экранирование электронов в атоме 199, 204  
 Электромагнитное взаимодействие 522  
 Электромагнитное излучение, его импульс 43  
 Электромагнитное поле, его вакуумные флуктуации 345  
 Электрон, Дирака теория 509  
 — гиромангнитное отношение 194  
 — захват ядром 484  
 Электрона обобществление 233  
 Электрона спин 192  
 — квантовое число 193  
 Электронная теплоемкость 408  
 Электронное строение элементов 205  
 Электронные оболочки в атоме 199  
 — подоболочки в атоме 200  
 — оболочки заполненные 203  
 Электронный газ в металлах 360  
 — — — его статистические свойства 404  
 Электроны, делокализованные в молекуле 282  
 — ядерные 86, 438  
 Электроотрицательность 267  
 — таблица ее значений 270  
 Элементарная ячейка кристалла 371  
 Элементарные частицы 509  
 — — систематика 517  
 — — теории 529  
 Эллиптические координаты 236  
 Элементы, актиноиды 203  
 — лантаноиды 203  
 — переходные 203  
 — периодическая таблица 202  
 — трансурановые 503  
 — электронное строение 205  
 — электроотрицательность 270  
 — энергия ионизации 251  
 Энергетическая полоса в кристалле 362, 410  
 Энергия в системе центра масс 489  
 — закон сохранения 27  
 — кинетическая, оператор 139  
 — покая 39  
 — полная, оператор 39  
 — связи атомных электронов 200  
 — термоядерная 505  
 Эрмита полиномы 160  
 Этилена молекула 277  
 Эффект Вавилова — Черенкова 37  
 Эффективная масса электрона в кристалле 429  
 — — — таблица ее значений 433  
 Эфир 7  
 Юкава 455  
 Ядерное движение в теории Бора 121  
 Ядерные реакции 488  
 — — кулоновский барьер 498  
 — — поперечное сечение 491  
 — — резонансы 497  
 — — составное ядро 495  
 Ядерные силы 522  
 — — зарядовая независимость 525  
 — — мезонная теория 454  
 — — насыщение 443  
 Ядерный реактор 501  
 Ядро 93  
 — модель ферми-газа 465  
 Янг 513

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
<b>Глава 1. Специальная теория относительности . . . . .</b>	<b>7</b>
§ 1.1. Опыт Майкельсона — Морли . . . . .	7
§ 1.2. Специальная теория относительности . . . . .	12
§ 1.3. Преобразования Галилея . . . . .	15
§ 1.4. Преобразования Лоренца . . . . .	17
§ 1.5. Сокращение длины по Лоренцу — Фицджеральду . . . . .	19
§ 1.6. Замедление времени . . . . .	21
§ 1.7. Распад мезонов . . . . .	25
§ 1.8. Одновременность . . . . .	26
§ 1.9. Пространство — время . . . . .	27
Задачи . . . . .	30
<b>Глава 2. Релятивистская механика . . . . .</b>	<b>32</b>
§ 2.1. Сложение скоростей . . . . .	32
§ 2.2. Относительность массы . . . . .	34
§ 2.3. Эффект Вавилова — Черенкова . . . . .	37
§ 2.4. Масса и энергия . . . . .	38
§ 2.5. Некоторые релятивистские формулы . . . . .	40
§ 2.6. Масса и энергия: другой возможный вывод . . . . .	41
§ 2.7. Общая теория относительности . . . . .	44
§ 2.8. Парадокс близнецов . . . . .	46
Задачи . . . . .	47
<b>Глава 3. Корпускулярные свойства волн . . . . .</b>	<b>49</b>
§ 3.1. Фотоэлектрический эффект . . . . .	49
§ 3.2. Квантовая теория света . . . . .	52
§ 3.3. Рентгеновское излучение . . . . .	55
§ 3.4. Дифракция рентгеновского излучения . . . . .	60
§ 3.5. Комптон-эффект . . . . .	63
§ 3.6. Гравитационное красное смещение . . . . .	67
Задачи . . . . .	69
<b>Глава 4. Волновые свойства частиц . . . . .</b>	<b>71</b>
§ 4.1. Волны де Бройля . . . . .	71
§ 4.2. Волновая функция . . . . .	72
§ 4.3. Скорость волны де Бройля . . . . .	73
§ 4.4. Волновая и групповая скорости . . . . .	75
§ 4.5. Дифракция частиц . . . . .	78
§ 4.6. Принцип неопределенности . . . . .	81
§ 4.7. Применение соотношения неопределенностей . . . . .	86
§ 4.8. Корпускулярно-волновой дуализм . . . . .	87
Задачи . . . . .	89
<b>Глава 5. Строение атома . . . . .</b>	<b>91</b>
§ 5.1. Модели атомов . . . . .	91
§ 5.2. Томсоновская модель атома . . . . .	94
§ 5.3. Рассеяние $\alpha$ -частиц . . . . .	97
§ 5.4. Формула рассеяния Резерфорда . . . . .	100
§ 5.5. Размеры ядер . . . . .	102
§ 5.6. Электронные орбиты . . . . .	103
§ 5.7. Несостоятельность классической физики . . . . .	104
Задачи . . . . .	107



<b>Глава 6. Модель атома Бора</b>	108
§ 6.1. Атомные спектры	108
§ 6.2. Атом Бора	111
§ 6.3. Уровни энергии и спектры	114
§ 6.4. Возбуждение атомов	117
§ 6.5. Опыт Франка — Герца	118
§ 6.6. Принцип соответствия	119
§ 6.7. Движение ядра и приведенная масса	121
§ 6.8. Водородоподобные атомы	123
Задачи	124
<b>Глава 7. Уравнение Шредингера</b>	126
§ 7.1. Квантовая механика	126
§ 7.2. Волновая функция	127
§ 7.3. Волновое уравнение	128
§ 7.4. Уравнение Шредингера, зависящее от времени	132
§ 7.5. Ток вероятности	134
§ 7.6. Средние значения	137
§ 7.7. Операторы	138
§ 7.8. Уравнение Шредингера для стационарных состояний	141
§ 7.9. Собственные функции и собственные задачи	142
Задачи	144
<b>Глава 8. Приложения квантовой механики</b>	146
§ 8.1. Частица в ящике: квантование энергии	146
§ 8.2. Частица в ящике: волновые функции	149
§ 8.3. Частица в ящике: квантование импульса	151
§ 8.4. Частица в ящике с жесткими стенками	152
§ 8.5. Гармонический осциллятор	154
§ 8.6. Гармонический осциллятор: уровни энергии	158
§ 8.7. Гармонический осциллятор: волновые функции	160
§ 8.8. Частица в трехмерном ящике	162
Задачи	165
<b>Глава 9. Квантовая теория атома водорода</b>	167
§ 9.1. Уравнение Шредингера для атома водорода	167
§ 9.2. Разделение переменных	169
§ 9.3. Квантовые числа	170
§ 9.4. Главное квантовое число	173
§ 9.5. Орбитальное квантовое число	173
§ 9.6. Магнитное квантовое число	175
§ 9.7. Нормальный эффект Зеемана	179
§ 9.8. Момент количества движения	179
§ 9.9. Плотность вероятности для электрона	183
Задачи	187
<b>Глава 10. Многоэлектронные атомы</b>	191
§ 10.1. Спин электрона	191
§ 10.2. Спин-орбитальное взаимодействие	195
§ 10.3. Принцип Паули	196
§ 10.4. Строение электронных оболочек	199
§ 10.5. Периодическая таблица	201
§ 10.6. Правило Хунда	209
§ 10.7. Полный момент количества движения	209
§ 10.8. $LS$ -связь	212
§ 10.9. $jj$ -Связь	215
Задачи	216

<b>Глава 11. Атомные спектры</b>	218
§ 11.1. Происхождение спектральных линий	218
§ 11.2. Правила отбора	221
§ 11.3. Одноэлектронные спектры	224
§ 11.4. Двухэлектронные спектры	226
§ 11.5. Спектры рентгеновского излучения	229
Задачи	231
<b>Глава 12. Химическая связь</b>	232
§ 12.1. Образование молекул	232
§ 12.2. Обобществление электронов	233
§ 12.3. Молекулярный ион $\text{H}_2^+$	236
§ 12.4. Метод ЛКАО	241
§ 12.5. Молекула $\text{H}_2$	247
§ 12.6. Ионная связь	249
Задачи	254
<b>Глава 13. Структура молекул</b>	256
§ 13.1. Теория связей	256
§ 13.2. Подход, основанный на представлении о валентной связи	257
§ 13.3. Молекулярные орбитали	259
§ 13.4. Электроотрицательность	267
§ 13.5. Многоатомные молекулы	271
§ 13.6. Гибридные орбитали	273
§ 13.7. Углеродо-углеродные связи	276
§ 13.8. Бензольное кольцо	278
Задачи	283
<b>Глава 14. Молекулярные спектры</b>	284
§ 14.1. Вращательные уровни энергии: двухатомные молекулы	284
§ 14.2. Вращательные уровни энергии. многоатомные молекулы	288
§ 14.3. Вращательные спектры	290
§ 14.4. Изотопическое замещение	293
§ 14.5. Колебательные уровни энергии: двухатомные молекулы	294
§ 14.6. Колебательные уровни энергии: многоатомные молекулы	299
§ 14.7. Колебательно-вращательные спектры	301
§ 14.8. Электронные спектры	305
Задачи	310
<b>Глава 15. Статистическая механика</b>	313
§ 15.1. Фазовое пространство	313
§ 15.2. Вероятность распределения	315
§ 15.3. Наиболее вероятное распределение	318
§ 15.4. Статистика Максвелла — Больцмана	320
§ 15.5. Скорости молекул	323
§ 15.6. Вращательные спектры	325
Задачи	327
<b>Глава 16. Квантовая статистика</b>	329
§ 16.1. Статистика Бозе — Эйнштейна	329
§ 16.2. Излучение черного тела	331
§ 16.3. Формула Рэля — Джинса	334
§ 16.4. Формула Планка для излучения	337
§ 16.5. Статистика Ферми — Дирака	339
§ 16.6. Сравнение результатов	340
§ 16.7. Переходы между состояниями	342
§ 16.8. Мазеры и лазеры	345
Задачи	347

<b>Глава 17. Связь в твердых телах</b>	348
§ 17.1. Аморфные твердые тела	348
§ 17.2. Ионные кристаллы	350
§ 17.3. Ковалентные кристаллы	354
§ 17.4. Силы Ван-дер-Ваальса	356
§ 17.5. Водородная связь	358
§ 17.6. Металлическая связь	360
§ 17.7. Одно- и двухмерные кристаллы	363
Задачи	369
<b>Глава 18. Строение кристаллов</b>	371
§ 18.1. Решетки Браве	371
§ 18.2. Некоторые кристаллические структуры	374
§ 18.3. Радиусы атомов	379
§ 18.4. Точечные дефекты	383
§ 18.5. Дислокации	386
Задачи	391
<b>Глава 19. Теплоемкости твердых тел</b>	393
§ 19.1. Тепловые колебания: частоты	393
§ 19.2. Тепловые колебания: амплитуды	395
§ 19.3. Теплоемкости твердых тел	397
§ 19.4. Теория Эйнштейна	398
§ 19.5. Теория Дебая	400
§ 19.6. Энергия Ферми	403
§ 19.7. Распределение электронов по энергиям	406
§ 19.8. Электронная теплоемкость	408
Задачи	409
<b>Глава 20. Теория твердых тел, основанная на представлении об энергетических полосах</b>	410
§ 20.1. Энергетические полосы	410
§ 20.2. Полупроводники с примесями	413
§ 20.3. Закон Ома	416
§ 20.4. Зоны Бриллюэна	419
§ 20.5. Причины появления запрещенных полос	421
§ 20.6. Причины возникновения сопротивления	428
§ 20.7. Эффективная масса	429
Задачи	433
<b>Глава 21. Атомное ядро</b>	435
§ 21.1. Массы атомов	435
§ 21.2. Ядерные электроны	438
§ 21.3. Нейтрон	439
§ 21.4. Стабильные ядра	441
§ 21.5. Размеры ядер	444
§ 21.6. Энергия связи	446
Задачи	448
<b>Глава 22. Ядерные силы и модели ядра</b>	449
§ 22.1. Дейтрон	449
§ 22.2. Основное состояние дейтрона	452
§ 22.3. Триплетные и синглетные состояния	454
§ 22.4. Мезонная теория ядерных сил	454
§ 22.5. Капельная модель ядра	458
§ 22.6. Оболочечная модель	460
Задачи	464

<b>Глава 23. Радиоактивность</b>	466
§ 23.1. Статистика радиоактивного распада	466
§ 23.2. Радиоактивные семейства	469
§ 23.3. $\alpha$ -Распад	470
§ 23.4. Проникновение сквозь барьер	474
§ 23.5. Теория $\alpha$ -распада	479
§ 23.6. $\beta$ -Распад	481
§ 23.7. Нейтрино	483
§ 23.8. Излучение позитронов и электронный захват	483
§ 23.9. Обратный $\beta$ -распад	485
§ 23.10. $\gamma$ -Излучение	486
Задачи	487
<b>Глава 24. Ядерные реакции</b>	488
§ 24.1. Система центра масс	488
§ 24.2. Сечение взаимодействия	491
§ 24.3. Средняя длина свободного пробега	494
§ 24.4. Составные ядра	495
§ 24.5. Возбужденные состояния	497
§ 24.6. Кулоновский барьер	498
§ 24.7. Деление ядра	498
§ 24.8. Цепная реакция	501
§ 24.9. Трансурановые элементы	503
§ 24.10. Термоядерная энергия	504
Задачи	507
<b>Глава 25. Элементарные частицы</b>	509
§ 25.1. Теория электрона	509
§ 25.2. Античастицы	512
§ 25.3. $\pi$ -Мезоны	513
§ 25.4. $\mu$ -Мезоны	515
§ 25.5. $K$ -Мезоны	515
§ 25.6. Гипероны	516
§ 25.7. Систематика элементарных частиц	517
§ 25.8. Квантовое число странность	522
§ 25.9. Изотопический спин	524
§ 25.10. Симметрии и законы сохранения	525
§ 25.11. Теория элементарных частиц	529
Задачи	531
Ответы к задачам с нечетными номерами	533
Указатель	537

*Артур Бейзер*

**ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ  
СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКИ**

Редактор *Г. П. Паршина* Художественный редактор *А. Т. Кирьянов*  
Художник *А. С. Александров* Технический редактор *А. Л. Гулина*  
Корректор *Л. С. Тимохова*

---

Сдано в набор 16/X 1972 г. Подписано к печати 31/I 1973 г.  
Формат 70 × 90<sub>16</sub> Бумага типографская № 2 Усл. печ. л. 40  
Уч.-изд. л. 37,67. Тираж 9 000 экз. Зак. изд. 70108 Зак. тип. 570. Цена 2 р. 92 к.

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5/7

---

Экспериментальная тип ВНИИ полиграфии  
Госкомиздата Совета Министров СССР  
Москва, К-51, Цветной бульвар, 30.