

# Розділ 1

## Експериментальні основи квантової механіки

# Тема 1. Квантування електромагнітного випромінювання

## Лекція 1. Теплове випромінювання. Фотоефект.

### §1.1. Проблема теплового випромінювання

Електромагнітне випромінювання, що випускається джерелом, забирає з собою енергію. Залежно від природи джерела розрізняють види випромінювання. Не будемо їх перераховувати, оскільки нас цікавить лише одне випромінювання — теплове, обумовлене нагріванням, тобто підведенням теплоти. Це випромінювання займає особливе місце серед інших видів випромінювання. На відміну від них теплове випромінювання - це єдиний вид випромінювання, яке може знаходитись у термодинамічній рівновазі з тілами.

Щоб скласти собі уявлення про характер теплового випромінювання, розглянемо кілька тіл, нагрітих до різної температури і поміщених у замкнуту порожнину, стінки якої повністю відбивають випромінювання, що падає на них. Досвід показує, що така система зрештою приходить у стан теплової рівноваги, при якому температура всіх тіл стає однаковою. Так відбувається і в тому випадку, коли між тілами в порожнині буде вакуум, і тіла можуть змінюватися енергією тільки шляхом випромінювання та поглинання електромагнітних хвиль. За будь-який проміжок часу енергія, що випускається тілами, стає рівною енергії, що поглинається, і щільність енергії випромінювання в просторі між тілами досягає певної величини, що відповідає встановленій температурі. Такий стан випромінювання у порожнині залишається незмінним у часі. Воно знаходиться, як уже було сказано, у термодинамічній рівновазі з тілами, що мають певну температуру, і тому його називають рівноважним або чорним випромінюванням.

Виявляється, щільність енергії рівноважного випромінювання і його спектральний склад зовсім не залежать від розмірів і форми порожнини і від властивостей тіл, що знаходяться в ній. Характер рівноважного випромінювання залежить від температури. Тому можна говорити про температуру самого випромінювання, вважаючи її рівною температурі тіл, з якими воно знаходиться в тепловій рівновазі. Рівноважне випромінювання

однорідне, ізотропне та неполяризоване.

Для експериментального вивчення спектрального складу рівноважного випромінювання роблять невеликий отвір у стінці порожнини, що підтримується при певній температурі. Виходить назовні через отвір випромінювання має такий же спектральний склад, що і всередині порожнини.

Розподіл енергії за довжинами хвиль  $\lambda$  або частотами  $\omega$  характеризують спектральною щільністю випромінювання  $u_\lambda$  або  $u_\omega$ , так що величина  $u_\lambda d\lambda$  дає енергію одиниці об'єму випромінювання з довжинами хвиль в інтервалі  $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ , а  $u_\omega d\omega$  — з частотами в інтервалі  $(\omega, \omega + d\omega)$ .

У випадку рівноважного випромінювання спектральна щільність  $u_\omega$  (або  $u_\lambda$ ) є універсальною функцією тільки частоти (або довжини хвиль) і температури  $T$ . Основна проблема теорії теплового випромінювання і полягала в знаходженні цієї функції.

Усі спроби вирішити цю проблему за допомогою класичних уявлень зазнали невдачі. Завдання про рівновагу випромінювання з найпростішим прикладом випромінюючого тіла — лінійним гармонічним осцилятором призводило до абсурдного результату. Проблема теплового випромінювання зайшла в глухий кут.

## §1.2. Постійна Планка

**Відкриття постійної Планка.** Це сталося в 1900 р. Планк отримав формулу для спектральної щільності  $u_\omega(T)$  теплового випромінювання, яка добре узгоджується з експериментальними даними. Однак для цього йому довелося запровадити гіпотезу, яка докорінно суперечить уявленням класичної фізики. Планк припустив, що енергія осцилятора може приймати не будь-які, а лише певні дискретні значення  $\varepsilon_n$ , пропорційні деякій елементарній порції енергії — кванту  $\varepsilon_0$ . У зв'язку з цим випромінювання та поглинання електромагнітного випромінювання осцилятором (речовиною) здійснюється не безперервно, а дискретно у вигляді окремих квантів, величина яких пропорційна частоті випромінювання:

$$\varepsilon_0 = h\nu = \hbar\omega, \quad (1.1)$$

де  $\omega = 2\pi\nu$  - циклічна частота, а коефіцієнт  $h$ , як коефіцієнт пропорційності між  $\varepsilon_0$  та лінійною частотою  $\nu$ , згодом отримав назву постійної Планка. Постійна  $\hbar = h/2\pi$  інколи називається постійною Дірака, але часто їх не розрізняють (коефіцієнт  $2\pi$  не має фізичного навантаження) і вона також називається постійною Планка.

Визначене експериментально значення дорівнює

$$\begin{aligned} h &= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 6.626 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{с} = 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ еВ} \cdot \text{с}; \\ \hbar &= 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 1.054 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{с} = 6.582 \cdot 10^{-16} \text{ еВ} \cdot \text{с}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

У фізиці є величина, що має розмірність “енергія  $\times$  час”. Її називають дією. Постійна Планка має ту саму розмірність, тому її іноді називають квантом дії. Зауважимо також,

що розмірність  $\hbar$  збігається з розмірністю моменту імпульсу. Цей збіг, як ми побачимо далі, не випадковий.

Постійну Планка було визначено експериментально не лише за допомогою законів теплового випромінювання, а й іншими, більш прямими і точними методами. Значення  $\hbar$ , отримані на основі різних фізичних явищ (теплове випромінювання, фотоефект, короткохвильова межа суцільного рентгенівського спектру та ін.) добре узгоджуються один з одним.

Постійна Планка — це найважливіша універсальна константа, яка грає в квантовій фізиці таку ж фундаментальну роль, як швидкість світла в теорії відносності. Відкриття постійної Планки та пов'язаної з нею ідеї квантування ознаменувало народження нової, квантової теорії. Фізику, як науку, стали поділяти на класичну (нерелятивістську та релятивістську) і квантову, нерозривно пов'язану з фундаментальною константою  $\hbar$ .

Отже, Планк довів, що формулу для спектральної щільності енергії теплового випромінювання можна отримати лише в тому випадку, якщо допустити квантування енергії, що суперечить класичним уявленням.

Важко було примиритися з такою відмовою від класичних уявлень, і Планк, зробивши велике відкриття, ще кілька років намагався зрозуміти квантування енергії з позицій класичної фізики. Безуспішність цих спроб призвела до остаточного висновку, що в рамках класичної теорії природу теплового випромінювання зрозуміти неможливо.

### §1.3. Фотоефект

**Світлові кванти.** Квантова гіпотеза Планка отримала подальший розвиток насамперед у роботах Ейнштейна.

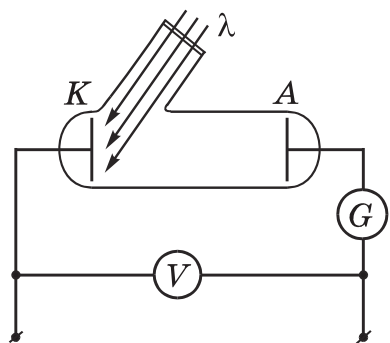


Рис. 1.1

Він перший вказав на те, що окрім теплового випромінювання існують й інші явища, які можна пояснити на основі квантової гіпотези.

У 1905 р. Ейнштейн висунув гіпотезу світлових квантів. Він припустив, що дискретний характер притаманний не тільки процесам випромінювання, але і процесам поглинання світла. Гіпотеза про корпускулярні властивості світла при поглинанні дозволила пояснити результати експериментів з фотоефекту, абсолютно незрозумілі з позицій класичної електромагнітної теорії. Розглянемо це питання докладніше.

Фотоелектричним ефектом, або фотоефектом, називають випромінювання електронів речовиною під дією світла. Дослідження закономірностей фотоефекту проводять на установці, схематично показаній на рис. 1.1. При освітленні катода  $K$  монохроматичним світлом через кварцове віконце (пропускане та ультрафіолетове

проміння) з катода вириваються фотоелектрони, і в ланцюзі виникає фотострум, що реєструється гальванометром  $G$ . Графік залежності фотоструму  $I$  від прикладеного  $V$  між катодом та анодом  $A$  представлений на рис. 1.2. Цей графік називають характеристикою фотоелемента, тобто того приладу, в якому спостерігають фотоелектричний ефект. Для цієї залежності характерно наявність ділянки струму насичення  $I_{\text{нас}}$ , коли всі електрони, вирвані світлом з поверхні катода  $K$ , потрапляють на анод  $A$ , та іншої ділянки, на якій фотострум зменшується до нуля при деякому зовнішньому затримувальному напрузі  $V_1$  (на рис. 1.2  $V_1 < 0$ ).

Численними експериментами було встановлено три основні закономірності фотоелектричного ефекту:

1. Фотострум насичення пропорційний падаючому світловому потоку (при тому самому спектральному складі). Це означає, що кількість електронів, що вириваються світлом щомиті, пропорційна потужності падаючого світла. Вперше це було встановлено А. Г. Столетовим (1889).

2. Для кожного металу існує максимальна довжина хвилі світла  $\lambda_k$  (або мінімальна частота  $\omega_k$ ), коли ще відбувається виривання електронів. Якщо довжина хвилі перевищує  $\lambda_k$  — так звану червону межу фотоелектричного ефекту, — то випромінювання фотоелектронів відсутнє навіть за достатньо великої інтенсивності падаючого світла.

3. Максимальна кінетична енергія фотоелектронів  $K$  лінійно залежить від частоти  $\omega$  опромінюючого світла (причому  $K_{\text{макс}}$  зростає зі збільшенням  $\omega$ ) і не залежить від інтенсивності світла. Зауважимо, що максимальне значення кінетичної енергії фотоелектронів визначають за так званою різницею потенціалів, що затримує (це питання розглянуто нижче).

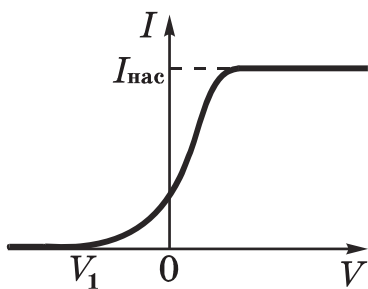


Рис. 1.2

З погляду класичних хвильових уявлень сам факт виривання електронів з металу не дивний, оскільки електромагнітна хвиля, що падає, викликає вимушені коливання електронів у металі. Електрон, поглинаючи енергію, може накопичити її в кількості, достатній для подолання потенційного бар'єру, що утримує електрон у металі, тобто для роботи виходу. Якщо це так, то енергія фотоелектронів має залежати від інтенсивності світла. Збільшення ж інтенсивності світла призводить лише до зростання кількості фотоелектронів.

Понад те, різке розбіжність теорії з досвідом виникає за дуже малої інтенсивності світла. За класичною хвильовою теорією фотоелектричний ефект у цих умовах повинен протікати з помітним запізненням, оскільки потрібен кінцевий час для накопичення необхідної енергії. Однак досвід показує, що фотоелектричний ефект з'являється практично миттєво, тобто одночасно з початком освітлення (проміжок часу між початком освітлення та появою фотоструму не перевищує  $10^{-9}$  с).

Усі труднощі відпадають, якщо фотоелектричний ефект розглядати з урахуванням гіпотези Ейн-

штейна про світлові кванти. Відповідно до цієї гіпотези падаюче монохроматичне випромінювання розглядається як потік світлових квантів — фотонів, енергія  $\varepsilon$  яких пов'язана з частотою  $\omega$  співвідношенням

$$\varepsilon = \hbar\omega. \quad (1.3)$$

При поглинанні фотона його енергія повністю передається одному електрону. Таким чином, електрон набуває кінетичної енергії не поступово, а миттєво. Цим і пояснюється безінерційність фотоефекту.

**Формула Ейнштейна.** Отримана електроном енергія  $\hbar\omega$  частково витрачається звільнення з металу, а решта переходить у кінетичну енергію фотоелектрона, що вилетів з металу. Мінімальну енергію, необхідну для звільнення електрона з металу, тобто для подолання потенційного бар'єру, називають роботою виходу  $A$ . Отже, для фотоелектронів з максимальною кінетичною енергією  $K_{\text{макс}}$  закон збереження енергії в елементарному акті поглинання фотона можна записати так:

$$\hbar\omega = A + K_{\text{макс}}. \quad (1.4)$$

Ця формула вперше була отримана Ейнштейном і носить його ім'я - формула Ейнштейна.

**Приклад.** Віддалену від інших тіл металеву кульку, робота виходу електрона з поверхні якої дорівнює  $A$ , висвітлюють електромагнітним випромінюванням із довжиною хвилі  $\lambda$ . Знайдемо, до якого мінімального потенціалу  $\varphi_{\text{макс}}$  зарядиться кулька, випускаючи фотоелектрони.

У міру випромінювання фотоелектронів кулька буде заряджатися, тобто набувати позитивного потенціалу  $\varphi$ , що грає роль затримуючого потенціалу. Коли глибина потенційної ями, з якої має “вибратися” фотоелектрон, виявиться рівною його максимальній кінетичній енергії, настає рівновага, і ми можемо відповідно до (1.3) записати:

$$e\varphi_{\text{макс}} = K_{\text{макс}} = \hbar\omega - A.$$

Звідси випливає з огляду на те, що  $\omega = 2\pi c/\lambda$ ,

$$\varphi_{\text{макс}} = (2\pi\hbar c/\lambda - A)/e.$$

З останньої формули видно, що співвідношення між  $\lambda$  і  $A$  має бути таким, щоб величина, що стоїть у дужках, була позитивною.

Повернемося до формули Ейнштейна (1.3). З неї автоматично випливають такі закономірності, що перебувають у повній згоді з досвідом.

1. Максимальна кінетична енергія фотоелектронів лінійно залежить від частоти падаючого світла і не залежить від його інтенсивності. Інтенсивність обумовлює лише кількість фотоелектронів, але зовсім не впливає на їхню максимальну кінетичну енергію. До речі, нахил прямої на графіку  $K_{\text{макс}}(\omega)$ , як видно з формули (1.3), тобто  $dK_{\text{макс}}/d\omega = \hbar$ . На цьому заснований один із методів визначення постійної Планка.

2. Існує низькочастотна границя - поріг фотоефекту, тобто така частота  $\omega_0$ , нижче якої фотоефект відсутній. Ця частота, відповідно до (1.3), відповідає рівності  $\hbar\omega_0 = A$ . Якщо  $\omega < \omega_0$ , то енергії фотона не вистачає, щоб електрон міг подолати потенційний бар'єр "висотою"  $A$  і вибратися з металу. На цьому засновано один із методів визначення роботи виходу (вона також може бути визначена експериментально незалежно від фотоефекту, наприклад, за допомогою дослідження термоелектронної емісії). Зазвичай робота виходу залежить від низки факторів і має порядок кількох еВ.

Частоті  $\omega_0$  відповідає червона межа фотоефекту, довжина хвилі якої  $\lambda_k = 2\pi c/\omega_0$ . Наявність такого кордону абсолютно незрозуміла з хвильової точки зору.

**Труднощі експерименту.** Слід зазначити, що одержання точних результатів дуже ускладнюють дві обставини:

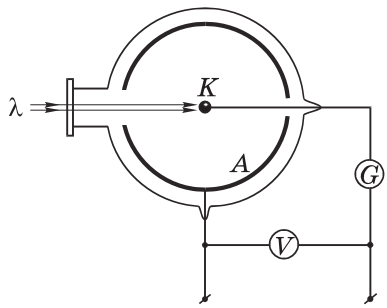


Рис. 1.3

1) експериментальна крива  $I(V)$  у сфері  $V_1$  (див. рис. 1.2) підходить до осі  $V$  практично асимптотично, внаслідок чого визначення  $V_1$  досить невизначене;

2) всю криву  $I(V)$  зміщує (вліво або вправо) наявність так званої контактної різниці потенціалів, тобто різниці потенціалів, що виникає між двома різними металами (а це доводиться, як правило, робити, оскільки катод  $K$  та анод  $A$  виготовляють по необхідності з різних металів). Причому відомо, що контактна різниця потенціалів між катодом та анодом не залежить від природи провідників, що їх з'єднують.

Неминуча присутність контактної різниці потенціалів і труднощі її урахування, і навіть низку інших експериментальних труднощів і джерел помилок — це призвело до того, що досить точне підтвердження рівняння Ейнштейна (1.3) було отримано не відразу.

Це рівняння було підтверджено у ретельних дослідках Міллікена (1916) та наступних дослідників, які створили установку, в якій катод  $K$  мав форму невеликої кульки, поміщеної в центр сферичної обкладки — анода  $A$  (рис. 1.3).

При такій конфігурації практично всі електрони, вирвані світлом з катода, потрапляють на анод і у відсутність прискорюючої різниці потенціалів. Крім того, характеристика такого фотоелемента  $I(V)$  спадає до нуля досить круто, і значення  $V_1$  (див. рис. 1.2) може

бути визначене з хорошою точністю.

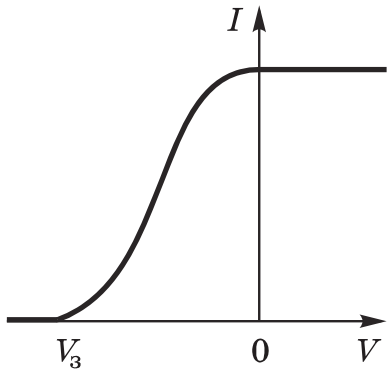


Рис. 1.4

**Затримуюча різниця потенціалів.** Саме ця величина дозволяє затримати фотоелектрони, що вилітають з катода з максимальною кінетичною енергією  $K_{\text{макс}}$ , що призводить до припинення фотоструму.

Якби катод та анод фотоелемента були виготовлені з одного і того ж металу, то контактна різниця потенціалів була б відсутня, і визначення затримуючої різниці потенціалів зводилося б просто до виміру зовнішньої затримуючої напруги, тобто показанням вольтметра  $V_3 < 0$  (Рис. 1.4). Справді, за  $V = 0$  все фотоелектрони, незалежно від початкової швидкості, досягали б анода, і ми вже мали б струм насичення.

Визначення затримуючої різниці потенціалів ускладнюється, якщо катод та анод виготовлені з різних металів (що зазвичай буває). У цьому випадку починає відігравати помітну роль контактна різниця потенціалів. Якщо вона є і, наприклад, така, що гальмує ті фотоелектрони, що вилітають з катода, то доводиться прикладати зовнішню напругу  $V$  (вимірюється вольтметром). І якщо ця напруга така, що компенсує контактну різницю потенціалів, що гальмує електрони, то початок горизонтальної ділянки (струму насичення) — точка 2 на рис. 1.5 — зрушить праворуч, у бік позитивних значень показання вольтметра  $V$ .

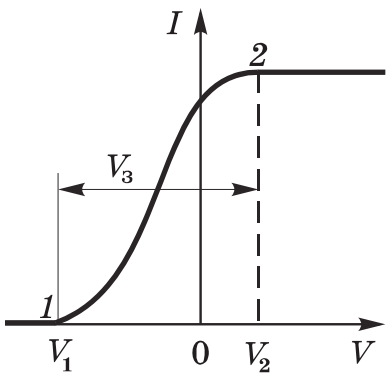


Рис. 1.5

При цьому вираз (1.5) для  $V_3$  залишається, як легко переконатися, незмінним, тільки в ньому обидва показання вольтметра ( $V_2$  і  $V_1$ ) можуть виявитися негативними, але їхня різниця, як і раніше, буде позитивною і рівною  $V_3$ .

Отже, визначивши  $V_3$ , ми цим знаходимо максимальну кінетичну енергію фотоелектронів —  $K_{\text{макс}}$  у формулі Ейнштейна (1.4):

$$K_{\text{макс}} = eV_3 = e(V_2 - V_1). \quad (1.6)$$

Таким чином, затримуюча різниця потенціалів  $V_3$  буде дорівнює (за модулем) сумі

$$V_3 = V_2 + |V_1| = V_2 - V_1, \quad (1.5)$$

як показано на рис. 1.5, де  $V_1 < 0$ . Зауважимо, що, взагалі кажучи,  $V_1$  є алгебраїчна величина, вона може мати будь-який знак або дорівнювати нулю.

Якщо контактна різниця потенціалів не гальмує, а прискорює фотоелектрони, тобто має протилежний знак, то характеристика фотоелемента  $I(V)$  разом з точкою 2 зміститься



Зазначимо, що положення точки 2 на рис. 1.5, тобто показання вольтметра  $V = V_2$ , залежить тільки від контактної різниці потенціалів, положення ж точки 1, тобто показання  $V_1$  вольтметра - від частоти  $\omega$  падаючого світла. Значить, і різниця потенціалів  $V_3$ , що затримує, теж залежить від  $\omega$ .

Якщо побудувати експериментальний графік залежності  $K_{\text{макс}}(\omega)$ , то виходить пряма (рис. 1.6), що є переконливим підтвердженням формули Ейнштейна (1.3).

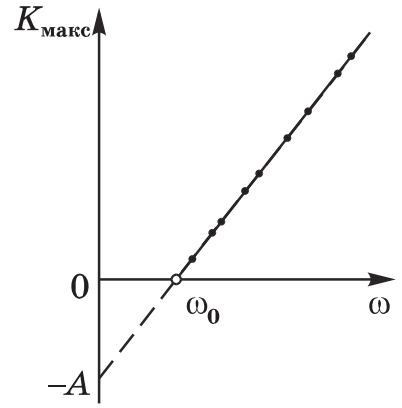


Рис. 1.6

Зауважимо, що точка перетину прямої з віссю абсцис означає частоту  $\omega_0$ , що відповідає червоній границі фотоефекту, а точка перетину продовження прямої з віссю ординат — роботу виходу. Якщо ж на осі ординат відкладати  $V_1$  (показання вольтметра, при якому фотострум звертається в нуль), то зазначені дві точки не будуть відповідати  $\omega_0$  і  $A$  через наявність контактної різниці потенціалів. На жаль, це часто не враховують, і отримані результати сильно відрізняються від дійсних значень.

**Приклад.** При послідовному освітленні катода світлом із частотою  $\nu = 1,0 \cdot 10^{15}$  Гц і  $\nu' = 1,4 \times 10^{15}$  Гц показання вольтметра, при яких фотострум припинявся, виявилися  $V_1 = -0.40$  В та  $V'_1 = -2.0$  В (див. рис. 1.5). Знайдемо постійну Планка. Скориставшись рівнянням Ейнштейна (1.3) та формулою (1.5), запишемо:

$$2\pi\hbar\nu' = + (V_2 - V'_1),$$

$$2\pi\hbar\nu = + (V_2 - V_1),$$

де  $V'_1 < 0$  і  $V_1 < 0$ . Щоб позбутися невідомих і  $V_2$ , віднімемо (2) з (1):

$$2\pi\hbar(\nu' - \nu) = e(V_1 - V'_1).$$

Звідси

$$\hbar = \frac{e}{2\pi} \frac{V_1 - V'_1}{\nu' - \nu} = \frac{4.8 \cdot 10^{-10} \cdot 1.6/300}{2\pi \cdot 0.4 \cdot 10^{15}} = 1.0 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{с}.$$

## §1.4. Гальмівне рентгенівське випромінювання

Якщо енергія кванта  $\hbar\omega$  значно перевищує роботу виходу, то рівняння Ейнштейна (1.3) набуває більш простого вигляду:

$$\hbar\omega = K_{\text{макс}}. \quad (1.7)$$

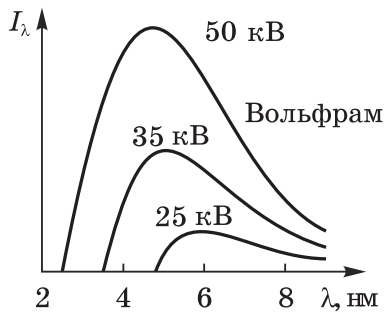


Рис. 1.7

Цю формулу можна інтерпретувати й інакше: не як перехід енергії світлового кванта в кінетичну енергію електрона, а навпаки, як перехід кінетичної енергії електронів, прискорених різницею потенціалів  $V$ , в енергію квантів, що виникають при різкому гальмуванні електронів у металі. Тоді

$$eV = \hbar\omega. \quad (1.8)$$

Саме такий процес відбувається у рентгенівській трубці.

Вона являє собою вакуумний балон, в якому знаходиться катод, що нагрівається струмом — джерело термоелектронів, і розташований навпроти анод, часто званий антикатодом. Прискорення електронів здійснюється високою напругою  $V$ , що створюється між катодом та антикатодом.

Під впливом напруги  $V$  електрони розганяються до енергії  $eV$ . Потрапивши в металевий антикатод, електрони різко гальмуються, внаслідок чого виникає так зване гальмівне рентгенівське випромінювання. Спектр цього випромінювання при розкладанні по довжинах хвиль виявляється суцільним, як і спектр видимого білого світла. На рис. 1.7 показано експериментальні криві розподілу інтенсивності  $I_\lambda$  (тобто  $dI/d\lambda$ ) по довжинах хвиль  $\lambda$ , отримані для різних значень прискорювальної напруги  $V$  (вони вказані на малюнку).

І тут ми виявляємо наявність короткохвильової межі суцільного рентгенівського спектру. У цілому процеси випромінювання при гальмуванні електрона в металі антикатада дуже складний, але існування короткохвильової межі з корпускулярної точки зору має дуже просте пояснення. Дійсно, якщо випромінювання виникає за рахунок енергії, що втрачається електроном при гальмуванні, то величина кванта  $\hbar\omega$  не може бути більшою за енергію електрона  $eV$ . Звідси випливає, що частота  $\omega$  випромінювання неспроможна перевищувати значення  $\omega_{\text{макс}} = eV/\hbar$ . Значить, довжина хвилі випромінювання не може бути меншою, ніж

$$\lambda_{\text{мін}} = \frac{2\pi\hbar c}{eV} = \frac{1.24}{V} = 1.24, \quad (1.9)$$

де  $V$  задається у кВ, а  $\lambda_{\text{мін}}$  - у нм.

Існування такої границі є одним з найбільш яскравих проявів квантових властивостей рентгенівського випромінювання. З позиції класичної електромагнітної теорії короткохвильової границі взагалі не повинно бути.

За виміром залежності граничної частоти від прискорювальної напруги можна з високою точністю визначити значення постійної Планки. При цьому виходить гарна угода зі значеннями, знайденими з теплового випромінювання та фотоефекту, що експериментально доводить виконання співвідношення  $\varepsilon = \hbar\omega$  між енергією кванта та частотою для дуже широкого діапазону спектру та вказує на універсальність цього співвідношення.

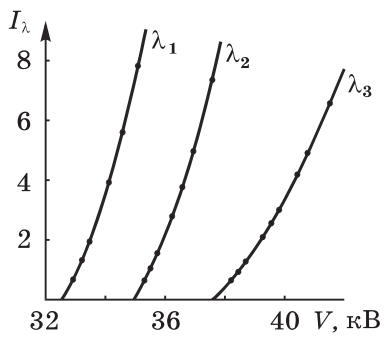


Рис. 1.8

Метод визначення постійної Планка, заснований на визначенні короткохвильової границі гальмівного рентгенівського випромінювання, є найточнішим. Його називають методом ізохромат. Цей метод полягає в тому, що спектрометр для рентгенівського випромінювання встановлюють так, щоб у лічильник потрапляло випромінювання однієї і тієї ж певної довжини хвилі, і вимірюють інтенсивність  $I_\lambda$  залежності від доданої до рентгенівській трубки напруги  $V$ . Зменшуючи напругу  $V$ , отримують залежність інтенсивності  $I_\lambda$  від напруги  $V$ . Ця залежність для трьох довжин хвиль показана на рис.

1.8. Екстраполірую кожну з кривих до перетину з віссю абсцис, знаходять  $V_0$ , а потім за допомогою формули (1.7)

$$\hbar = \frac{e\lambda}{2\pi c} V_0, \quad (1.10)$$

де  $e$  - заряд електрона.

## Лекція 2. Ефект Комптона

### §2.1. Дослід Боте

Цей дослід найбільш безпосередньо підтверджує гіпотезу Ейнштейна про світлові кванти. В цьому досвіді тонку металеву фольгу  $F$  встановлювали між двома швидкодіючими лічильниками  $G_1$  та  $G_2$  (рис. 1.9).

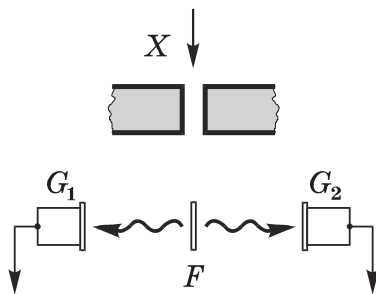


Рис. 1.9

Фольгу опромінювали слабким пучком рентгенівського випромінювання  $X$ , під дією якого вона сама ставала джерелом рентгенівського випромінювання. Внаслідок дуже слабкої інтенсивності первинного пучка кількість квантів, що випускаються фольгою, була досить малою.

Якби енергія цього випромінювання поширювалася у вигляді сферичних хвиль, то обидва лічильники мали б спрацьовувати одночасно. Дослід, однак, показав, що лічильники реагували абсолютно незалежно один від одного, і кількість збігів не перевищувала очікуваної кількості випадкових збігів.

Все відбувалося так, ніби випромінювання фольги  $F$  розповсюдження мандрувалося у вигляді окремих квантів, які могли потрапляти або до одного, або до іншого лічильника.

Це можна пояснити лише тим, що в окремих актах випромінювання виникають кванти випромінювання, тобто частки, що летять то в одному, то в іншому напрямку. Звичайно, була прийнята обережність від того, що в результаті первинного опромінення фольга

випускала електрони. Для виключення цього вікна лічильників мали таку товщину, щоб вони могли поглинути ці електрони і виключити їх вплив на результати досвіду.

Отже, експериментально було доведено існування особливих електромагнітних квантів, або фотонів, як їх згодом назвали.

## §2.2. Фотони

**Фотони.** Розглянуті вище досліди і ряд інших (наприклад, дослід А.Ф. Іоффе та Н.І. Добронравова, аналогічний за ідеєю досвіду Боте, а також дослід С.І. Вавілова з виявлення флуктуацій слабких потоків видимого світла. Відношення  $\omega/c = 2\pi\nu/c = 2\pi/\lambda = k$ , де  $k$  — хвильове число, і тоді (1.12) набуде вигляду  $p = \hbar k$ ) з усією переконливістю підтвердили гіпотезу Ейнштейна про світлові кванти - фотони.

Світло частоти  $\omega$  згідно з Ейнштейном — це по суті потік фотонів з енергією  $\varepsilon = \hbar\omega$ . Світло поширюється у вакуумі із швидкістю  $c$ . Значить, з такою ж швидкістю поширюються і фотони. Відповідно до теорії відносності повна енергія  $E$  будь-якої частинки, що рухається зі швидкістю  $v$  визначається як

$$E = mc^2 / \sqrt{1 - (v/c)^2}. \quad (1.11)$$

У випадку фотона  $v = c$ , і знаменник цього виразу перетворюється на нуль. Для фотона, що має кінцеву енергію, це можливе лише за умови  $m = 0$ . Таким чином, ми маємо справу з часткою, маса спокою якої дорівнює нулю.

Скориставшись зв'язком між енергією та імпульсом  $p$  рухомої частинки, тобто

$$E^2 - p^2 c^2 = m^2 c^4, \quad (1.12)$$

приходимо до висновку, що фотон ( $m = 0$ ) має не тільки енергію  $E = \hbar\omega$ , а й імпульс

$$p = \hbar\omega/c. \quad (1.13)$$

Таким чином, фотон як частинка має енергію та імпульс. Записавши імпульс у векторній формі, отримаємо остаточно для енергії та імпульсу фотона наступні вирази:

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad (1.14)$$

де  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор, модуль якого  $k = 2\pi/\lambda$ .

Частота  $\omega$  та хвильовий вектор  $\mathbf{k}$  характеризують хвильові властивості монохроматичного світла, а енергія  $\varepsilon$  та імпульс  $\mathbf{p}$  — корпускулярні.

Слід звернути увагу на те, що об'єкт, з яким ми познайомилися, фотон, як частинка має дуже своєрідні властивості. Він не має маси, і його єдиний стан — це рух із граничною швидкістю  $c$ , однаковий у всіх системах відліку. Не існує системи відліку, в якій він би

спочивав. Фотон у стані спокою — поняття, позбавлене фізичного сенсу. Спроба зупинити фотон або змінити напрямок його руху рівносильні його знищенню. Такий вираз, як «фотон розсіявся на такій частинці» широко використовують, але лише остільки, оскільки це не суперечить розгляду деяких явищ з енергетичної точки зору, і тільки.

Незважаючи на ці “дивацтва”, фотон все ж таки зручно розглядати з тих же позицій, що й частинки, що мають масу. При цьому слід підкреслити, що фотон не схожий на звичайну частинку, лише деякі властивості фотона нагадують властивості частинки.

**Корпускулярно-хвильовий дуалізм.** Із експериментальних фактів випливає, що при взаємодії з речовиною світло виявляє корпускулярні властивості. Однак уявлення про світло як потік класичних корпускул несумісне з класичними уявленнями про електромагнітні хвилі (які підтверджуються в явищах інтерференції та дифракції).

Очевидно явне протиріччя. Дійсно, співвідношення (1.13) пов’язують корпускулярні та хвильові властивості світла: ліві частини ( $\varepsilon$  та  $\mathbf{p}$ ) характеризують фотон як частинку, праві ж містять  $\omega$  і  $\mathbf{k}$ , що визначає їх хвильові властивості. Але саме співіснування цих властивостей і не може бути логічно несуперечливо пояснено класичною фізикою. З погляду останнього поняття частки та хвилі виключають одна одну. Як фотон-частинка може мати хвильові властивості?

Уявити такий об’єкт, який поєднував би несумісне, — це вище можливостей нашої (класичної) уяви. Досвідчені ж факти змушують констатувати, що це так і є, тобто світло виявляє корпускулярно-хвильовий дуалізм. При цьому фотон виявляє свої корпускулярно-хвильові властивості у різних співвідношеннях: наприклад, у сфері довгих хвиль — переважно хвильові властивості, а області коротких хвиль — корпускулярні.

Отже, фотон не можна уявити моделлю, що описується класичним чином. Він є квантовим об’єктом, який у принципі неможливо уявити собі за допомогою класичних образів. Ми змушені визнати, що при вивченні явищ слід керуватися не тим, що доступно нашій уяві, а тим, що дають спостереження та досвід.

Забігаючи вперед, зауважимо, що звичайні корпускули — електрони, нейтрони, атоми та ін., як з’ясувалося надалі, мають і хвилеві властивості. Досліди, які змушують нас прийняти цей висновок, будуть розглянуті в розділі 3. Тому обговорення проблеми, як сучасна фізика тлумачить корпускулярно-хвильовий дуалізм, ми відкладемо до того, як будуть розглянуті хвильові властивості речовини.

### §2.3. Ефект Комптона

**Досліди Комптона.** Комптон (1923) відкрив явище, в якому можна було спостерігати, що фотону притаманні енергія та імпульс. Результати цього дослідження — ще одне переконливе підтвердження гіпотези Ейнштейна про квантову природу електромагнітного ви-

промінювання.

Комптон досліджував розсіювання жорсткого рентгенівського випромінювання на зразках, що складаються з легких атомів, таких як графіт, парафін та інші. Схема його установки показана на рис. 1.10.

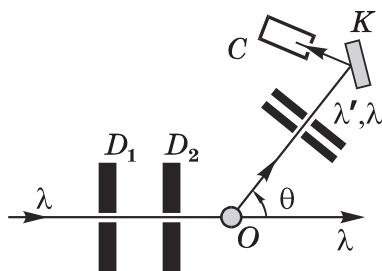


Рис. 1.10

Джерелом рентгенівського випромінювання служила рентгенівська трубка з молібденовим антикатодом. Діафрагми  $D_1$  та  $D_2$  виділяли вузький пучок монохроматичного рентгенівського випромінювання, який потім падав на досліджуваний зразок. Для дослідження спектрального складу розсіяного випромінювання воно після проходження ряду діафрагм потрапляло на кристал  $K$  рентгенівського спектрографа, а потім в лічильник (або на фотопластинку).

Комптон виявив, що у розсіяному випромінюванні, поряд з вихідною довжиною хвилі  $\lambda$ , з'являється зміщена лінія з довжиною хвилі  $\lambda' > \lambda$ . Це отримало назву комптонівського усунення, а саме явище — ефекту Комптона.

Досвід показав, що комптонівське зміщення  $\lambda' - \lambda$ , що спостерігається, не залежить від матеріалу розсіюючого зразка і довжини хвилі  $\lambda$  падаючого випромінювання, а визначається лише кутом  $\theta$  між напрямками розсіяного і падаючого випромінювань (див. рис. 1.10). Зі збільшенням кута інтенсивність зміщеної компоненти зростає, а незміщеною падає. Це показано на рис. 1.11 де представлені результати вимірювань на графіті при різних кутах розсіювання для так званої  $\alpha$ -лінії молібдену, що має довжину хвилі 0.071 нм. Зліва показана форма лінії вихідного випромінювання (тобто спектральне розподілення інтенсивності по довжинах хвиль). Правіше — те саме для розсіяного випромінювання при різних кутах розсіювання.

**Теорія ефекта Комптона.** Класична теорія виявилася неспроможною пояснити закономірності комптонівського розсіювання та в першу чергу поява зміщеної компоненти. Во-

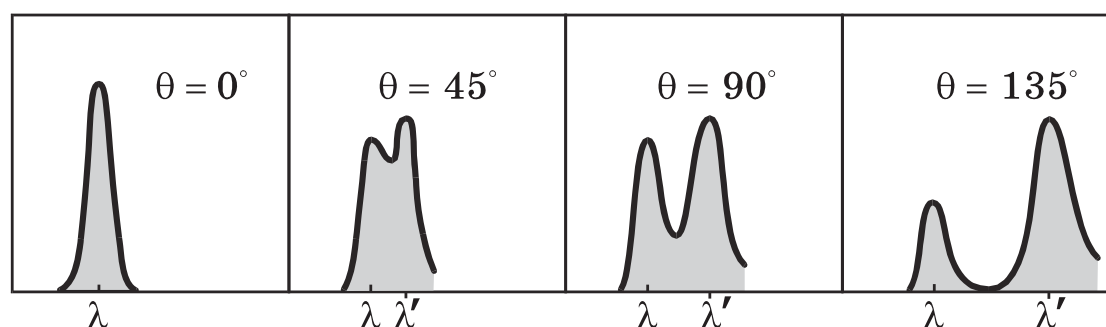


Рис. 1.11

ни зрозуміли лише з основи квантової теорії. Комптон припустив, що розсіювання рентгенівського кванта зі зміною довжини хвилі слід розглядати як результат одиночного акта зіткнення його з електроном.

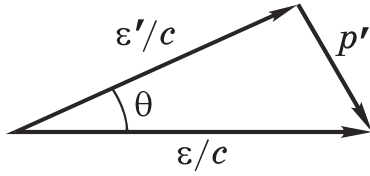


Рис. 1.12

В атомах легких елементів, з якими проводилися досліди, енергія зв'язку електрона з атомом мала порівняно з енергією, що передається електрону рентгенівським квантом під час зіткнення. Це виконується тим краще, що більший кут розсіювання. У легких атомах енергією зв'язку електрона всередині атома можна знехтувати за всіх кутах розсіювання, тобто все електрони вважатимуться вільними. Тоді однаковість комптонівського зміщення  $\lambda' > \lambda$  для всіх речовин

одразу стає зрозумілою. Дійсно, адже з самого початку передбачається, що речовина, що розсіює, по суті складається тільки з вільних електронів, тобто індивідуальні особливості зовсім не враховуються. Але це припустимо лише легких атомів. Для внутрішніх електронів важких атомів таке уявлення годиться, як і підтверджує досвід.

Тепер розглянемо зіткнення фотона з вільним електроном з урахуванням того, що при цьому повинні дотримуватися законів збереження енергії та імпульсу. Оскільки внаслідок зіткнення електрон може стати релятивістським, цей процес будемо розглядати на основі релятивістської динаміки.

Нехай на вільний електрон, що спочатку покоївся, з енергією спокою  $mc^2$  падає фотон з енергією  $\varepsilon$  та імпульсом  $\varepsilon/c$ .

Після зіткнення енергія фотона стане рівною  $\varepsilon'$ , а енергія та імпульс електрона віддачі  $E$  та  $p'$ . Відповідно до законів збереження енергії та імпульсу системи фотон-електрон, запишемо до і після зіткнення наступні рівності:

$$\varepsilon/c + mc^2 = \varepsilon' + E', \quad (1.15)$$

$$p'^2 = (\varepsilon/c)^2 + (\varepsilon'/c)^2 - 2(\varepsilon\varepsilon'/c^2) \cos \theta, \quad (1.16)$$

де друга рівність записана на основі теореми косінусів для трикутника імпульсів (рис. 1.12).

Маючи на увазі, що зв'язок між енергією та імпульсом релятивістського електрона згідно (П.3) має вигляд

$$E'^2 - p'^2 c^2 = m^2 c^4, \quad (1.17)$$

знайдемо  $E'^2$  з формули (1.14) та  $p'^2 c^2$  з (1.15):

$$E'^2 = (\varepsilon - \varepsilon' + mc^2)^2 = \varepsilon^2 + \varepsilon'^2 + m^2 c^4 - 2\varepsilon\varepsilon' + 2\varepsilon mc^2 - 2\varepsilon' mc^2, \quad (1.18)$$

$$(p'c)^2 = \varepsilon^2 + \varepsilon'^2 - 2\varepsilon\varepsilon' \cos \theta. \quad (1.19)$$

Віднімаючи відповідно (1.16) вираз (1.18) з (1.17) і прирівнявши отриманий результат  $m^2 c^4$ , отримаємо після скорочень:

$$\varepsilon - \varepsilon' = \frac{\varepsilon \varepsilon'}{m c^2} (1 - \cos \theta). \quad (1.20)$$

Залишається врахувати, що  $\varepsilon = \hbar \omega$ ,  $\varepsilon' = \hbar \omega'$ , а також зв'язок між  $\omega$  та  $\lambda$  ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ ), і ми отримаємо:

$$\lambda - \lambda' = \lambda_C (1 - \cos \theta), \quad (1.21)$$

де  $\lambda_C$  - комптонівська довжина хвилі\* частинки маси  $m$ ,

$$\lambda_C = 2\pi \hbar / m c. \quad (1.22)$$

Універсальна постійна  $\lambda_C$  є однією з найважливіших атомних констант. Для електрона  $\lambda_C = 2.43 \cdot 10^{-10}$  см. Інколи комптонівською довжиною хвилі називають також  $\lambda_C/2\pi = \hbar/mc$ . Зі зростанням атомного номера відносне число пов'язаних електронів збільшується. Тому має відбуватися зростання інтенсивності незміщеної компоненти порівняно з інтенсивністю зміщеною. Саме це і спостерігається в експерименті.

**Аналіз одержаних результатів.** Співвідношення (1.20) дуже добре узгоджується з залежністю комптонівського зміщення, що спостерігається на досвіді, від кута розсіювання  $\theta$  (див. рис. 1.11). Поширення обох компонентів розсіяного випромінювання обумовлено рухом електронів і атомів, на яких відбувається розсіювання, тобто ефектом Доплера.

Наявність незміщеної компоненти в розсіяному випромінюванні обумовлено внутрішніми електронами атомів речовини, що розсіює. Їхня енергія зв'язку, особливо у важких атомах, порівнянна з енергією рентгенівських фотонів, і, отже, такі електрони вже не можна вважати вільними. Обмін енергією та імпульсом рентгенівського фотона відбувається з атомом як цілим. Маса атома набагато перевищує масу електрона, тому комптонівське зміщення фотонів, розсіяних на таких атомах, мізерно, і їх зміщена довжина хвилі  $\lambda'$  практично збігається з довжиною хвилі  $\lambda$  падаючого випромінювання. Це, до речі, відразу видно з формул (1.20) та (1.21).

Крім того, зі зростанням кута розсіювання  $\theta$  частка енергії, що передається електрону, зростає. Звідси випливає, що при збільшенні кута розсіювання  $\theta$  зростає відносна частка електронів, які можна вважати вільними, а отже, зростає і відношення інтенсивності зміщеної компоненти до інтенсивності незміщеної, що й показує досвід.

Отже, що більше енергія фотона, то меншою мірою проявляється зв'язок електрона з атомом, тим більше електронів, які вважатимуться вільними. Саме тому для спостереження за ефектом Комптона потрібно використовувати жорстке рентгенівське випромінювання. Ось чому ефект Комптона не спостерігається у видимій області спектру.



Енергія відповідних фотонів настільки мала, що навіть зовнішні електрони атома не можуть відігравати роль вільних.

У подальших дослідях Комптона та інших дослідників вдалося зареєструвати електрони віддачі та показати, що в елементарних актах розсіювання фотонів на електронах виконуються закони збереження енергії та імпульсу.

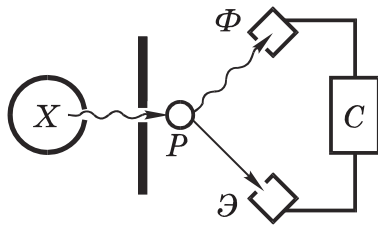


Рис. 1.13

У зв'язку з цим згадаємо, наприклад, досліди Боте і Гейгера (1925), які довели, що електрон віддачі та розсіяний фотон з'являються одночасно. Схема дослідів показано на рис. 1.13, де  $X$  - джерело рентгенівського випромінювання,  $P$  - розсіювач, в якому під дією випромінювання відбувається комптон-ефект,  $\Phi$  і  $E$  - лічильники розсіяних фотонів та електронів віддачі. Ці лічильники встановлені симетрично щодо розсіювача і включені до схеми збігів, тобто в електричну схему, яка дозволяє реєструвати лише ті випадки, коли фотон

та електрон у лічильниках  $\Phi$  та  $E$  з'являються одночасно.

У результаті було встановлено, що число одночасних реєстрацій фотона і електрона в лічильниках у багато разів перевищує те число, яке можна було очікувати при випадковій появі фотона і електрона. Так було доведено існування індивідуального зіткнення фотона з електроном.

## Задачі до теми 1

### Теплове випромінювання

**Задача 1.1.** За допомогою формули Планка отримати приблизні вирази для об'ємної спектральної щільності випромінювання: а) в області, де  $\hbar\omega \ll kT$  (формула Релея-Джинса); б) в області, де  $\hbar\omega \gg kT$  (формула Віна).

### Фотоефект

**Задача 1.2.** Визначити червону границю фотоефекта для цинка і максимальну швидкість його фотоелектронів, що вириваються з його поверхні електромагнітним випромінюванням з довжиною хвилі 250 нм.

**Задача 1.3.** При певній затримуючій різниці потенціалів фотострумів з поверхні літію, що висвітлюється електромагнітним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda_0$ , припиняється. Змінивши довжину хвилі випромінювання в  $\eta = 1.5$  рази, встановили, що для припинення фотоструму необхідно збільшити затримуючу різницю потенціалів у  $\eta = 1.5$  рази. Робота виходу електрона із поверхні літію  $A = 2.39$  еВ. Обчислити  $\lambda_0$ .

**Задача 1.4.** При почерговому освітленні поверхні деякого металу світлом з довжинами хвиль  $\lambda_1 = 0.35$  мкм і  $\lambda_2 = 0.54$  мкм виявили, що відповідні максимальні швидкості фото-

електронів відрізняються одна від одної у  $\eta = 2.0$  разів. Знайти роботу вихода з поверхні цього металу.

**Задача 1.5.** До якого максимального потенціалу зарядиться мідна куля, що добре ізолювана від інших тіл, при опроміненні її електромагнітним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda = 140$  нм?

**Задача 1.6.** У вакуумного фотоелемента один із електродів цезієвий, а інший - мідний. Визначити максимальну швидкість фотоелектронів, що підлітають до мідного електрода, при опромінюванні цезієвого електрода електромагнітним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda = 0.22$  мкм, якщо електроди зовні коротко замкнути.

**Задача 1.7.** Струм, що виникає в колі вакуумного фотоелемента при освітленні цинкового електрода електромагнітним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda = 262$  нм, припиняється, коли зовнішня різниця потенціалів (покази вольтметра) досягає значення  $V_1 = -1.5$  В. Маючи на увазі, що робота виходу електрона з поверхні цинку  $A = 3.74$  еВ, визначити значення та полярність зовнішньої контактної різниці потенціалів між катодом та анодом даного фотоелемента.

#### *Рентгенівський спектр*

**Задача 1.8.** При збільшенні напруги рентгенівської трубки у  $\eta = 1.5$  разів довжина хвилі короткохвильової границі суцільного рентгенівського спектру змінилась на  $\Delta\lambda = 26$ . Знайти напругу рентгенівської трубки до зміни.

**Задача 1.9.** Після збільшення напруги на рентгенівській трубці в  $\eta = 2.0$  рази початкова довжина хвилі  $\lambda_0$  короткохвильової межі суцільного рентгенівського спектру змінилась на  $\Delta l = 50$  пм. Знайти  $\lambda_0$ .

**Задача 1.10.** Знайти довжину хвилі короткохвильової границі суцільного рентгенівського спектра, якщо швидкість електронів, що підлітають до антикатода трубки, дорівнює  $v = 0.85c$ , де  $c$  - швидкість світла.

#### *Ефект Комптона*

**Задача 1.11.** Скласти вираз для величини, що має розмірність довжини, використовуючи лише швидкість світла  $c$ , масу частинки  $m$  та постійну Планка  $h$ . Як називається ця величина?

**Задача 1.12.** Фотон з енергією  $\varepsilon$  розсіявся під кутом  $\theta$  на вільному нерухомому електроні. Визначити кут  $\varphi$ , під яким вилетів електрон віддачі щодо напрямлення фотона, що налетів.

**Задача 1.13.** При опроміненні речовини рентгенівським випромінюванням з деякою довжиною хвилі  $\lambda$  виявили, що максимальна кінетична енергія релятивістських електронів віддачі дорівнює  $K_m$ . Визначте  $\lambda$ .

**Задача 1.14.** Фотон з імпульсом  $p = 1.02$  МеВ/с, де  $c$  - швидкість світла, розсіявся на вільному нерухомому електроні, внаслідок чого імпульс фотона став  $p' = 0.255$  МеВ/с. Під

яким кутом розсіявся фотон?

**Задача 1.15.** Фотон з енергією  $\hbar\omega = 250$  кеВ розсіявся під кутом  $\theta = 120^\circ$  на вільному нерухомому електроні. Визначити енергію фотона, що розсіявся.

**Задача 1.16.** Під час зіткнення з релятивістським електроном фотон розсіявся на кут  $\theta$ , а електрон зупинився. Знайти комптонівське усунення довжини хвилі розсіяного фотона.

**Задача 1.17.** Знайти довжину хвилі рентгенівського випромінювання, якщо максимальна кінетична енергія комптонівських електронів  $T_{max} = 0.19$  МеВ.

**Задача 1.18.** Довести за допомогою законів збереження, що вільний електрон не може повністю поглинути фотон.

**Задача 1.19.** Фотон з енергією  $\hbar\omega = 1.00$  МеВ розсіявся на вільному нерухомому електроні. Знайти кінетичну енергію електрона віддачі, якщо внаслідок розсіювання довжина хвилі фотона змінилася на  $\eta = 25\%$ .

**Задача 1.20.** Фотон з енергією  $\hbar\omega = 0.15$  МеВ розсіявся на нерухомому вільному електроні, внаслідок чого його довжина хвилі змінилася на  $\Delta\lambda = 3.0$  пм. Знайти кут, під яким вилетів комптонівський електрон.

**Задача 1.21.** Фотон із довжиною хвилі  $\lambda = 6.0$  пм розсіявся під прямим кутом на вільному нерухомому електроні. Знайти: а) частоту розсіяного фотона; б) кінетичну енергію електрона віддачі.

**Задача 1.22.** Фотон розсіявся під кутом  $\theta = 120^\circ$  на вільному нерухомому електроні, внаслідок чого електрон отримав кінетичну енергію  $K = 0.45$  МеВ. Знайти енергію фотона до розсіювання.

**Задача 1.23.** Фотон внаслідок зіткнення з релятивістським електроном розсіявся під кутом  $\theta = 60^\circ$ , а електрон зупинився. Знайти комптонівське усунення довжини хвилі розсіяного фотона.

# Тема 2. Формування квантових уявлень

## Лекція 3. Ядерна модель атома

### §3.1. Спектральні закономірності

**Лінійчасті спектри.** Насамперед нас цікавитимуть спектри, зумовлені випромінюванням атомів, що не взаємодіють один з одним. Ці спектри складаються з окремих вузьких спектральних ліній, тому їх називають лінійчастими.

Наявність багатьох спектральних ліній свідчить про складність внутрішньої будови атома. Вивчення атомних спектрів послужило ключем до пізнання внутрішньої структури атомів. Насамперед було помічено, що спектральні лінії розташовані не безладно, а утворюють серії ліній. Вивчаючи лінійний спектр атомарного водню, Бальмер (1885) встановив наступну закономірність. У сучасних позначеннях вона виглядає так:

$$\omega = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots, \quad (1.23)$$

де  $\omega$  - циклічна частота, що відповідає кожній спектральній лінії ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ ),  $R$  - постійна Рідберга:  $R = 2.07 \cdot 10^{16} \text{с}^{-1}$ .

У спектроскопії прийнято характеризувати спектральні лінії не частотою, а так званим хвильовим числом  $\bar{\nu}$ :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} \text{ см}^{-1},$$

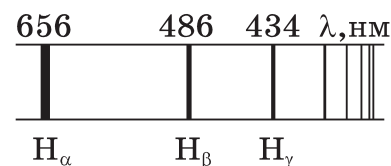
де  $\lambda$  - довжина хвилі. Формула Бальмера, написана для хвильового числа  $\bar{\nu}$ , має такий самий вигляд, як (2.1):

$$\bar{\nu} = \bar{R} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

де постійна Рідберга  $\bar{R}$  має значення

$$\bar{R} = R/2\pi c = 109\,737.31 \text{ см}^{-1}.$$

Формулу (2.1) називають формулою Бальмера, а відповідну серію спектральних ліній - серією Бальмера (рис. 2.1). Основні лінії цієї серії знаходяться у видимій частини спектру. Подальші дослідження спектру атомарного



водню показали, що є ще кілька серій. В ультрафіолетовій частині спектра - серія Лаймана:

$$\omega = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, 4, \dots, \quad (1.24)$$

а в інфрачервоній частині спектру - серія Пашена:

$$\omega = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 4, 5, 6, \dots, \quad (1.25)$$

а також серії Брекета та Пфунда.

Всі ці серії можна представити у вигляді узагальненої формули Бальмера:

$$\omega = R\left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad (1.26)$$

де  $n_0 = 1$  для серії Лаймана,  $n_0 = 2$  для серії Бальмера і т.д. При заданому  $n_0$  число  $n$  набуває всіх цілих чисел, починаючи з  $n_0 + 1$ .

Максимальна довжина хвилі серії Лаймана (2.2) відповідає  $n = 2$ , це  $\lambda_{\text{макс}} = 2\pi c/\omega_{\text{мін}} = 8\pi c/3R = 121.6$  нм. Відповідну спектральну лінію називають резонансною лінією водню.

Зі зростанням  $n$  частота ліній у кожній серії наближається до граничного значення  $R/n_0^2$ , яке називають границею серії (див. рис. 2.1). За границею серії спектр не обривається, а стає суцільним. Це притаманне не лише всім серіям водню, а й атомам інших елементів.

**Приклад.** Знайдемо спектральний інтервал, у межах якого розташовані лінії серії Бальмера атомарного водню (в довжинах хвиль). Даний інтервал обмежений знизу головною лінією серії,  $\lambda_{32}$ , що відповідає  $n = 3$  у формулі (2.12), і зверху границею серії,  $\lambda_{\infty}$  ( $n = \infty$ ). Маючи на увазі, що частота  $\omega$  пов'язана з довжиною хвилі  $\lambda$  як  $\omega = 2\pi c/\lambda$ , отримаємо

$$\lambda_{32} = \frac{2\pi c}{R(5/36)} = 656 \text{ нм}, \quad \lambda_{\infty} = \frac{2\pi c}{R/4} = 365 \text{ нм}.$$

Таким чином, серія, що нас цікавить, укладена в спектральному інтервалі від 365 нм до 656 нм, тобто дійсно, всі її основні лінії розташовані у видимій області спектру.

### §3.2. Розсіювання альфа-частинок і формула Резерфорда

**Вступ.** В даний час ми знаємо, що будь-який атом складається з позитивно зарядженого ядра та його електронної оболонки. Розміри ядра менше  $10^{-12}$  см, розміри самого атома, що визначаються електронною оболонкою, близько  $10^{-8}$  см, тобто в десятки тисяч разів більші за розміри ядра. При цьому практично вся маса атома зосереджена у ядрі.

Якщо все це так, то атом має бути високою мірою прозорим для частинок, що проходять скрізь нього. Експериментальний доказ викладеної моделі атома було надано Резерфордом (1911) за допомогою розсіювання  $\alpha$ -частинок (ядер атомів) тонкою металевою фольгою.

Було виявлено, що переважна кількість  $\alpha$ -частинок розсіювалася на невеликі кути (не більше  $\sim 3^\circ$ ). Натомість спостерігалися також окремі  $\alpha$ -частинки, розсіяні на великі кути. Щодо останніх Резерфорд зробив висновок, що такі частинки з'являються в результаті одиничного акту їхньої взаємодії з ядром атома.

Виходячи з припущень, що взаємодія зазначених  $\alpha$ -частинок з ядром є кулонівською, а заряд і маса ядра локалізовані дуже малої області атому, Резерфорд розробив кількісну теорію розсіювання  $\alpha$ -частинок і вивів формулу для розподілу розсіяних  $\alpha$ -частинок в залежності від кута відхилення  $\theta$ . У своїх міркуваннях Резерфорд брав до уваги розсіювання  $\alpha$ -частинок тільки на ядрах, оскільки помітного відхилення  $\alpha$ -частинок електронами не може бути через те, що маса електронів на чотири порядки менша маси  $\alpha$ -частинок.

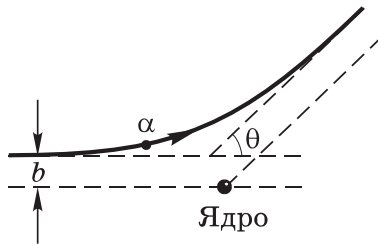


Рис. 1.15

Коли  $\alpha$ -частинка пролітає поблизу ядра, її траєкторія є гіперболою, причому кут відхилення  $\alpha$ -частинок — кут  $\theta$  — дорівнює куту між асимптотами гіперболи (рис. 2.2).

Для кута  $\theta$  було отримано вираз

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{qq_0}{2bK}, \quad (1.27)$$

де  $q$  і  $q_0$ , відповідно, заряди частинки, що налітає, і ядра,  $b$  — прицільний параметр, тобто відстань від ядра до початкового напрямку руху частинки, що налітає, коли вона знаходиться далеко від ядра (див. рис. 2.2),  $K$  — кінетична енергія частинки далеко від ядра.

З формули (2.5) видно, що чим менший прицільний параметр  $b$ , тим більший кут відхилення  $\theta$ . Виведення формули ми тут опускаємо.

**Формула Резерфорда.** Безпосередня перевірка формули (2.5) експериментально неможлива, оскільки ми не можемо виміряти прицільний параметр  $b$  частинки, що налітає. Проте, згідно з Резерфордом, ми можемо покласти формулу (2.5) в основу для наступних розрахунків.

Розглянемо тонкий шар речовини, що розсіює, настільки тонкий (фольга), щоб кожна налітаюча частка пучка зазнавала лише одноразового відхилення. Для відхилення в інтервалі кутів  $(\theta, \theta + d\theta)$  прицільний параметр має бути замкнений в інтервалі  $(b, b + db)$ . При цьому значення  $d\theta$  та  $db$  будуть пов'язані певним співвідношенням. Щоб знайти його, перепишемо спочатку (2.5) у вигляді

$$b = \frac{qq_0}{2K} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}, \quad (1.28)$$

а потім візьмемо диференціал від цього виразу

$$db = -\frac{qq_0}{2K} \frac{d\theta}{2\sin(\theta/2)}. \quad (1.29)$$

Знак мінус у цьому вираженні обумовлений тим, що знаки  $db$  і  $d\theta$  взаємно протилежні. Надалі суттєвим буде лише модуль величин  $db$  і  $d\theta$ , тому знак мінус у (2.7) ми не враховуватимемо.

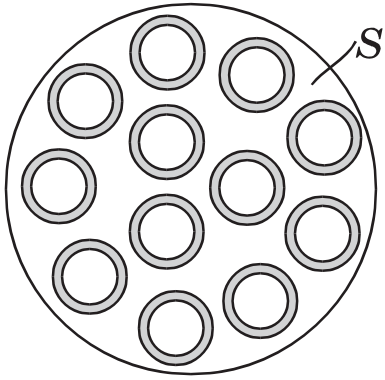


Рис. 1.16

Нехай площа поперечного перерізу вузького пучка частинок, що налітають, дорівнює  $S$ . Тоді число ядер тонкого шару, що розсіює, дорівнюватиме  $nS$ , де  $n$  — число ядер (атомів) у розрахунку на одиницю поверхні. При цьому відносне число частинок, що мають прицільний параметр  $b$  в інтервалі  $(b, b + db)$  і, отже, розсіяних в інтервалі кутів  $(\theta, \theta + d\theta)$ , буде

$$\frac{dN}{N} = \frac{dS}{S} = \frac{nS \cdot 2\pi b db}{S} = n \cdot 2\pi b db, \quad (1.30)$$

де  $dS$  — сумарна площа кілець у перерізі  $S$  пучка,  $dN$  — потік частинок, розсіяних в інтервалі кутів  $(\theta, \theta + d\theta)$ , і  $N$  — потік часток, що падають в пучку.

Підставивши в (2.8) вирази для  $b$  і  $db$  із (2.6) і (2.7), отримаємо:

$$\frac{dN}{N} = n \left( \frac{qq_0}{2K} \right)^2 2\pi \frac{\cos(\theta/2) d\theta}{2\sin^3(\theta/2)}. \quad (1.31)$$

Помножимо чисельник і знаменник правої частини цієї рівності на  $\sin(\theta/2)$ . Тоді

$$\frac{dN}{N} = n \left( \frac{qq_0}{2K} \right)^2 \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\sin^4(\theta/2)}, \quad (1.32)$$

де вираз  $2\pi \sin \theta d\theta$  — це тілесний кут  $d\Omega$ , в межах якого укладені кути розсіювання  $(\theta, \theta + d\theta)$ . Тому (2.6) можна переписати так:

$$\frac{dN}{N} = n \left( \frac{qq_0}{4K} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (1.33)$$

Це і є формула Резерфорда. Вона визначає відносну кількість частинок, розсіяних у тілесному куті  $d\Omega$  під кутом  $\theta$  до початкового напрямку їх руху. Нагадаємо, що в цій формулі  $n$  — число ядер на одиницю поверхні шару, що розсіює (фольги).

Якщо нас цікавить відносна кількість  $dN/N$  частинок, розсіяних у кінцевому інтервалі кутів від  $\theta_1$  до  $\theta_2$ , то вираз (2.11) треба проінтегрувати з огляду на те, що  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ . При цьому слід мати на увазі, що для малих кутів розсіювання (приблизно менших за  $3^\circ$ ) формула Резерфорда не застосовується. Це пов'язано з тим, що дуже малим кутам відповідають великі значення прицільного параметра, що виходять за межі атома, де сила вже не має кулонівського характеру.

Зауважимо, що питання про знаходження відносної кількості частинок, розсіяних у кінцевому інтервалі кутів  $\theta$ , може бути вирішене значно простіше (без інтегрування). Як саме, показано в наведеному нижче прикладі.

**Ефективний перетин.** Формулу Резерфорда (2.11) можна подати у дещо іншому вигляді, якщо ввести поняття диференціального перерізу  $d\sigma$ , що дорівнює площі кільця радіусом  $b$  та шириною  $db$  (див. рис. 2.2). Маючи прицільні параметри в інтервалі  $(b, b + db)$ , частинки, що налітають, відхиляються ядрами згідно (2.5) на кути в інтервалі  $(\theta, \theta + d\theta)$ . Оскільки

$$d\sigma = 2\pi b db, \quad (1.34)$$

формулу (2.11) можна записати як:

$$\frac{dN}{N} = n d\sigma, \quad (1.35)$$

де диференціальний ефективний переріз

$$d\sigma = \left(\frac{qq_0}{4K}\right)^2 \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{\sin^4(\theta/2)}, \quad (1.36)$$

Таким чином, формула (2.13) означає, що відносна кількість частинок, розсіяних в інтервалі кутів  $(\theta, \theta + d\theta)$ , дорівнює добутку кількості ядер на одиницю поверхні фольги  $n$  на відповідний диференціальний переріз (2.14).

**Приклад.** Знайдемо відносне число  $\Delta N/N$  частинок, розсіяних в інтервалі кутів від  $\theta_1$  до  $\theta_2$ . Решта передбачається заданим. Величина  $\Delta N/N$  пропорційна згідно (2.13) площі кільця, внутрішній та зовнішній радіуси якого дорівнюють  $b_1$  та  $b_2$ , тобто:

$$\Delta N/N = n(\pi b_2^2 - \pi b_1^2).$$

Значення  $b_1$  і  $b_2$  однозначно пов'язані з кутами  $\theta_1$  і  $\theta_2$  формулою (2.5). Замінивши параметр  $b$  виразом (2.6), отримаємо:

$$\frac{\Delta N}{N} = n\pi \left(\frac{qq_0}{2K}\right)^2 \left(\operatorname{ctg}^2 \frac{\theta_2}{2} - \operatorname{ctg}^2 \frac{\theta_1}{2}\right)^2.$$

Ось і весь розрахунок.

**Перевірка формули Резерфорда.** Формула (2.11) була підтверджена експериментально. В якості налітаючих частинок використовували  $\alpha$ -частинки (їх заряд  $q = 2e$ ) від радіоактивного джерела. Кінетична енергія  $\alpha$ -частинок була близько кількох МеВ.



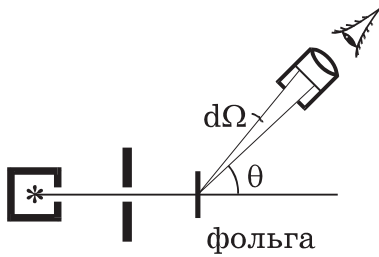


Рис. 1.17

Якщо зафіксувати тілесний кут  $d\Omega$ , у якому підраховують розсіяні  $\alpha$ -частинки, та змінювати при цьому кут  $\theta$  (рис. 2.3), то з формули (2.11) випливає, що

$$dN \cdot \sin^4(\theta/2) = \text{const.} \quad (1.37)$$

Експериментально насамперед було перевірено дотримання саме цієї умови. Виявилося, що незважаючи на те, що кожен із співмножників у лівій частині (2.15) змінювався (у процесі зміни кута  $\theta$ ) на три порядки, їхній добуток з достатньою точністю залишався постійним. Це означає, що формула (2.11) правильно описує процес розсіювання  $\alpha$ -частинок. Досліди, що підтверджують формулу Резерфорда, можуть розглядатися як непрямий доказ справедливості закону Кулона на дуже малих відстанях (від  $10^{-12}$  до  $10^{-9}$  см). Крім того, вони свідчать на користь припущенню, що маса атома практично повністю зосереджена в дуже малій його області — в ядрі, розміри якого не перевищують  $10^{-12}$  см.

**Приклад.** Знайдемо відстань, на яку наблизиться  $\alpha$ -частинка до нерухомого ядра атома золота, рухаючись точно у напрямку до його центру. Порядковий номер атома золота  $Z = 79$  і кінетична енергія тестової  $\alpha$ -частинки далеко від ядра  $K = 5.7$  МеВ. У момент зупинки  $\alpha$ -частинки її кінетична енергія повністю перетворюється на потенційну:  $K = 2Ze^2/r_{\text{мін}}$ . Звідси

$$r_{\text{мін}} = \frac{2Ze^2}{K} = \frac{2 \cdot 79(4.8 \cdot 10^{-10})^2}{5.7 \cdot 1.6 \cdot 10^{-6}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ см.}$$

З вищесказаного не можна робити висновок, що закон Кулона справедливий на будь-яких відстанях між тестовою частинкою і ядром. Досліди щодо розсіювання, наприклад, високоенергетичних протонів у прискорювачі показали, що при досить великих енергіях спостерігаються різкі відступи від закону Кулона, коли прицільний параметр стає меншим за  $10^{-12}$  см. На таких відстанях виявляють свою дію ядерні сили тяжіння, які значно перевершують кулонівські сили відштовхування.

### §3.3. Ядерна модель атома

Отже, результати дослідів з розсіювання  $\alpha$ -частинок свідчать про ядерну модель атома. Орієнтуючись на подібність кулонівської сили тяжіння і гравітаційної сили, Резерфорд запропонував “планетарну” модель атома, у якій електрони обертаються навколо атомного ядра подібно до того, як планети обертаються навколо Сонця. Однак ця модель опинилася в різкій суперечності із законами класичної електродинаміки.

Припущення, що електрони рухаються навколо ядра по кругових або еліптичних траєкторіях, наштовхується на непереборні (з точки зору класичної теорії) труднощі. Рухаючись по викривлених траєкторіях, електрон зазнає прискорення, а отже неминуче повинен випромінювати електромагнітні хвилі. Цей процес супроводжується втратою енергії, в результаті чого електрон повинен зрештою впасти на ядро. Час життя такого атома виявляється близько  $10^{-11}$  с. Цей результат красномовно свідчить про ступінь нестійкості розглянутої моделі атома.

### §3.4. Постулати Бора

Абсолютна нестійкість планетарної моделі Резерфорда і водночас дивовижна закономірність атомних спектрів, і зокрема їх дискретність, призвели Н. Бора до необхідності сформулювати (1913) два найважливіші постулати квантової фізики:

1. Атом може тривалий час перебувати тільки в певних, так званих стаціонарних станах, які характеризуються дискретними значеннями енергії  $E_1, E_2, E_3, \dots$ . У цих станах, всупереч класичній електродинаміці, атом не випромінює.

2. При переході атома зі стаціонарного стану з більшою енергією  $E_2$  в стаціонарний стан з меншою енергією  $E_1$  відбувається випромінювання кванта світла (фотону) з енергією  $\hbar\omega$ :

$$\hbar\omega = E_2 - E_1. \quad (1.38)$$

Таке ж співвідношення виконується і у разі поглинання, коли поглинутий фотон переводить атом з нижчого енергетичного рівня  $E_1$  на вищий рівень  $E_2$ , а сам зникає.

Співвідношення (2.16) називають правилом частот Бора. Зауважимо, що переходи атома на більш високі енергетичні рівні можуть бути також зумовлені взаємодією (наприклад, зіткненнями) з іншими атомами.

Таким чином, атом переходить з одного стаціонарного стану до іншого стрибками (їх називають квантовими). Що відбувається з атомом у процесі переходу — це питання в теорії Бора залишається відкритим.

## Лекція 4. Модель атома Бора

### §4.1. Досліди Франка і Герца

Ці досліди (1913 р.) дали прямий доказ дискретності атомних станів. Ідея дослідів полягає у наступному. При пружних зіткненнях електрона з атомом відбувається передача енергії від електрона атому. Якщо внутрішня енергія атома змінюється безперервно, то атому може бути передана будь-яка порція енергії. Якщо ж стан атома дискретний, то

його внутрішня енергія при зіткненні з електроном повинна змінюватися також дискретно — на значення, рівні різниці внутрішньої енергії атома в стаціонарних станах.

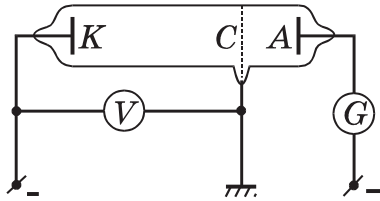


Рис. 1.18

Отже, за непружного зіткнення електрон може передати атому лише певні порції енергії. Вимірюючи їх, можна визначити значення внутрішніх енергій стаціонарних станів атома.

Це і потрібно було перевірити експериментально за допомогою установки, схема якої показана на рис. 2.5. У балоні з парами ртуті під тиском близько 1 мм рт. ст. ( $\approx 130$  Па) були три електроди:  $K$  - катод,  $C$  - сітка і  $A$  - анод. Електрони, що випускаються гарячим катодом внаслідок термоелектронної емісії, прискорювалися різницею потенціалів  $V$  між катодом та сіткою. Величину  $V$  можна було плавно міняти. Між сіткою і анодом створювалося слабе поле, що гальмує, з різницею потенціалів близько 0.5 В.

Таким чином, якщо якийсь електрон проходить крізь сітку з енергією меншою за 0.5 еВ, то він не долетить до анода. Тільки електрони, енергія яких при проходженні сітки більше 0,5 еВ, потраплять на анод, утворюючи анодний струм  $I$ , доступний виміру.

У дослідах (див. рис. 2.5) досліджувалась залежність анодного струму  $I$  (гальванометром  $G$ ) від прискорювальної напруги  $V$  (вольтметром  $V$ ). Отримані результати подано на рис. 2.6. Максимуми відповідають значенням енергії  $E_1 = 4.9$  еВ,  $E_2 = 2E_1$ ,  $E_3 = 3E_1$ , тощо.

Зауважимо, що крива  $I(V)$  на рис.2.6 має такий вигляд лише у випадку, якщо відсутня зовнішня контактна різниця потенціалів  $\Delta\varphi$  між катодом і сіткою. Наявність  $\Delta\varphi$  призводить до зміщення кривої  $I(V)$  вліво або вправо. Відносне розташування максимумів залежить тільки від роду газу (атомів). Величину  $\Delta\varphi$  можна виключити, якщо енергію  $E_1$  вимірювати по відстані між сусідніми максимумами, що зазвичай і роблять.

Такий від кривою пояснюється тим, що атоми дійсно можуть поглинати лише дискретні порції енергії, рівні 4,9 еВ.

При енергії електронів, меншої 4,9 еВ, їх зіткнення з атомами ртуті можуть бути тільки пружними (без зміни внутрішньої енергії атомів), і електрони досягають сітки з енергією, достатньої для подолання різниці гальмує потенціалів між сіткою і анодом. Коли ж прискорювальна напруга  $V$  дорівнюватиме 4,9 В, електрони починають випробувати поблизу сітки непружні зіткнення, віддаючи атомам ртуті всю енергію, і вже не зможуть подолати різницю потенціалів, що гальмує, у просторі за сіткою. Значить, на анод  $A$  можуть потрапити тільки електрони, які не зазнали непружного зіткнення. Тому, починаючи з прискорювальної на-

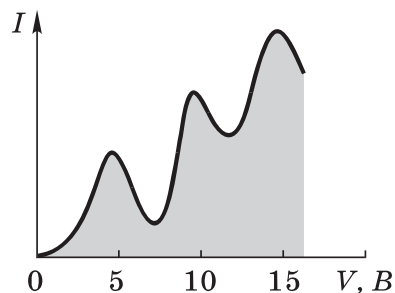


Рис. 1.19

прути 4,9 В, анодний струм  $I$  зменшуватиметься.

При подальшому зростанні прискорювальної напруги достатня кількість електронів після непружного зіткнення встигає придбати енергію, необхідну для подолання гальмівного поля за сіткою. Починається нове зростання сили струму  $I$ . Коли напруга, що прискорює, збільшиться до 9,8 В, електрони після одного непружного зіткнення досягають сітки з енергією 4,9 еВ, достатньої для другого непружного зіткнення. При другому непружному зіткненні електрони втрачають всю свою енергію і досягають анода. Тому анодний струм  $I$  починає знову зменшуватися (другий максимум на рис. 2.6). Аналогічно пояснюються наступні максимуми.

З результатів дослідів випливає, що різниця внутрішніх енергій основного стану атома ртуті та найближчого збудженого стану дорівнює 4,9 еВ, що й доводить дискретність внутрішньої енергії атома.

Аналогічні досліди були проведені надалі з атомами інших газів. І їм було отримано характерні різниці потенціалів, їх називають резонансними потенціалами чи першими потенціалами збудження. Резонансний потенціал відповідає переходу атома з основного стану до найближчого збудженого. Для виявлення більш високих збуджених станів була використана досконаліша методика, проте принцип дослідження залишався тим самим.

Отже, всі досліди такого роду приводять до висновку, що стан атомів змінюється лише дискретно. Досліди Франка та Герца підтверджують також і другий постулат Бора — правило частот.

Виявляється, що при досягненні прискорювальної напруги 4,9 В париртутіна починають випускати ультрафіолетове випромінювання з довжиною хвилі 253,7 нм. Це випромінювання пов'язані з переходом атомів ртуті з першого збудженого стану основне. Справді, за умови (2.16) випливає, що

$$E_2 - E_1 = \frac{2\pi c\hbar}{\lambda} = \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 1.054 \cdot 10^{-27}}{253.7 \cdot 10^{-7} \cdot 1.6 \cdot 10^{-12}} = 4.9 \text{ еВ}. \quad (1.39)$$

Цей результат добре узгоджується з попередніми вимірами.

## §4.2. Борівська модель атома водню

**Енергії стаціонарних станів.** Щоб отримати згоду з результатами спостереження, Бор висловив припущення, що електрон в атомі водню рухається тільки по тих кругових орбітах (пізніше Зоммерфельд узагальнив міркування Бора на еліптичні орбіти, однак нині це втратило значення, і ми залишимо це питання поза увагою), для яких його момент імпульсу квантується:

$$M = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.40)$$

де  $n$  - квантові числа.

За допомогою цього правила квантування можна знайти радіуси кругових стаціонарних орбіт водневих систем ( $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{++}$ , ...) та відповідні їм енергії. Нехай заряд ядра водородоподібної системи дорівнює  $Ze$ . Маса ядра значно більша за масу електрона, тому ядро при русі електрона можна вважати нерухомим. Згідно з Бором, припускати, що електрон рухається навколо ядра по колу радіуса  $r$ .

Відповідно до 2-го закону Ньютона

$$M \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}, \quad (1.41)$$

де  $m$  - маса електрона. Звідси кінетична енергія електрона

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}, \quad (1.42)$$

та повна енергія електрона у кулонівському полі ядра

$$E = K + U = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r}. \quad (1.43)$$

Відповідно до правила квантування (2.18),  $rmv = n\hbar$ , звідки

$$v = n\hbar/rm. \quad (1.44)$$

Після підстановки (2.22) в (2.19) отримаємо вираз для радіусу  $n$ -ї стаціонарної орбіти:

$$R_n = \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{n^2}{Z}. \quad (1.45)$$

Радіус першої стаціонарної орбіти електрона в атомі водню ( $n = 1$ ,  $Z = 1$ ) дорівнює

$$R_1 = \hbar^2/me^2 = 0.529 \times 10^{-8} \text{ см}. \quad (1.46)$$

Його називають борівським радіусом.

Енергія  $E_n$  електрона на  $n$ -й стаціонарній орбіті визначається формулою (2.21), в якій під  $r$  треба розуміти (2.23). І ми приходимо до наступного виразу для  $E_N$ :

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2}. \quad (1.47)$$

Ця формула описує рівні енергії стаціонарних станів електрона у воднеподібній системі.

Для атома водню схема енергетичних рівнів, відповідних (2.25), показана на рис. 2.7. При  $n \rightarrow \infty$  рівні енергії згущуються до свого граничного значення  $E_\infty = 0$ . Стан атома із найменшою енергією ( $n = 1$ ) називають основним. Для атома водню основному стану відповідає енергія  $E_1 = -13.53 \text{ еВ}$ . Ця енергія (за модулем) є енергією зв'язку електрона в основному стані:  $E_{\text{зв}} = E_1$ . Саме таку енергію треба передати електрону в основному стані

( $n = 1$ ), щоб видалити його з атома водню. З цієї причини її називають ще й енергією іонізації:

$$E_{\text{іон}} = E_{\text{зв}} = 13.6 \text{ eV}. \quad (1.48)$$

Це значення, отримане в борівській теорії атома, знаходиться у добрій згоді з результатами експерименту.

**Приклад.** Знайдемо швидкість електрона на першій борівській орбіті атома водню. Для цього у формулу (2.22) підставимо (2.23) з урахуванням того, що в нашому випадку  $Z = 1$  і  $n = 1$ . У результаті отримаємо:

$$v_1 = e^2/\hbar = 2.2 \cdot 10^8 \text{ м/с}.$$

**Спектральні серії воднеподібних систем.** Згідно з другим постулатом Бора (2.17), що визначає енергію фотонів при переході системи з одного стаціонарного стану в інший, і формулою (2.24) маємо:

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 = \frac{me^4Z^2}{2\hbar^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (1.49)$$

Звідси частота фотона

$$\omega = \frac{me^4Z^2}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (1.50)$$

Таким чином, ми прийшли до узагальненої формули Бальмера (2.16), встановивши при цьому від яких величин залежить постійна Рідберга:

$$R_{\infty} = \frac{me^4}{2\hbar^3}. \quad (1.51)$$

Підстановка в цей вираз числових значень  $m$ ,  $e$  і  $\hbar$  дає величину, що добре узгоджується з експериментальним значенням постійної Рідберга (2.13). Індекс  $\infty$  при  $R$  (2.28) означає, що ця величина отримана в припущенні, що маса ядра дуже велика, і ядро при русі електрона нерухоме.

Урахування кінцевості маси ядра призводить до того, що масу  $m$  електрона (2.28) слід замінити на наведену масу  $\mu$  системи електрон-ядро:  $\mu = tM/(t + M)$ , де  $M$  - маса ядра. Тоді

$$R = \frac{R_{\infty}}{1 + m/M}. \quad (1.52)$$

Як бачимо, постійна Рідберга залежить і від маси ядра. Для атома водню, ядром якого є протон, формула (2.29) дає значення, що більш точно збігається з експериментальним.

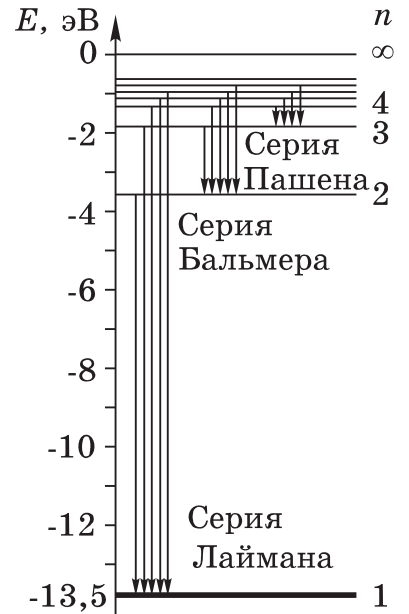


Рис. 1.20

Наведена на рис. 2.7 система енергетичних рівнів допомагає наочно подати спектральні серії Лаймана, Бальмера та інші як групи переходів між відповідними рівнями. Ці переходи зображені на малюнку вертикальними стрілками.

Систему енергетичних рівнів атома прийнято називати й інакше - системою термів. Терм  $T$  — це величина, яка визначається згідно (2.16) і (2.25) як

$$T_n = R/n^2 = |E_n|/\hbar. \quad (1.53)$$

де  $R$  - постійна Рідберга. На відміну від енергії  $E_n$ , терм — величина позитивна, і що нижчий рівень, то більше його значення. Терм має таку ж розмірність, як і частота  $\omega$ , тобто  $s^{-1}$ . Відповідна частота фотона, випущеного при переході атома зі стану з квантовим числом  $n_1$  у стан із квантовим числом  $n_2$ , визначається формулою

$$\omega_{12} = T_2 - T_1 = \frac{R}{n_2^2} - \frac{R}{n_1^2}. \quad (1.54)$$

Формули (2.15) і (2.28) дозволяють записати вираз для енергії зв'язку (енергії іонізації) водневої системи в основному стані у більш зручному вигляді:

$$E_{\text{зв}} = E_{\text{іон}} = \hbar R Z^2. \quad (1.55)$$

**Приклад.** Знайдемо енергію зв'язку електрона в основному стані водородо-подібних іонів, у спектрі випромінювання яких довжина хвилі третьої лінії серії Бальмера  $\lambda_3 = 108.5$  нм.

Шукана енергія визначається формулою (2.31). У даному випадку  $Z$  невідомо. Для його знаходження скористаємося тим, що частота третьої лінії серії Бальмера

$$\omega_3 = RZ^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(2+3)^2} \right) = \frac{21}{100} RZ^2.$$

Частота  $\omega$  пов'язана із довжиною хвилі  $\lambda_3$  формулою

$$\omega_3 = 2\pi c/\lambda_3.$$

Отсюда випливає, що

$$RZ^2 = \frac{100}{21} \frac{2\pi c}{\lambda_3}.$$

Таким чином, шукана енергія зв'язку

$$E_{\text{зв}} = \frac{100}{21} \frac{\pi c \hbar}{\lambda_3} = 54.4 \text{ eV}.$$

Принагідно з формули (2) можна знайти, що  $Z = 2$ , тобто ми маємо справу з іоном  $He^+$ .

**Магнітний момент атома водню.** Нехай електрон рухається зі швидкістю  $v$  по орбіті радіусом  $r$  (рис. 2.8). Через майданчик, що перетинає орбіту електрона, переноситься щомиті заряд  $en$ , де  $e$  - заряд електрона,  $n$  - число оборотів електрона навколо ядра за секунду. Отже, електрон, що рухається по орбіті, утворює круговий струм  $I = en$ . Оскільки заряд електрона від'ємний, напрямок руху електрона протилежний напрямку струму.

Магнітний момент такого струму (в гаусовій системі) за визначенням дорівнює  $\mu = ev \cdot \pi r^2 / c$ . Враховуючи, що  $2\pi r v = v$ , перепишемо попередній вираз у вигляді

$$\mu = \frac{erv}{2c}.$$

Залишається врахувати, що момент імпульсу електрона  $M = r m v$ , і ми отримаємо:

$$\mu = -\frac{e}{2mc} \mathbf{M}, \quad (1.56)$$

де знак мінус вказує, що напрямки обох моментів,  $\mu$  та  $\mathbf{M}$ , взаємно протилежні.

Вектор  $\mathbf{M}$  називають орбітальним моментом електрона. Він утворює із напрямком руху електрона правовинтову систему (див. рис. 2.8).

Відношення магнітного моменту частинки до її механічного моменту називають гіромагнітним відношенням. Для електрона воно дорівнює

$$\frac{\mu}{M} = \frac{e}{2mc}. \quad (1.57)$$

Скориставшись борівським правилом квантування моменту імпульсу, тобто формулою (2.18), перепишемо (2.33) у вигляді

$$\mu = \mu_B n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.58)$$

де  $\mu_B$  - це так званий магнетон Бора:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.927 \cdot 10^{-30} \text{ ерг/Гс}. \quad (1.59)$$

Таким чином, при русі електрона по першій борівській орбіті ( $n = 1$ ) його магнітний момент дорівнює одному магнетону Бора. Надалі ми побачимо, що це різко розбігається з експериментом, а це означає, що отриманий результат виявляється абсолютно невірним. Тим не менш, ми навели формули, що пов'язують магнітний момент з механічним, оскільки вони стануть основою для отримання правильних результатів.

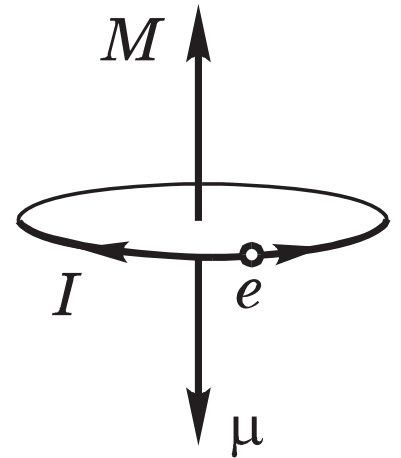


Рис. 1.21



### §4.3. Недоліки моделі Бора.

Теорія Бора стала великим кроком у розвитку теорії атома, у розумінні нових квантових закономірностей, з якими зіткнулася фізика щодо явищ мікросвіту. Ця теорія виразно показала неприйнятність законів класичної фізики для опису внутрішньоатомних явищ.

Теорія Бора стимулювала постановку багатьох експериментів, які дали важливі результати. Навіть у тих численних випадках, коли теорія не могла дати кількісне пояснення явищ, два постулати Бора служили керівною ниткою при класифікації та кількісній інтерпретації цих явищ.

Проте двох постулатів Бора замало побудови повної теорії. Вони мають бути доповнені правилами квантування. Ці правила, які досить штучно запровадили Бор для одноелектронного атома, радикально проблеми не вирішили. Їх не вдалося поширити навіть на найпростіший після водню атом гелію, що містить два електрони. Крім того, теорія Бора дозволила обчислити лише частоти спектральних ліній, але не їхню інтенсивність.

Основний, принциповий недолік теорії Бора — це її непослідовність: вона була ні послідовно класичної, ні послідовно квантової. Ця теорія приймала існування стаціонарних станів атома, що незрозуміло з погляду класичної фізики. І водночас до руху електронів у стаціонарних станах вона застосовувала закони класичної механіки, хоч і вважала незастосовною класичну електродинаміку (оскільки немає випромінювання). Отже, планетарну модель атома не можна вважати серйозною теорією. Вона просто неправильна. Той факт, що ця модель призводить до дуже добрих результатів у разі атома водню (при розрахунку деяких величин), по суті, випадковий. Цей успіх став потужним поштовхом до розвитку квантової теорії атома. Сам Бор розглядав свою теорію як проміжний етап у пошуках правильної теорії. Такою послідовною теорією стала квантова фізика.

## Лекція 5. Корпускулярно-хвильовий дуалізм

### §5.1. Гіпотеза де-Бройля

Луї де-Бройль (1923) висловив і розвинув ідею про те, що матеріальні частинки повинні мати хвилові властивості. На той час вже склалася парадоксальна, але підтверджена досвідом ситуація про світло: в одних явищах (інтерференція, дифракція та ін.) світло проявляє себе як хвилі, в інших явищах з не меншою переконливістю — як частинки. Це й спонукало де-Бройля поширити подібний корпускулярно-хвильовий дуалізм на частинки з масою спокою, відмінною від нуля.

Якщо з такою частинкою пов'язана якась хвиля, очікується, що вона поширюється у напрямку швидкості  $v$  частинки. Про природу цієї хвилі нічого певного де Бройлем не було висловлено. Не будемо і ми поки що з'ясовуватимемо їхню природу, хоча одразу ж

підкреслимо, що ці хвилі не електромагнітні. Вони мають, як ми побачимо далі, специфічну природу, для якої немає аналога у класичній фізиці.

Отже, де-Бройль висловив гіпотезу, що співвідношення (1.12), що відноситься до фотонів, має універсальний характер. Тобто для всіх частинок довжина хвилі

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (1.60)$$

Ця формула отримала назву формули де-Бройля, а  $\lambda$  - дебройлівської довжини хвилі частинки з імпульсом  $p$ . Де-

Бройль також припустив, що пучок частинок, що падають на подвійну щілину, повинен за ними інтерферувати.

Другим, незалежним від формули (3.1), співвідношенням є зв'язок між енергією  $E$  частинки та частотою  $\omega$  дебройлівської хвилі:  $E = \hbar\omega$ .

У принципі енергія  $E$  визначена завжди з точністю до додавання довільної постійної (на відміну від  $\Delta E$ ), отже частота  $\omega$  є принципово неспостережуваною величиною (на відміну від дебройлівської довжини хвилі).

З частотою  $\omega$  і хвильовим числом  $k$  пов'язані дві швидкості - фазова  $v_\phi$  і групова  $u_{\text{гр}}$ :

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} \quad \text{та} \quad u = \frac{\partial\omega}{\partial k}. \quad (1.61)$$

Помноживши чисельник і знаменник обох виразів на  $\hbar$ , отримаємо:

$$\hbar\omega = E \quad \text{та} \quad \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda = p, \quad (1.62)$$

де друга рівність написана на підставі (3.1).

Обмежимося розглядом лише нерелятивістського випадку. Вважаючи  $E = p^2/2m$  (кінетична енергія), перепишемо відношення (3.3) за допомогою (3.4) в іншій формі:

$$v = \frac{E}{p}, \quad u = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{p^2}{2m} \right) = \frac{p}{m} = v. \quad (1.63)$$

Звідси видно, що групова швидкість дорівнює швидкості частинки, тобто є величиною, що принципово спостерігається, на відміну від  $v_\phi$  — через неоднозначність  $E$ .

З першої формули (3.5) випливає, що фазова швидкість дебройлівських хвиль

$$v_\phi = \frac{E}{\sqrt{2mE}} = \sqrt{\frac{E}{2m}} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2m}}, \quad (1.64)$$

тобто залежить від частоти  $\omega$ , а значить дебройлівські хвилі мають дисперсію навіть у вакуумі. Далі буде показано, що відповідно до сучасної фізичної інтерпретації фазова швидкість дебройлівських хвиль має суто символічне значення, оскільки ця інтерпретація відносить їх до числа принципово неспостережаних величин. Втім, сказане видно і відразу, тому що  $E$  в (3.6) визначена, як уже говорилося, з точністю до додання довільної постійної.

Встановлення того факту, що згідно (3.5) групова швидкість дебройлівських хвиль дорівнює швидкості частинки, відіграло свого часу важливу роль у розвитку принципових основ квантової фізики, і насамперед у фізичній інтерпретації дебройлівських хвиль. Спочатку було зроблено спробу розглядати частинки як хвильові пакети дуже малої протяжності і таким чином вирішити парадокс дуалізму властивостей частинок. Однак подібна інтерпретація виявилася помилковою, оскільки всі гармонійні хвилі, що складають хвильові пакети, поширюються з різними фазовими швидкостями. За наявності великої дисперсії, властивій дебройлівським хвиль навіть у вакуумі, хвильовий пакет “розпливається”. Для частинок з масою порядку маси електрона пакет розпливається практично миттєво, тоді як насправді частинки є стабільними утвореннями.

Таким чином, уявлення частинки у вигляді хвильового пакету виявилось неспроможним. Проблема дуалізму властивостей частинок вимагала іншого підходу до свого рішення.

Повернемося до гіпотези де Бройля. З’ясуємо, у яких явищах можуть виявитися хвильові властивості частинок, якщо вони, ці властивості, справді існують. Ми знаємо, що незалежно від фізичної природи хвиль — це інтерференція та дифракція. Величиною, що безпосередньо спостерігається в них, є довжина хвилі. У всіх випадках дебройлівська довжина хвилі визначається формулою (3.1). Проведемо за її допомогою деякі оцінки.

Насамперед переконаємося, що гіпотеза де-Бройля не суперечить поняттям макроскопічної фізики. Візьмемо як макроскопічний об’єкт, наприклад, порошок, вважаючи, що її маса  $m = 1$  мг і швидкість  $v = 1$  мкм/с. Відповідна їй дебройлівська довжина хвилі

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mK}} = 7 \cdot 10^{-20} \text{ см.} \quad (1.65)$$

Тобто навіть у такого невеликого макроскопічного об’єкта як порошок дебройлівська довжина хвилі виявляється незмірно менше розмірів самого об’єкта. У таких умовах жодні хвильові властивості, звичайно, виявити себе не можуть.

Інша справа, наприклад, у електрона з кінетичною енергією  $K$  та імпульсом  $p = \sqrt{2mK}$ . Його дебройлівська довжина хвилі

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mK}} = \frac{1.22}{\sqrt{K}} \text{ нм.} \quad (1.66)$$

де  $K$  - кінетична енергія частинки в еВ. При  $K = 150$  еВ дебройлівська довжина хвилі електрона згідно (3.8) дорівнює  $\lambda \approx 0.1$  нм або  $\approx 1 \text{ \AA}$  (тобто 1 ангстрем). Такий самий порядок величини має постійна кристалічної решітки. Тому, аналогічно тому, як у разі

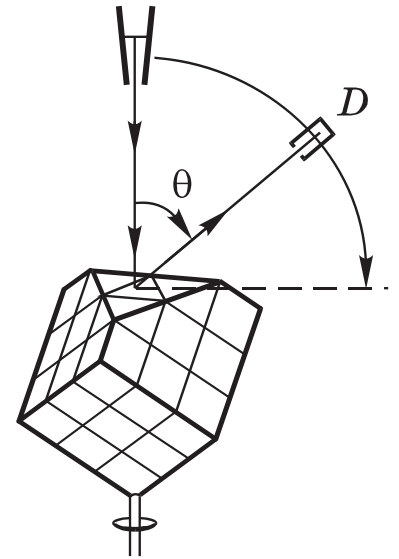


Рис. 1.22

рентгенівських променів, кристалічна решітка може бути відповідною структурою для отримання дифракції дебройлівських хвиль електронів. Проте гіпотеза де-Бройля здавалася настільки нереальною, що досить довго не піддавалася експериментальній перевірці.

## §5.2. Експериментальні підтвердження гіпотези де Бройля

**Досліди Девіссона та Джермера (1927).** Ідея дослідів полягала в наступному. Якщо пучок електронів має хвилясті властивості, то можна очікувати, навіть не знаючи механізму відображення цих хвиль, що їх відображення від кристала матиме такий же інтерференційний характер, як у рентгенівських променів.

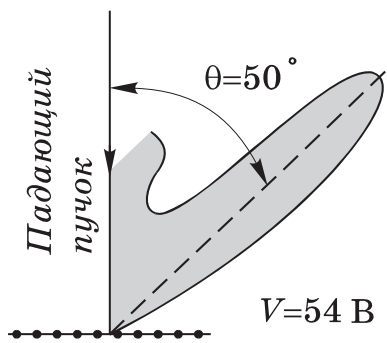


Рис. 1.23

В одній серії дослідів Девіссона та Джермера для виявлення дифракційних максимумів (якщо такі є) вимірювалися прискорююча напруга електронів і одночасно положення детектора  $D$  (лічильника відбитих електронів). В експерименті використовувався монокристал нікелю (кубічної системи), зішліфований так, як показано на рис. 3.1.

Якщо його повернути навколо вертикальної осі в положення, що відповідає малюнку, то в цьому положенні поверхня зішліфована покрита правильними рядами атомів, перпендикулярними до площини падіння (площини малюнка), відстань між якими  $d = 0.215$  нм.

Детектор переміщали у площині падіння, змінюючи кут  $\theta$ . При куті  $\theta = 50^\circ$  та прискорювальній напрузі  $V = 54$  В спостерігався особливо виразний максимум відбитих електронів, полярна діаграма якого показана на рис. 3.2.

Цей максимум можна витлумачити як інтерференційний максимум першого порядку від плоских дифракційних ґрат із зазначеним вище періодом відповідно до формули

$$d \sin \theta = \lambda, \quad (1.67)$$

що видно з рис. 3.3. На цьому рисунку кожна жирна точка є проекцією ланцюжка атомів, розташованих на прямій, перпендикулярній площині малюнка. Період  $d$  може бути виміряний незалежно, наприклад, по дифракції рентгенівських променів.

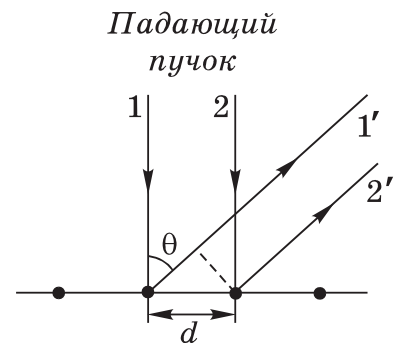


Рис. 1.24

Обчислена за формулою (3.8) дебройлівська довжина хвилі для  $V = 54$  дорівнює 0.167 нм. Відповідна довжина хвилі, знайдена з формули (3.9) дорівнює 0.165 нм. Збіг настільки хороший, що отриманий результат слід визнати переконливим підтвердженням гіпотези де Бройля.

Інша серія дослідів Девіссона та Джермера полягала у вимірі інтенсивності  $I$  відбитого електронного пучка при заданому куті падіння, але при різних значеннях прискорювальної напруги  $V$ .

Теоретично повинні з'явитися при цьому інтерференційні максимуми відбиття подібно до відбиття рентгенівських променів від кристала. Від різних кристалічних площин кристала в результаті дифракції падаючого випромінювання на атомах виходять хвилі, що ніби відчували дзеркальне відображення від цих площин. Дані хвилі при інтерференції посилюють одна одну, якщо виконується умова Брегга-Вульфа:

$$2d \sin \alpha = m\lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.68)$$

де  $d$  - міжплощинна відстань,  $\alpha$  - кут ковзання.

Нагадаємо виведення цієї формули. Із рис. 3.4 видно, що різниця ходу двох хвиль, 1 і 2, що відбилися дзеркально від сусідніх атомних шарів,  $ABC = 2d \sin \alpha$ . Отже, напрямки, у яких виникають інтерференційні максимуми, визначаються умовою (3.10).

Тепер підставимо у формулу (3.10) вираз (3.8) для дебройлівської довжини хвилі. Оскільки значення  $\alpha$  та  $d$  експериментатори залишали незмінними, то з формули (3.10) випливає, що

$$\sqrt{V_m} \propto m, \quad (1.69)$$

тобто значення  $\sqrt{V_m}$ , при яких утворюються максимуми відбиття, повинні бути пропорційні цілим числам  $m = 1, 2, 3, \dots$ , іншими словами, перебувати на однакових відстанях один від одного.

Це було перевірено у досліді, результати якого представлені на рис. 3.5, де  $V$  задано у вольтях. Видно, що максимуми інтенсивності  $I$  майже рівновіддалені один від одного (така сама картина виникає і при дифракції рентгенівських променів від кристалів).

Отримані Девіссоном і Джермером результати дуже переконливо підтверджують гіпотезу де Бройля. Зауважимо також, що теоретично, як ми бачили, аналіз дифракції дебройлівських хвиль повністю збігається з дифракцією рентгенівського випромінювання.

Отже, характер залежності (3.11) експериментально підтвердився, проте спостерігалася деяка розбіжність із прогнозами теорії. А саме, між положеннями експериментальних і теоретичних максимумів (останні показані стрілками на рис. 3.5) спостерігається систематична розбіжність, яка зменшується зі збільшенням прискорювальної напруги  $V$ . Ця розбіжність, як з'ясувалося надалі, обумовлена тим, що при виведенні формули Брегга-Вульфа не було враховано заломлення дебройлівських хвиль.

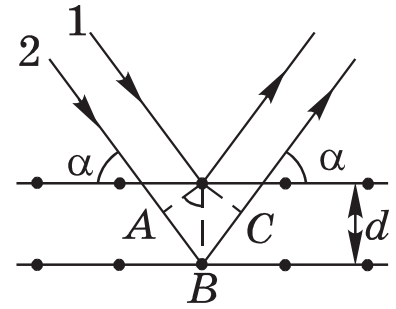


Рис. 1.25

**Про заломлення дебройлівських хвиль.** Показник заломлення  $n$  дебройлівських хвиль, як і електромагнітних, визначається формулою

$$n = v_v/v_c, \quad (1.70)$$

де  $v_v$  і  $v_c$  - фазові швидкості цих хвиль у вакуумі та середовищі (кристалі). Вище було зазначено, що фазова швидкість дебройльової хвилі - принципово неспостережувана величина. Тому формулу (3.12) слід перетворити так, щоб показник заломлення  $n$  можна було виразити відношення вимірюваних величин.

Це можна зробити в такий спосіб. За визначенням, фазова швидкість

$$v = \omega/k, \quad (1.71)$$

де  $k$  - хвильове число ( $2\pi/\lambda$ ). Вважаючи аналогічно фотонам, що частота  $\omega$  дебройлівських хвиль теж не змінюється при переході межі розділу середовищ (якщо таке припущення несправедливо, то досвід неминуче вкаже на це), представимо (3.12) з урахуванням (3.13) у вигляді

$$n = \frac{k_c}{k_v} = \frac{\lambda_v}{\lambda_c}. \quad (1.72)$$

Потрапляючи з вакууму в кристал (метал), електрони опиняються у потенційній ямі. Тут їх кінетична енергія  $K$  зростає на “глибину” потенційної ями (рис. 3.6).

З формули (3.8), де  $K = eV$ , бачимо, що  $\lambda \propto 1/\sqrt{V}$ . Тому вираз (3.14) можна переписати так:

$$n = \frac{\sqrt{V+V_0}}{\sqrt{V}} = \sqrt{1 + \frac{V_0}{V}}, \quad (1.73)$$

де  $V_0$  - внутрішній потенціал кристала. Видно, що чим більше  $V$  (відносно  $V_0$ ), тим ближче  $n$  до одиниці. Таким чином,

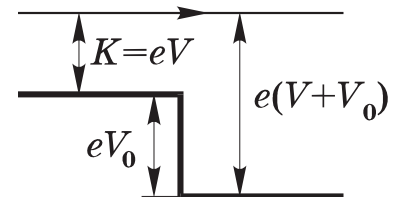


Рис. 1.27

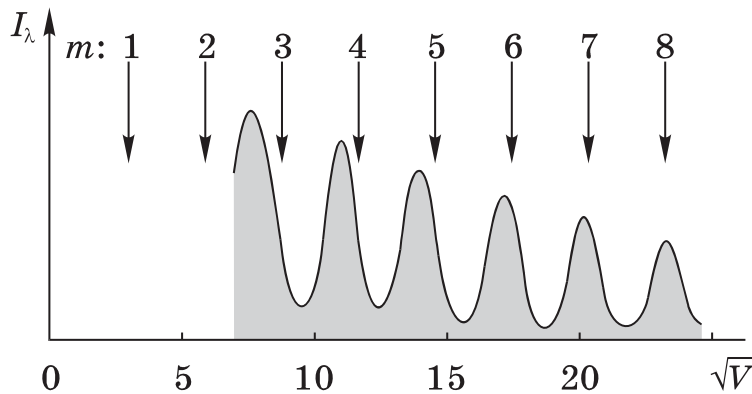


Рис. 1.26

$n$  проявляє себе особливо при малих  $V$ , і формула Брегга-Вульфа набуває вигляду

$$2d\sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha} = m\lambda. \quad (1.74)$$

Переконаємося, що формула Брегга-Вульфа (3.16) з урахуванням заломлення хвиль де-Бройля дійсно пояснює положення максимумів інтенсивності  $I(V)$  на рис. 3.5. Замінивши в (3.16)  $n$  і  $\lambda$  згідно з формулами (3.15) та (3.8) їх виразами через прискорювальну різницю потенціалів  $V$ , тобто

$$n^2 = 1 + V_0/V, \quad \lambda = 1.226/\sqrt{V}, \text{ нм}, \quad (1.75)$$

отримаємо:

$$\sqrt{\frac{V_0}{V} + \sin^2 \alpha} = \frac{m}{2d} \frac{1.226}{\sqrt{V}}. \quad (1.76)$$

Тепер врахуємо, що розподіл  $I(\sqrt{V})$  на рис. 3.5 отримано для нікелю для значень  $V_0 = 15$  В,  $d = 0.203$  нм і  $\alpha = 80^\circ$ . Тоді (3.18) після нескладних перетворень можна переписати так:

$$\sqrt{V} = \frac{\sqrt{9.1m^2 - V_0}}{\sin \alpha}. \quad (1.77)$$

Обчислимо за цією формулою значення  $\sqrt{V}$ , наприклад, для максимуму третього порядку ( $m = 3$ ), для якого розбіжність із формулою Брегга-Вульфа (3.10) виявилася найбільшою:

$$\sqrt{V} = \frac{\sqrt{9.1 \cdot 3^2 - 15}}{0.985} = 8.3B^{1/3}. \quad (1.78)$$

Збіг з дійсним положенням максимуму 3-го порядку не потребує коментарів.

Отже, досліди Девіссона і Джермера слід визнати блискучим підтвердженням гіпотези де-Бройля.

**Досліди Томсона та Тартаковського.** У цих дослідах пучок електронів пропускався через полікристалічну фольгу (за методом Дебая щодо дифракції рентгенівського випромінювання). Як і у випадку рентгенівського випромінювання, на фотопластинці, розташованій за фольгою, спостерігалася система дифракційних кілець. Подібність обох картин вражає. Підозра, що система цих кілець породжується не електронами, а вторинним рентгенівським випромінюванням, що виникає внаслідок падіння електронів на фольгу, легко розсіюється, якщо на шляху розсіяних електронів створити магнітне поле (піднести постійний магніт). Воно не впливає на рентгенівське випромінювання. Така перевірка показала, що інтерференційна картина відразу ж спотворювалася. Це однозначно свідчить, що маємо справу саме з електронами.

Г. Томсон здійснив досліди зі швидкими електронами (десятки кеВ), П.С. Тартаковський — із порівняно повільними електронами (до 1,7 кеВ).

**Досліди з нейтронами та молекулами.** Для успішного спостереження дифракції хвиль на кристалах необхідно, щоб довжина хвилі цих хвиль була порівнянна з відстанями між вузлами кристалічної решітки. Тому для спостереження дифракції важких частинок необхідно користуватися частинками з досить малими швидкостями. Відповідні досліди щодо дифракції нейтронів і молекул при відображенні від кристалів були зроблені і також повністю підтвердили гіпотезу де-Бройля у застосуванні та до важких частинок.

Завдяки цьому було експериментально доведено, що хвилюючі властивості є універсальною властивістю всіх частинок. Вони не обумовлені якимись особливостями внутрішньої будови тієї чи іншої частинки, а відображають їхній загальний закон руху.

**Досліди із одиночними електронами.** Описані вище досліди виконувалися з використанням пучків частинок. Тому виникає природне питання: хвильові властивості, що спостерігаються, виражають властивості пучка частинок або окремих частинок?

Щоб відповісти на це запитання, В. Фабрикант, Л. Біberman та Н. Сушкін здійснили у 1949 р. досліди, в яких застосовувалися такі слабкі пучки електронів, що кожен електрон проходив через кристал напевне поодиноці і кожен розсіяний електрон реєструвався фотопластинкою. При цьому виявилось, що окремі електрони попадали в різні точки фотопластинки абсолютно безладним на перший погляд чином (рис. 3.7, а). Тим часом при достаточо тривалій експозиції на фотопластинці виникала дифракційна картина (рис. 3.7, б), абсолютно ідентична картині дифракції від звичайного електронного пучка. Так було доведено, що хвильові властивості мають і окремі частинки.

Таким чином, ми маємо справу з мікрооб'єктами, які мають одночасно як корпускулярні, так і хвильові властивості. Це дозволяє нам у подальшому говорити про електрони, але висновки, до яких ми прийдемо, мають більш загальний зміст і однаково застосовні до будь-яких частинок.

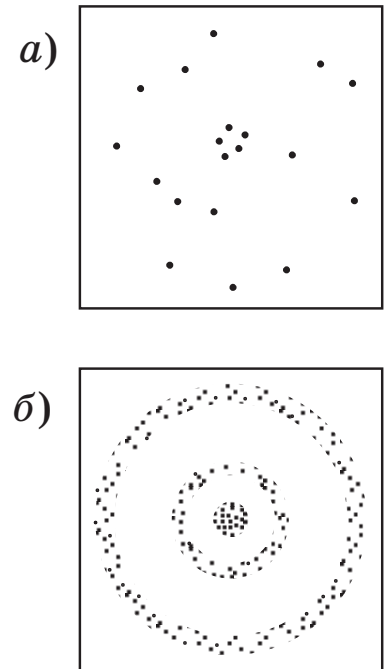


Рис. 1.28

### §5.3. Парадоксальна поведінка мікрочастинок

Розглянуті в попередньому параграфі експерименти вимагають констатувати, що перед нами один із найзагадковіших парадоксів: що означає твердження “електрон — це одночасно частинка і хвиля”?



Спробуємо розібратися в цьому питанні за допомогою уявного експерименту, аналогічного досвіду Юнга з вивчення інтерференції світла (фотонів) від двох щілин. Після проходження пучка електронів через дві щілини на екрані утворюється система максимумів і мінімумів, становище яких можна розрахувати за формулами хвильової оптики, якщо кожному електрону зіставити дебройлівську хвилю.

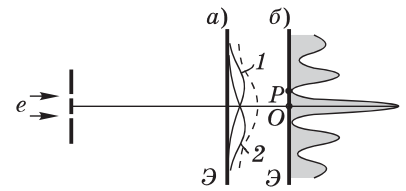


Рис. 1.29

У явищі інтерференції від двох щілин таїться сама суть квантової теорії, тому приділимо цьому питанню особливу увагу.

Якщо ми маємо справу з фотонами, то парадокс (частинка - хвиля) можна усунути, припустивши, що фотон через свою специфічність розщеплюється на дві частини (на щілинах), які потім інтерферують.

А електрони? Адже вони ніколи не розщеплюються — це встановлено достовірно. Електрон може пройти через щілину 1 або через щілину 2. Отже, розподіл їх на екрані має бути сумою розподілів 1 і 2 (рис. 3.8, а) — він показаний пунктирною кривою.

Хоча логіка в цих міркуваннях бездоганна, такий розподіл не здійснюється. Натомість ми спостерігаємо зовсім інший розподіл (рис. 3.8, б).

Чи не є це катастрофою чистої логіки і здорового глузду? Адже все виглядає так, якби  $100 + 100 = 0$  (у точці  $P$ ). Справді, коли відкрито або щілину 1 або щілину 2, то в точку  $P$  приходить, скажімо, по 100 електронів на секунду, а якщо відкриті обидві щілини, то жодного!

Більше того, якщо спочатку відкрити щілину 1, а потім поступово відкривати щілину 2, збільшуючи її ширину, то за здоровим глуздом кількість електронів, що приходять у точку  $P$  щомиті, повинна зростати від 100 до 200. Насправді ж вона зменшується від 100 до нуля.

Якщо подібну процедуру повторити, реєструючи частки, наприклад, у точці (див. рис. 3.8, б), виникає не менш парадоксальний результат. У міру відкривання щілини 2 (при відкритій щілині 1) число частинок у точці зростає не до 200 в секунду, як слід очікувати, а до 400!

Як відкривання щілини 2 може вплинути на електрони, які, начебто, проходять через щілину 1? Тобто, кожен електрон, проходячи через якусь щілину, нібито “відчуває” і сусідню щілину, коригуючи свою поведінку. Або, подібно до хвилі, проходить відразу через обидві щілини (!?). Адже інакше інтерференційна картина не може виникнути. Спроба все ж таки визначити, через яку щілину проходить той чи інший електрон, призводить до руйнування інтерференційної картини, але це вже зовсім інше питання.

Який висновок? Єдиний спосіб “пояснення” цих парадоксальних результатів полягає у створенні математичного формалізму, сумісного з отриманими результатами, що завжди

правильно передбачає явища, що спостерігаються. Причому, зрозуміло, цей формалізм має бути внутрішньо несуперечливим.

І такий формалізм було створено. Він ставить у відповідність кожній частинці деяку комплексну хвильову функцію  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Формально вона має властивості класичних хвиль, тому її часто називають хвильовою функцією. Але більш докладно про цю функцію, її фізичний сенс і рівняння, яке керує її поведінкою в просторі і часі, йтиметься в наступному розділі.

Повертаючись до поведінки електронів при проходженні через дві щілини, ми повинні визнати: той факт, що в принципі не можна відповісти на запитання, через яку щілину проходить електрон (не руйнуючи інтерференційної картини), несумісний з уявленням про траєкторію. Таким чином, електронам, взагалі кажучи, не можна приписати траєкторії.

Однак за певних умов, а саме, коли дебройлівська довжина хвилі мікрочастинки стає дуже малою і може виявитися набагато меншою, наприклад, відстані між щілинами або атомних розмірів, поняття траєкторії знову набуває сенсу. Розглянемо це питання докладніше і сформулюємо коректніше умови, за яких можна користуватися класичною теорією.

**Критерій класичного опису.** Подібно до тієї ролі, яку відіграє швидкість світла при вирішенні питання про застосовність ньютонівської (нерелятивістської) механіки, існує критерій, який показує, у яких випадках можна обмежитися класичними уявленнями. Цей критерій пов'язаний із постійною Планка  $\hbar$ .

Фізична розмірність  $\hbar$  дорівнює (енергія)  $\times$  (час) або (імпульс)  $\times$  (довжина) або (момент імпульсу). Величину з такою розмірністю називають дією. Постійна Планка є квантом дії.

Критерій полягає у наступному. Якщо в цій фізичній системі значення певної характерної величини  $H$  з розмірністю дії за порядком величини близьке до  $\hbar$ , то поведінка цієї системи може бути описана лише в рамках квантової теорії. Якщо значення  $H$  дуже велике порівняно з  $\hbar$ , то поведінку системи з високою точністю описують закони класичної фізики.

Зазначимо, однак, що цей критерій має наближений характер. Він показує лише, коли слід виявляти обережність. Малість дії  $H$  не завжди свідчить про повну незастосовність класичного підходу. У багатьох випадках вона може дати деяке якісне уявлення щодо поведінки системи, яку можна уточнити за допомогою квантового підходу.

Величини макросвіту, що мають розмірність дії, на багато порядків перевищують квант дії  $\hbar$ . Ось кілька прикладів.

**Приклад 1.** Маленький маятник. Нехай середня енергія його коливань  $E \approx 1$  ерг, період коливань  $T \approx 1$  с. Величина з розмірністю дії — це  $E \cdot T$ . Відношення  $ET/\hbar \approx 10^{26}$ .

**Приклад 2.** Тіло, що обертається, з моментом інерції  $I = 1 \text{ г} \cdot \text{см}^2$  і кутовою швидкістю  $\omega = 1 \text{ рад/с}$ . Відношення моменту імпульсу до кванту дії  $I\omega/\hbar \approx 10^{26}$ .

**Приклад 3.** Невеликий гармонійний осцилятор. Нехай його маса  $m = 1 \text{ г}$ , максимальна швидкість  $v = 1 \text{ см/с}$  та максимальна амплітуда  $a = 1 \text{ см}$ . Тоді його максимальний імпульс  $mv = 1 \text{ г} \cdot \text{см/с}$ . Величина  $a \cdot mv$  має розмірність дії, і відношення  $amv/\hbar \approx 10^{26}$ .

Очевидно, що у всіх трьох випадках дія  $H \gg \hbar$ , а це означає, що опис руху таких систем можна впевнено проводити в рамках класичної фізики.

Зовсім інакша справа, коли дія  $H$  стає порівняною з  $\hbar$ . Тут ми вступаємо в область, де діють зовсім інші закони — закони квантової фізики. З цими законами нам і належить познайомитися.

## §5.4. Принцип невизначеності

У класичній фізиці вичерпний опис стану частинки визначається динамічними параметрами, такими як координати, імпульс, момент імпульсу, енергія та ін. Проте реальна поведінка мікрочастинок показує, що існує принципова межа точності, з якою подібні змінні можуть бути зазначені та виміряні.

**Співвідношення невизначеності.** Глибокий аналіз причин існування цієї межі, яку називають принципом невизначеності, провів В. Гейзенберг (1927). Кількісні співвідношення, що виражають цей принцип у конкретних випадках, називають співвідношенням невизначеності.

Найважливішими є два співвідношення невизначеностей.

Перше обмежує точності одночасного виміру координат і відповідних проекцій імпульсу частинки. Для проекції, наприклад, на вісь  $X$  вона виглядає так:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar. \quad (1.79)$$

Друге співвідношення встановлює невизначеність зміни енергії,  $\Delta E$ , за даний проміжок часу  $\Delta t$ :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (1.80)$$

Зауважимо, що у точному співвідношенні невизначеностей під  $\Delta x$  і  $\Delta p_x$  повинні розумітися середньоквадратичні відхилення від середніх значень, а справа не  $h$  і не  $\hbar$ , а  $\hbar/2$ . Ми не будемо користуватися точним співвідношенням, тому що у всіх принципових питаннях суттєво знати лише порядок величини  $\Delta x \cdot \Delta p_x$ , а не її точне значення.

Пояснимо зміст цих двох співвідношень. Перше з них стверджує, що якщо положення частинки, наприклад, по осі  $X$ , відоме з невизначеністю  $\Delta x$ , то в той же момент проекцію імпульсу частинки на цю вісь можна виміряти тільки з невизначеністю не меншою ніж  $\Delta p_x \approx \hbar/\Delta x$ . Зауважимо, що ці обмеження не стосуються одночасного виміру координати частинки по одній осі та проекції імпульсу — по іншій: величини  $x$  і  $p_y$ ,  $y$  та  $p_z$  тощо можуть мати одночасно точні значення.

Відповідно до другого співвідношення (3.21) для вимірювання енергії з похибкою  $\Delta E$  потрібен час, не менший, ніж  $\Delta t \approx \hbar/\Delta E$ . Прикладом може бути “розмиття” енергетичних рівнів водневих систем (крім основного стану). Це пов’язано з тим, що час життя у всіх збуджених станах цих систем  $10^{-8}$  с. Розмиття ж рівнів призводить до розширення спектральних ліній (природне розширення), яке справді спостерігається. Сказане стосується і будь-якої нестабільної системи. Якщо час її життя до розпаду порядку  $\tau$ , то через кінцевість цього часу енергія системи має невизначеність, не меншу, ніж  $\Delta E \approx \hbar/\tau$ .

Надалі буде показано, що в багатьох випадках вміле застосування співвідношень невизначеностей дозволяє вгадати (або передбачати) основні риси явищ.

**Про співвідношення  $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$ .** Обговоримо докладніше зміст та можливості цього співвідношення. Насамперед звернемо увагу на те, що воно визначає принципову межу невизначеностей  $\Delta x$  та  $\Delta p_x$ , з якими стан частинки можна характеризувати класично, тобто координатою  $x$  та проекцією імпульсу  $p_x$ . Чим точніше  $x$ , тим з меншою точністю можна встановити  $p_x$ , і навпаки.

Підкреслимо, що справжній сенс співвідношення (3.20) відображає той факт, що в природі об’єктивно не існує станів частинки з певними значеннями обох змінних,  $x$  і  $p_x$ . Одночас ми вимушені, оскільки виміри проводяться за допомогою макроскопічних приладів, приписувати частинкам не властиві їм класичні змінні. Недоліки такого підходу і висловлюють співвідношення невизначеностей.

Після того, як з’ясувалась необхідність описувати поведінку частинок хвильовими функціями, співвідношення невизначеностей виникають природним чином як математичний наслідок теорії.

Вважаючи співвідношення невизначеностей (3.20) універсальним, оцінимо, як воно позначилося на русі макроскопічного тіла. Візьмемо дуже маленьку кульку маси  $m = 1$  мг. Визначимо, наприклад, за допомогою мікроскопа його положення з похибкою  $\Delta x \approx 10^{-5}$  см (вона обумовлена роздільною здатністю мікроскопа). Тоді невизначеність швидкості кульки  $\Delta v = \Delta p/m \approx (\hbar/\Delta x)/m \sim 10^{-19}$  см/с. Така величина недоступна жодному виміру, а тому й відступ від класичного опису зовсім несуттєвий. Іншими словами, навіть для такої маленької (але макроскопічної) кульки поняття траєкторії можна застосувати з високим ступенем точності.

Інакше поводить електрон в атомі. Груба оцінка показує, що невизначеність швид-

кості електрона, що рухається боровською орбітою атома водню, можна порівняти з самою швидкістю:  $\Delta v \approx v$ . У такій ситуації уявлення про рух електрона за класичною орбітою втрачає всякий сенс. І взагалі, при русі мікрочастинок у дуже малих областях простору поняття траєкторії виявляється неспроможним.

Разом з тим, за певних умов рух навіть мікрочастинок може розглядатися класично, тобто як рух траєкторією. Так відбувається, наприклад, під час руху заряджених частинок в електромагнітних полях (в електронно-променевих трубках, прискорювачах та ін.). Ці рухи можна розглядати класично, оскільки для них обмеження, зумовлені співвідношенням невизначеностей, зневажливо малі порівняно з самими величинами (координатами та імпульсом).

**Дослід із щілиною.** Співвідношення невизначеностей (3.20) виявляє себе за будь-якої спроби точного вимірювання положення або імпульсу мікрочастинки. І щоразу ми приходимо до “невтішного” результату: уточнення положення частинки призводить до збільшення невизначеності імпульсу, і навпаки. Як ілюстрацію такої ситуації розглянемо наступний приклад.

Спробуємо визначити координату  $x$  вільної частини з імпульсом  $p$ , поставивши на її шляху щілину шириною  $b$  (рис. 3.9). До проходження частки через щілину її проекція імпульсу  $p_x$  має точне значення:  $p_x = 0$ . Це означає, що  $\Delta p_x = 0$ , але координата  $x$  частинки є абсолютно невизначеною.

Якщо частинка пройде крізь щілину, то у площині щілини координата  $x$  буде зареєстрована з невизначеністю  $\Delta x \approx b$ . При цьому внаслідок дифракції з найбільшою ймовірністю частинка рухатиметься в межах кута  $2\theta$ , де  $\theta$  — кут, що відповідає першому дифракційному мінімуму. Він визначається умовою, за якої різниця ходу хвиль від обох країв щілини дорівнюватиме  $\lambda$  (це доводиться в хвильовій оптиці):

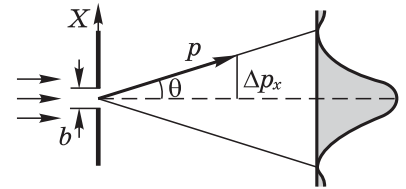


Рис. 1.30

$$b \sin \theta = \lambda. \quad (1.81)$$

У результаті дифракції виникає невизначеність значення  $p_x$  - проекції імпульсу, невизначеність якого дорівнює

$$\Delta p_x \approx p \sin \theta. \quad (1.82)$$

Враховуючи, що  $b \approx \Delta x$  та  $p = 2\pi\hbar/\lambda$ , отримаємо з двох попередніх виразів:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx p\lambda = 2\pi\hbar, \quad (1.83)$$

що узгоджується по порядку величини з (3.20).

Таким чином, спроба визначити координату  $x$  частинки, дійсно, призвела до появи невизначеності  $\Delta p_x$  у імпульса частинки.

Аналіз багатьох ситуацій, пов'язаних з вимірами, показує, що виміри в квантовій області принципово відрізняються від класичних вимірів. На відміну від останніх, у квантовій фізиці існує природна межа точності вимірів. Вона закладена у самій природі квантових об'єктів і не може бути подолана жодним удосконаленням приладів та методів вимірів. Співвідношення (3.20) і встановлює одну з таких меж. Взаємодію між мікрочастинкою та макроскопічним вимірювальним приладом не можна зробити як завгодно малою. Вимірювання, наприклад, координати частинки неминуче призводить до принципово непереборного та неконтрольованого спотворення стану мікрочастинки, а значить і до невизначеності у значенні імпульсу.

**Деякі висновки.** Співвідношення невизначеностей (3.20) є одним із фундаментальних положень квантової теорії. Одного цього співвідношення достатньо, щоб отримати ряд важливих результатів, зокрема:

1. Неможливий стан, у якому частка перебувала б у стані спокою;
2. При розгляді руху квантового об'єкта необхідно у багатьох випадках відмовитись від самого поняття класичної траєкторії;
3. Часто втрачає сенс поділ повної енергії  $E$  частинки (як квантового об'єкта) на потенційну  $U$  і кінетичну  $K$ . Насправді, перша, тобто  $U$ , залежить від координат, а друга - від імпульсу, а ці динамічні змінні не можуть мати певне значення одночасно.

**Розмір атома водню.** Перш ніж розглянути важливий приклад, що стосується атома водню, зупинимося на питанні, яке часто викликає подив. Нехай частинка “замкнена” в одновимірній ділянці розміром  $l$ . При знаходженні можливого значення мінімальної енергії  $E_{\min}$  частинки ми зазвичай вважаємо, що імпульс частинки по порядку величини дорівнює його невизначеності, тобто  $p \approx \Delta p$ . На якій підставі?

Щоб зрозуміти, чому це так, уявімо, що частинка в цій області має енергію  $E > E_{\min}$ . Тоді її імпульс може бути представлений як  $p = \langle p \rangle + \Delta p$ . Тепер почнемо подумки зменшувати енергію  $E$ , а значить і імпульс  $\langle p \rangle$ . При цьому  $\Delta p$  не змінюється, оскільки  $\Delta p \approx \hbar/l$  відповідно до співвідношення (3.20). Коли  $E$  стане рівною  $E_{\min}$ , величина  $\langle p \rangle$  перетвориться на нуль і залишиться тільки  $\Delta p$ . Цю величину і беруть за  $p$ .

Тепер перейдемо до атома водню. Оцінимо його розмір та спробуємо зрозуміти, чому електрон не падає на ядро (як це можна пояснити за допомогою співвідношення невизначеностей).

Точне становище електрона у цьому атомі заборонено принципом невизначеності: був би нескінченно великий розкид у його імпульсі. Тому для оцінки найменшої можливої енергії  $E_{\min}$  електрона в кулонівському полі ядра можна покласти розкид відстаней електрона від ядра  $\Delta r \approx r$  та  $\Delta p \approx p$ . Тоді згідно з (3.20)  $p \approx \hbar/r$ , і енергія  $E$  може бути представлена

як

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \approx \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (1.84)$$

Значення  $r$ , при якому  $E = E_{\min}$  можна знайти, прирівнявши похідну  $dE/dr$  до нуля:

$$-\frac{\hbar^2}{mr^3} + \frac{e^2}{r^2} = 0. \quad (1.85)$$

Звідси слідує що

$$r = \hbar^2/me^2. \quad (1.86)$$

Отриманий результат повністю збігається з борівським радіусом (2.23).

Підставивши (3.23) у (3.22), ми знайдемо енергію  $E_{\min}$ :

$$E_{\min} = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -13.6 \text{ eV}, \quad (1.87)$$

що також збігається з енергією основного стану атома водню (2.25).

Зрозуміло, збіг наших грубих оцінок з точними значеннями  $r$  та  $E$  слід вважати випадковим. Важливо лише те, що отримано правильний порядок цих величин і що, ґрунтуючись на хвильових уявленнях, чи принципі невизначеності, можна зрозуміти, чому електрон в атомі не падає на ядро. Розмір атома є результатом компромісу двох доданків енергії (3.22), що мають протилежні знаки. Якщо збільшити негативний доданок (потенційну енергію), зменшивши  $r$ , збільшиться кінетична енергія, і навпаки.

Таким чином, співвідношення невизначеностей проявляє себе в атомі подібно до сил відштовхування на малих відстанях.

## Задачі до теми 2

### Формула Резерфорда

**Задача 2.1.** Альфа-частинка з кінетичною енергією 0.27 MeV розсіялась золотою фольгою на кут  $60^\circ$ . Знайти відповідне значення прицільного параметра.

**Задача 2.2.** Вузький пучок альфа-частинок з кінетичною енергією  $T = 600 \text{ keV}$  падає нормально на золоту фольгу, що містить  $n = 1.1 \cdot 10^{19}$  ядер/ $\text{cm}^2$ . Знайти відносну частку альфа-частинок, що розсіюються під кутами  $\theta < \theta_0 = 20^\circ$ .

### Спектральні закономірності

**Задача 2.3.** Які лінії містить спектр поглинання атомарного водню в діапазоні довжин хвиль від 94.5 нм до 130.0 нм?

**Задача 2.4.** Обчислити для атомарного водню: (а) довжини перших трьох ліній серії Бальмера; (б) мінімальну роздільну здатність  $\lambda/\delta\lambda$  спектрального пристрою, при якій можливо розрізнити перші 20 ліній серії Бальмера.

### Модель атома Бора

**Задача 2.5.** Частинка з масою  $m$  рухається по круговій орбіті в центральнo-симетричному потенціальному полі  $U(r) = kr^2/2$ . Знайти за допомогою боровського квантування можливі радіуси орбіт та рівні енергії даної частинки.

**Задача 2.6.** Знайти енергію зв'язку електрона в основному стані водородоподібних іонів, у спектрі яких довжина хвилі третьої лінії серії Бальмера дорівнює 108.5 нм.

**Задача 2.7.** Обчислити для атома водню: (а) радіус першої боровської орбіти та швидкість електрона на ній; (б) кінетичну енергію та енергію зв'язку електрона в основному стані; (с) потенціал іонізації, перший потенціал збудження і довжину хвилі резонансної лінії ( $n' = 2 \rightarrow n = 1$ ).

**Задача 2.8.** Обчислити для іона  $He^+$ : (а) радіус першої боровської орбіти та швидкість електрона на ній; (б) кінетичну енергію та енергію зв'язку електрона в основному стані; (с) потенціал іонізації, перший потенціал збудження і довжину хвилі резонансної лінії ( $n' = 2 \rightarrow n = 1$ ).

*Хвильові властивості частинок*

**Задача 2.9.** Обчислити дебройлівські довжини хвиль електрона, протона і атома урана, що мають однакову кінетичну енергію 100 еВ.

**Задача 2.10.** Отримати вираз для дебройлівської довжини хвилі  $\lambda$  релятивістської частинки, що рухається з кінетичною енергією  $T$ . При яких значеннях  $T$  помилка у обчисленні  $\lambda$  за нерелятивістською формулою не перевищує 1% для електрона і протона?

**Задача 2.11.** Нейтрон з кінетичною енергією  $T = 25$  еВ налітає на дейтрон (ядро дейтерія - важкого водню), що покоїться. Знайти дебройлівські довжини хвиль обох частинок в системі їх центра інерції.

**Задача 2.12.** Знайти дебройлівську довжину хвилі релятивістських електронів, що підлітають до антикатода рентгенівської трубки, якщо довжина хвилі короткохвильової границі рентгенівського спектру  $\lambda_0 = 10.0$  пм?

**Задача 2.13.** Частинка з масою  $m$  знаходиться в одновимірній прямокутній потенційній ямі з нескінчено високими стінками. Ширина ями дорівнює  $l$ . Знайти можливі значення енергії частинки, маючи на увазі, що реалізуються лише такі режими її руху, при яких в границях потенційної ями вміщується лише ціле число дебройлівських напівхвиль.

*Принцип невизначеності*

**Задача 2.14.** Частинка з масою  $m$  рухається в одновимірному потенціальному полі  $U = kx^2/2$  (гармонічний осцилятор). Оцінити за допомогою відношення невизначеності мінімально можливу енергію частинки в такому полі.

**Задача 2.15.** Оцінити за допомогою принципу невизначеності мінімальну кінетичну енергію електрона, що локалізований в області з розміром  $l = 0.20$  нм.

**Задача 2.16.** Пучок електронів, прискорених різницею потенціалів  $U_i = 15$ , падає на поверхню метала, внутрішній потенціал якого дорівнює  $V$ . Знайти: показник заломлення



метала для електронів з  $U = 150$  еВ; відношення  $U/U_i$ , за якого показник заломлення метала відрізняється від одиниці не більше ніж на  $\eta = 1.0\%$ .

# Тема 3. Елементи квантової механіки

## Лекція 6. Рівняння Шредінгера і квантування

### §6.1. Стан частки у квантовій теорії.

Розгляд питання про математичний формалізм, адекватну парадоксальну поведінку мікрочастинок, ми почнемо з з'ясування принципів, на яких будується фундаментальна фізична теорія. Простежимо за змістом цих принципів у класичній та квантовій теорії на найпростішому прикладі руху нерелятивістської частки у стаціонарному силовому полі.

Для цього мають бути визначені:

- 1) величини, що задають стан частинки;
- 2) рівняння руху, що визначає зміну стану частинки у часі;
- 3) фізичні величини, доступні виміру, і спосіб отримання їх значень у цьому стані (це необхідно для порівняння висновків теорії з експериментом).

Будемо припускати, що читачеві досить добре відомо стно, як це робиться в класичній теорії. Тому звернемося одразу до вирішення цих питань у квантовій теорії.

Для мікрочастинок через співвідношення невизначеностей класичне визначення стану частки (координати та імпульс), взагалі кажучи, втрачає сенс. Це стосується і поняття сили, яка за визначенням є функцією класичного стану. Відповідно до корпускулярно-хвильового дуалізму в квантовій теорії стан частинки задається пси-функцією  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , яка є комплексною величиною і формально має хвильові властивості.

Розуміння фізичного сенсу пси-функції прийшло по тому, як з'ясувалося, що хвильові властивості характерні для окремих частинок. Цей факт можна витлумачити за ідеєю Борна (1926) так. Рух будь-якої мікрочастинки окремо підкоряється імовірнісним законам. Розподіл ймовірності, що характеризує цей рух, проявляється в результаті реєстрації досить великої кількості частинок. Цей розподіл виявляється таким самим, як розподіл інтенсивності хвилі: там, де інтенсивність хвилі більша, реєструється і більша кількість частинок.

У квантовій теорії постановка питання полягає в неточному передбаченні подій, а у визначенні ймовірностей цих подій. За значеннями ймовірностей згідно з певними правилами (див. нижче) можна знайти середні випадкові значення фізичних величин, які

доступні експерименту. Пси-функція  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  і є тією величиною, яка дозволяє знаходити всі ймовірності.

Наприклад, ймовірність знаходження частки в об'ємі  $dV$ , що цікавить нас, в момент  $t$  визначається як

$$dP = |\Psi|^2 dV = \Psi \Psi^* dV, \quad (1.88)$$

де  $\Psi^*$  - комплексно-сполучена функція. Звідси густина ймовірності, тобто ймовірність знаходження частки в одиниці об'єму,

$$P = |\Psi|^2 = \Psi \Psi^*. \quad (1.89)$$

Ця величина є експериментально спостереженою, тоді як сама пси-функція, будучи комплексною, не доступна спостереженню. Нагадаємо, що в класичній фізиці величини, що характеризують стан частинки, є принципово спостережуваними. Пси-функція, взагалі кажучи, визначається з точністю до постійного постійного множника. Це не впливає на стан частки, який вона описує. Проте пси-функцію вибирають так, щоб вона задовольняла умові нормування:

$$\int |\Psi|^2 dV = \int \Psi \Psi^* dV = 1, \quad (1.90)$$

де інтеграл береться по всьому простору або по тій ділянці, в якій  $\Psi$  відмінна від нуля. Умова нормування (4.3) означає, що у всій ділянці, де  $\Psi \neq 0$ , частинка знаходиться з достовірністю. Пси-функцію, яка задовольняє умові (4.3), називають нормованою.

Задовільнити умові (4.3) може бути неможливо, наприклад, якщо  $\Psi$ -функція є плоскою хвилею де-Бройля, коли ймовірність виявлення частинки однакова у всіх точках простору. Такі випадки слід розглядати як ідеалізацію реальної ситуації, де частинка знаходиться у великій, але обмеженій області простору, і тоді труднощі усуваються.

**Принцип суперпозиції.** Отже, безпосередній фізичний зміст має сама  $\Psi$ -функція, а квадрат її модуля  $|\Psi|^2$  чи  $\Psi \Psi^*$ . І тим не менше у квантовій теорії оперують з  $\Psi$ -функцією, а не з величиною, що експериментально спостерігається  $|\Psi|^2$ . Це необхідно для тлумачення хвильових властивостей мікрочастинок – інтерференції та дифракції. Ситуація тут абсолютно ідентична тій, яку ми маємо у хвильовій теорії. У хвильовій теорії приймається принцип суперпозиції самих хвильових полів, а не їх інтенсивностей. Саме так вводяться в теорію явища інтерференції та дифракції.

Подібним чином у квантовій теорії сприймається як один з основних постулатів принцип суперпозиції  $\Psi$ -функцій. Якщо деяка система має можливі стани  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$ , то для неї існує також стан

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2, \quad (1.91)$$

де  $c_1$  і  $c_2$  - деякі постійні коефіцієнти. Знайшовши таким чином  $\Psi$ , можна далі визначити і густину ймовірності  $\Psi \Psi^*$  перебування системи у цьому стані.

Підтвердженням принципу суперпозиції (4.4) є згода з експериментом наслідків, що з нього випливають.

## §6.2. Рівняння Шредінгера.

Пошук рівняння, що управляє змінами стану системи, тобто її  $\Psi$ -функції, успішно було завершено Е. Шредінгером (1926). Це основне рівняння нерелятивістської квантової теорії - рівняння Шредінгера. Це рівняння було саме знайдено, і воно є новим фундаментальним законом, який неможливо вивести з колишніх уявлень і теорій. Справедливість цього рівняння доказана тим, що всі наслідки, що випливають з нього, підтверджені експериментом.

Сформулювавши це рівняння, Шредінгер відразу ж застосував його до атома водню і отримав для рівнів енергії спектр, який точно співпадає зі спектром з теорією Бора і, відповідно, з результатами спостережень.

Рівняння Шредінгера грає у квантової теорії таку ж роль, як основне рівняння динаміки (2-й закон Ньютона) у нерелятивістській механіці.

Рівняння Шредінгера має такий вигляд: (4.5)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi, \quad (1.92)$$

де  $i$  — уявна одиниця ( $\sqrt{-1}$ ),  $m$  — маса частинки,  $\nabla^2$  — оператор Лапласа,  $U$  — потенційна енергія (ми обмежимося розглядом потенційних силових полів, для яких функція  $U(r)$  не залежить від часу).

Звернімо увагу на наступну особливість рівняння (4.5). У той же час, згідно інтерпретації  $\Psi$ -функції, частинка, як кажуть, “розмазана” у просторі, потенційна енергія  $U$  розглядається в (4.5) як функція локалізованої точкової частинки в силовому полі.

**Стаціонарні стани.** Особливу роль квантової теорії грають стаціонарні стани — стани, у яких всі фізичні величини, що спостерігаються, не змінюються з плином часу. Сама  $\Psi$ -функція, як уже говорилося, принципово не спостерігається. У стаціонарних станах вона має вигляд

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-i\omega t}, \quad \omega = E/\hbar, \quad (1.93)$$

де функція  $\psi(\mathbf{r})$  не залежить від часу, а вираз для частоти  $\omega$  написано згідно (3.2).

При такому вигляді  $\Psi$ -функції щільність ймовірності  $P$  залишається постійною:

$$P = \Psi\Psi^* = \psi(\mathbf{r}) \cdot \psi^*(\mathbf{r}), \quad (1.94)$$

тобто дійсно, щільність ймовірності  $P$  від часу не залежить.

Для знаходження функції  $\psi(\mathbf{r})$  у стаціонарних станах підставимо вираз (4.6) у рівняння (4.5), і ми отримаємо

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi. \quad (1.95)$$

Це рівняння називають рівнянням Шредінгера для стаціонарних станів. На відміну від нього (4.5) називають часовим або загальним рівнянням Шредінгера.

В подальшому ми матимемо справу з лише порівнянням (4.8) і будемо записувати його (як це зазвичай прийнято) у вигляді

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0. \quad (1.96)$$

Ще раз нагадаємо, що потенційна енергія — функція  $U(\mathbf{r})$  — тут визначається класично, ніби ніякими хвильовими властивостями частинка не володіє.

**Квантування.** На відміну від початкової теорії Бору, де квантування вводилося штучно, в теорії Шредінгера воно виникає автоматично. Достатньо лише врахувати, що фізичний зміст мають лише ті рішення рівняння (4.9), які задовольняють природним або стандартним умовам. Ці умови полягають у тому, що  $\psi$ -функція  $\psi(\mathbf{r})$  має бути кінцевою, однозначною, безперервною та гладкою (тобто без зламів) у всьому просторі, навіть у тих точках (лініях, поверхнях), де потенційна енергія  $U(r)$  зазнає розриву. Ці умови не становлять чогось особливого. Це звичайні вимоги, що накладаються на розв'язання диференційного рівняння.

Рішення, що задовольняють цим умовам, як виявляється, існують лише при деяких значеннях енергії  $E$ . Їх називають власними значеннями, а функції  $\psi(\mathbf{r})$ , які є рішеннями рівняння (4.9) при цих значеннях енергії, — власними функціями, що належать власним значенням  $E$ . У цьому полягає природний і загальний принцип квантування.

Власні значення енергії  $E$  і приймаються за можливі значення енергії у відповідних стаціонарних станах. Ці значення енергії  $E$  можуть бути дискретними (квантованими) або безперервними, утворюючи дискретний або безперервний енергетичний спектр.

Загалом випадку залежності потенційної енергії  $U(\mathbf{r})$  від координат, рішення рівняння Шредінгера являє собою дуже громіздке завдання. Але якщо ми все ж таки знайшли це рішення  $\psi(\mathbf{r})$ , то в принципі ми можемо знайти не тільки розподіл ймовірності місцезнаходження частки, але також ймовірності власних значень різних фізичних величин (наприклад, енергії, імпульсу, моменту імпульсу). Треба тільки знати спосіб, як отримати значення цих величин з функції  $\psi(\mathbf{r})$ . Але про це надалі.

Зауважимо, що при більш строгому розгляді стаціонарних станів з'ясовується, що вони не зовсім стаціонарні. Разом з тим рішення рівняння Шредінгера призводять до наявності строго стаціонарних станів, у протиріччі з відомими експериментальними фактами.

Тут виявляється очевидна обмеженість рівнянь Шредінгера: вони не описують радіаційних переходів. Проте, передбачувані рівнянням Шредінгера стаціонарні стани з хорошою точністю відповідають майже стаціонарним станам. Про це свідчить досвід.

Тепер перейдемо до розгляду кількох найпростіших випадків, на яких проілюструємо, що квантування — це справді природний наслідок наведених вище умов, що накладаються на рішення рівняння Шредінгера. При цьому жодних додаткових припущень робити не потрібно.

### §6.3. Частинка у прямокутній ямі.

Розглянемо поведінку частки в одновимірній прямокутній потенційній ямі  $U(x)$ , що має дві різні конфігурації — два випадки. Передбачається, що частка може рухатися лише вздовж осі  $X$ .

**Випадок 1.** Це найпростіший випадок: ширина ями дорівнює  $l$ , стінки ями нескінченно високі (рис. 4.1, а). Потенційна енергія в цьому випадку має такі значення: вона дорівнює нулю в інтервалі  $(0, l)$  і перетворюється на нескінченність при  $x = 0$  і  $x = l$ .

Виходимо з рівняння Шредінгера (4.9). Для одновимірного випадку в межах ями (де  $U = 0$ ) це рівняння спрощується:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k^2 \psi = 0, \quad (1.97)$$

де введено позначення

$$k^2 = 2mE/\hbar^2. \quad (1.98)$$

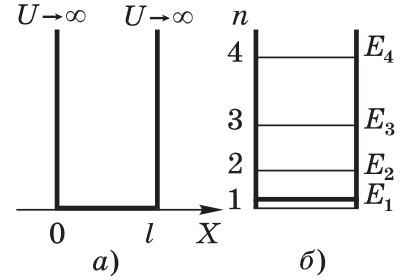


Рис. 1.31

Загальне рішення рівняння (4.10) має вигляд

$$\psi(x) = a \sin(kx + \alpha), \quad (1.99)$$

$a$  та  $\alpha$  - довільні постійні.

Тепер найголовніше: ми повинні вимагати від функції  $\psi(x)$ , щоб вона задовольняла природним (стандартним) умовам. Видно, що  $\psi(x)$  у вигляді (4.12) однозначна та кінцева. Вона повинна бути ще й безперервною, а поза ямою частинка не може знаходитись, значить там  $\psi(x) = 0$ , і для безперервності  $\psi(x)$ -функції необхідно, щоб при  $x = 0$  і  $x = l$  функція (4.12) дорівнювала нулю. З умови

$$\psi(0) = a \sin \alpha = 0,$$

випливає, що  $\alpha = 0$ . З умови ж

$$\psi(l) = a \sin kl = 0$$

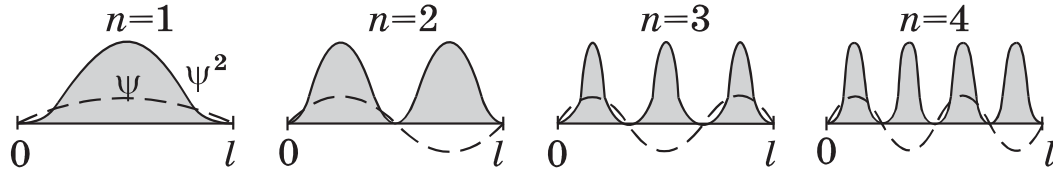


Рис. 1.32

у свою чергу впливає, що

$$kl = \pm\pi n, \quad (1.100)$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$  ( $n = 0$  відпадає, тому що при цьому  $\psi = 0$  — частинки взагалі немає).

$$kl = \pm\pi n, \quad (1.101)$$

Підставивши  $k$  з (4.13) до (4.11), отримаємо

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.102)$$

Енергія виявилася квантованою, а її спектр — дискретний (рис. 4.1, б).

Отже, власні значення  $E$  знайшли — це (4.14). Тепер знайдемо відповідні їм власні функції. Для цього підставимо значення  $k$  з (4.13) в (4.12), де  $\alpha = 0$ , тоді

$$\psi(x) = a \sin n\pi x/l.$$

Для визначення коефіцієнта  $a$  скористаємося умовою нормування (4.3). У нашому випадку воно набуде вигляду

$$a^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = 1.$$

На кінцях інтервалу  $(0, l)$  підінтегральна функція дорівнює нулю, тому значення інтеграла можна представити як добуток середнього значення квадрата синуса (а воно дорівнює  $1/2$ ) на ширину ями  $l$ :

$$a^2(1/2)l = 1,$$

звідки  $a = \sqrt{2/l}$ .

Таким чином, власні функції в даному випадку мають вигляд

$$\psi_n(x) = \sqrt{2/l} \sin(n\pi x/l), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.103)$$

Графіки кількох власних функцій показані на рис. 4.2 пунктирними лініями, а розподіл щільності імовірності суцільними. З цих графіків видно, що в нижчому енергетичному стані ( $n = 1$ ) з найбільшою ймовірністю частинку можна виявити в середині ями, а ймовірність знаходження її поблизу країв ями дуже мала. Така поведінка частки різко відрізняється від поведінки класичної частинки.

Зі збільшенням енергії (тобто зі зростанням квантового числа  $n$ ) максимумами розподілу  $\psi_n^2(x)$  розташовуються все ближче один до одного. При дуже великих значеннях  $n$  картина розподілу  $\psi(x)$  окремі піки практично зливаються і розподіл ймовірності стає рівномірним — частинка починає вести себе зовсім “класично”.

Уважний читач, очевидно, помітив, що знайдені нами власні функції (4.15) задовольняють не всім природним умовам: на межах ями  $\psi$ -функції не гладкі, вони зазнають зламу. Ця обставина є наслідком того, що на границі ями  $U \rightarrow \infty$ , чого у реальному світі не буває. За будь-якого кінцевого розриву потенційної енергії  $\psi$ -функція все одно залишається гладкою (про це докладніше нижче).

Зауважимо також, що на відміну від класики мінімальне значення енергії  $E$  частки в ямі згідно (4.14) не дорівнює нулю. Це повністю узгоджується з принципом невизначеності. Адже у частинки в ямі обмежена область можливих значень її координати, тому має існувати розподіл по імпульсах, а отже, відмінна від нуля і енергія.

**Випадок 2.** Частинка рухається в одновимірному потенційному полі  $U(x)$ , показано-му на рис. 4.3. Вже цей випадок пов’язаний із досить громіздкими математичними перетвореннями. Якщо повна енергія частки  $E < U_0$ , то кажуть, що частка знаходиться в потенційній ямі, або у зв’язаному стані. Будь частка класичною, вона не змогла б за цієї умови вийти за межі ями, оскільки там її кінетична енергія була б негативною, що неможливо. Відбиваючись від стін ями, частинка рухалася б тільки в її межах і могла бути з рівною ймовірністю виявлена в будь-якому місці ями.

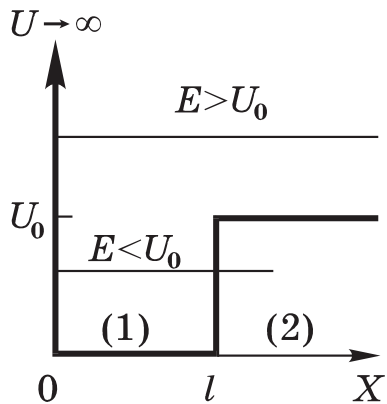


Рис. 1.33

Істотно інакше поведуться частинки, що підкоряються квантовим законам. Щоб з’ясувати, як саме, скористаємось рівнянням Шредінгера (4.9) в одновимірному вигляді. Оскільки функція  $U(x)$ , як видно з рис. 4.3, є ступінчастою, то зручно розбити область зміни  $x$  на дві ділянки, (1) і (2), з постійними значеннями  $U$ , отримати рішення для кожної ділянки, а потім “зшити” ці рішення так, щоб  $\psi$ -функція була безперервною і гладкою.

Забезпечимо рішення на ділянці 1 індексом 1, а на ділянці 2 — індексом 2. Тепер запишемо рівняння Шредінгера для цих двох ділянок:

$$\psi_1'' + k^2 \psi_1 = 0, \quad k^2 = 2mE/\hbar^2, \quad (1.104)$$

$$\psi_2'' + \kappa^2 \psi_2 = 0, \quad \kappa^2 = 2m(U_0 - E)/\hbar^2. \quad (1.105)$$

Загальні рішення цих рівнянь мають вигляд

$$\psi_1(x) = a \sin(kx + \alpha), \quad (1.106)$$

$$\psi_2(x) = be^{-\kappa x} + ce^{\kappa x}. \quad (1.107)$$



Вони повинні задовольняти природні умови. З умови безперервності  $\psi$ -функції, враховуючи, що при  $x \leq 0$   $\psi_1 \equiv 0$ , маємо  $\psi_1(0) = 0$ , звідки  $\alpha = 0$ . З вимоги кінцевості  $\psi$ -функції випливає, що коефіцієнт  $c = 0$ , оскільки експонента з позитивним показником відповідає безперервному зростанню ймовірності виявлення частки в області 2 зі збільшенням глибини проникнення  $x$ . І нарешті, вимога безперервності та гладкості  $\psi$ -функції у точці  $x = l$  означає, що

$$\psi_1(l) = \psi_2(l), \quad \psi'_1(l) = \psi'_2(l).$$

Звідси ми приходимо до трансцендентного рівняння

$$\operatorname{tg} kl = -k/\kappa, \quad (1.108)$$

яке зручніше представити через синус за формулою

$$\sin \alpha = 1/\sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \alpha}.$$

В результаті отримаємо

$$\sin kl = \pm Ckl, \quad (1.109)$$

де  $C = \hbar/\sqrt{2ml^2U_0}$ .

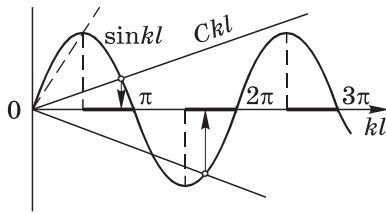


Рис. 1.34

Зобразивши графіки лівої та правої частин цього рівняння (рис. 4.4), знайдемо точки перетину прямої із синусоїдою. При цьому коріння цього рівняння, що відповідає власним значенням  $E$ , відповідатиме тим точкам перетину, для яких  $\operatorname{tg} kl < 0$  згідно (4.18). Це означає, що коріння рівняння (4.19) має перебувати в парних чвертях кола (ці ділянки осі абсцис виділені на малюнку жирними відрізками).

Із рис. 4.4 видно, що коріння рівняння (4.19), тобто пов'язані стани, існують у такій ямі не завжди. Пунктиром показано граничне положення прямої  $Ckl$ .

Наприклад, перший рівень, з'являється за умови  $kl = \pi/2$ , коли  $Ckl = 1$ , звідки  $E = U_0$ . Другий рівень - при  $kl = (3/2)\pi$  і т.д.

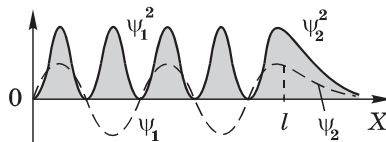


Рис. 1.35

Таким чином, у цій ямі при  $E < U_0$  спектр власних значень енергії  $E$  виявляється дискретним. Цим значенням відповідають пов'язані стани частинки і ці  $\psi$ -функції, що характеризують ці стани, одна з яких показана на рис. 4.5.

Слід зазначити, що така потенційна яма, як свідчить розрахунок і графік на рис. 4.4, може не містити і жодного рівня (це буде за умови  $l^2U_0^2 < \pi^2\hbar^2/8m$ ). У цьому випадку рух частки не локалізований у кінцевій області - її рух, як то кажуть, інфінітний.

Не можна не звернути увагу на той дивовижний (з погляду класичної теорії) факт, що частинка, будучи у зв'язаному стані, може опинитися і в області 2 (див. рис. 4.3), де її повна енергія  $E < U_0$ . Пояснюється це тим, що рівність  $E = K + U$  у квантовій теорії втрачає сенс: кінетична  $K$  та потенційна  $U$  енергії через принцип невизначеності не можуть одночасно приймати точно задані значення. Насправді  $U$  залежить від координат, а  $K$  - від імпульсу частинки. Тому не слід дивуватися з того, що в деяких місцях повна енергія  $E < U$ .

Відзначимо також, що зі зростанням, наприклад, глибини ями, тобто  $U_0$ , кількість рівнів енергії  $E$  і пов'язаних станів буде збільшуватися, а ймовірність виявлення частки в області 2 буде дедалі менше, і при  $U_0 \rightarrow \infty$  вона зменшиться до нуля,  $\psi$ -функція в точці  $x = l$  набуває зламу (втрачає гладкість), з чим ми і зіткнулися у випадку 1 і спостерігаємо в даній ямі в точці  $x = 0$ .

Доречно тут торкнутися питання гладкості  $\psi$ -функції у місці кінцевого розриву функції  $U(x)$ . Говорячи про "розрив", ми повинні розуміти цей термін не в математичному, а у фізичному сенсі: функція  $U(x)$  змінюється від одного значення до іншого в дуже малій області простору, відчуваючи по суті стрибок. Саме тому графік  $U(x)$  у такому місці зображують практично вертикальним відрізком.

Проінтегруємо рівняння Шредінгера за малим інтервалом координати  $x$ , усередині якого є стрибок  $U(x)$ , наприклад, у точці  $x = 0$ . У результаті отримаємо

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} = \int_{-\delta}^{+\delta} \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) dx,$$

де координату  $x$  беремо у малому інтервалі  $(-\delta, +\delta)$ . Зважаючи на кінцевість стрибка  $U(0)$ , інтервал при  $\delta \rightarrow 0$  теж прагне нуля. Звідси й випливає, що ліворуч і праворуч від точки  $x = 0$  похідні  $\partial \psi / \partial x$  будуть однакові, отже  $\psi$ -функція виявляється гладкою.

#### §6.4. Квантовий гармонійний осцилятор.

Задача про рівні енергії одновимірного гармонійного осцилятора є одним із найважливіших завдань про власні значення.

У квантовій теорії поняття сили втрачає сенс, тому квантовий гармонійний осцилятор слід визначити як поведінку частинки маси  $m$  з потенційною енергією  $U(x)$  такою ж, як у класичного осцилятора, а саме

$$U = \kappa x^2 / 2, \quad (1.110)$$

де  $\kappa$  - постійна. Графіком функції (4.20) є парабола (рис. 4.6). Згідно з класичною механікою осцилятор здійснює гармонічні коливання з циклічною частотою  $\omega = k/m$ . В квантовій теорії цю рівність слід розглядати просто як введення деякої нової постійної (і не більше), проте, як буде видно надалі, це робиться неспроста. Зараз же, виразивши у

формулі (4.20)  $k$  через  $\omega$  та  $m$ , отримаємо

$$U = \frac{m\omega^2}{2}x^2. \quad (1.111)$$

Тепер звернемося до рівняння Шредінгера (4.9), яке в нашому одновимірному випадку матиме вигляд

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar} \left( E - \frac{m\omega^2}{2}x^2 \right) \psi = 0. \quad (1.112)$$

Знаходження рішення цього рівняння, тобто  $\psi$ -функції, є громіздким математичним завданням. Для нас головне не в цьому. Виявляється, рівняння (4.22) має кінцеві, однозначні, безперервні та гладкі рішення (власні функції) при власних значеннях  $E$ , що дорівнюють

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (1.113)$$

Схему відповідних енергетичних рівнів (4.23) наведено на рис. 4.7. Видно, що ці рівні є еквідистантними, тобто відстають один від одного на однакову величину. Мінімальна енергія  $E_0 = \hbar\omega/2$ , її називають нульовою енергією.

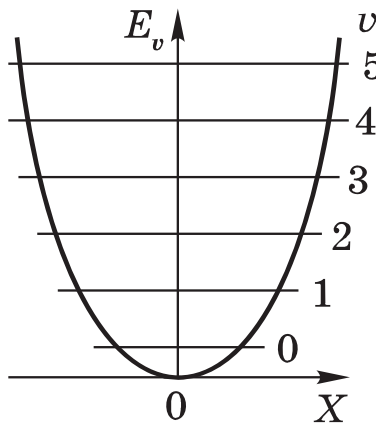


Рис. 1.36

Те, що мінімальна енергія квантового осцилятора не дорівнює нулю (частка не може “лежати” в нижній точці параболічної потенційної ями), пов’язано з принципом невизначеності, як і у випадку прямокутної ями. Якби енергія частинки дорівнювали нулю, то частинка би покоїлась, і її імпульс і координати мали б одночасно певні значення, що суперечить принципу невизначеності. Наявність нульової енергії підтверджується експериментально.

Більш детальний розрахунок, що виходить за рамки рівняння Шредінгера, показує, що для квантового осцилятора можливі переходи лише між сусідніми “стаціонарними” рівнями, за яких квантове число  $\nu$  змінюється на одиницю:

$$\Delta\nu = \pm 1. \quad (1.114)$$

Цю умову називають правилом відбору для квантового гармонійного осцилятора.

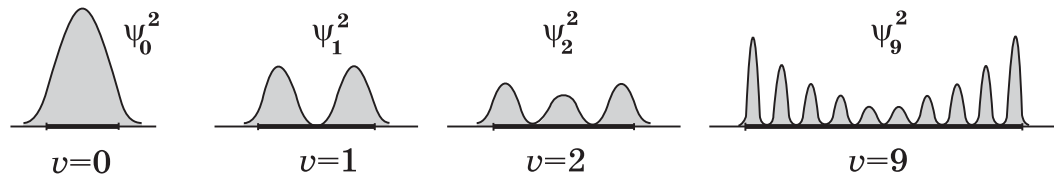


Рис. 1.37

При кожному з цих переходів випромінюється або поглинається фотон з енергією  $\hbar\omega$ , де  $\omega$  — циклічна частота. Саме тут введена раніше постійна  $\omega$  набуває фізичного змісту. Говорити ж, що в стаціонарних станах квантовий осцилятор зазнає коливань із частотою  $\omega$ , це в принципі неправильно. Справа зовсім інакша. Пояснимо це за допомогою рис. 4.8 де наведені графіки розподілу щільності ймовірності  $\psi^2(x)$  розташування частки при  $\nu = 0, 1, 2$  і при більших значеннях  $\nu$ . Жирними відрізками на осі  $X$  показані інтервали, на кінцях яких  $E = U$ . Класична частинка при коливаннях за межі інтервалу заходити не може. Квантова ж частинка поводить себе зовсім не так. Вона, як видно з малюнка, може бути виявлена і поза межами цих інтервалів, де  $E < U$ . І ні про які коливання квантового осцилятора в стаціонарних станах мови не може бути. Ми можемо говорити лише про розподіл густини ймовірності розташування частки. Зі зростанням квантового числа квантовий осцилятор все більше стає класичним, у якого щільність ймовірності плавно змінюється від мінімуму при  $x = 0$  до нескінченності в точках повороту (де  $E = U$ ), тобто абсолютно протилежно тому, що ми маємо для квантового осцилятора, наприклад, може з  $\nu = 0$  (див. рис. 4.8).

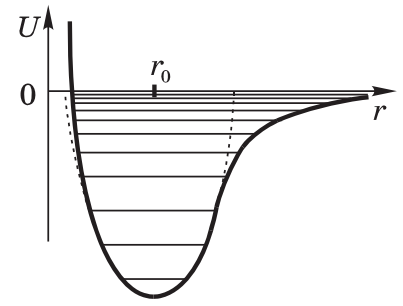


Рис. 1.38

**Коливання молекул.** В атомній фізиці до осцилятора зводиться завдання про коливання молекул та багато інших важливих задач. Застосуємо отримані висновки до коливань, наприклад, двоатомних молекул.

На рис. 4.9 зображена потенціальна енергія  $U$  взаємодії атомів у двоатомній молекулі (типу  $NaCl$ ) в залежності від відстані  $r$  між ядрами атомів. З виду кривої  $U(r)$  випливає, що атоми в молекулі можуть здійснювати коливання навколо рівноважної відстані  $r_0$  між ядрами, і у молекули, отже, повинні існувати дискретні коливальні рівні енергії. Вони описуються тією самою формулою (4.23), де під  $\omega$  треба розуміти  $\omega_0 = \sqrt{\kappa/\mu}$ , де  $\mu$  — наведена маса молекули,  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ .

Нижня частина потенційної кривої на рис. 4.9 збігається з параболою (вона зображена пунктиром), тому при малих коливаннях молекули поведуться як ідеальні, гармонійні осцилятори, і їх нижні коливальні рівні повинні бути еквідистантними, як показано на рис. 4.10.

Наявність дискретних коливальних рівнів призводить до появи в молекулярних спектрах ліній, пов'язаних з переходами між цими рівнями відповідно до правила відбору (4.24), і тому весь коливальний спектр повинен складатися з однієї лінії (див. рис.

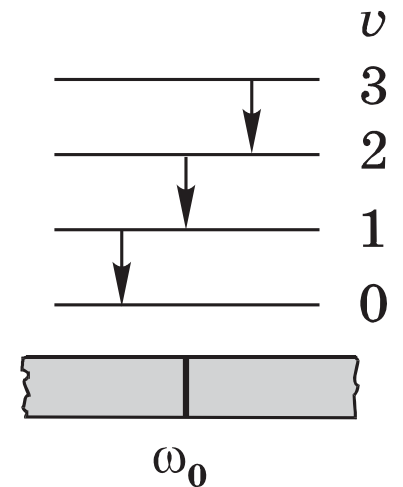


Рис. 1.39

4.10). Втім, при цьому спостерігається не суто коливальний, а так званий коливально-обертальний спектр.

Ангармонічність (відхилення від гармонійності), що настає зі збільшенням інтенсивності коливань, призводить до того, що зі збільшенням квантового числа  $v$  енергетичні рівні згущуються, і в формулу (4.23) необхідно вводити поправку на ангармонічність.

## Лекція 7. Основи квантової теорії

### §7.1. Оператори фізичних величин

У попередньому розділі було показано, що стан квантової частинки визначається не координатами та імпульсом, а завданням  $\psi$ -функції, вид якої залежить від конкретного потенційного поля. Крім того, як з'ясувалося,  $\psi$ -функція, що сама по собі описує розподіл за координатами, визначає також розподіл за імпульсами та іншими динамічними характеристиками частинки, такими як кінетична енергія, момент імпульсу та ін.

Таким чином,  $\psi$ -функція повністю визначає не лише “стан” частинки, а й усі її динамічні характеристики. Треба тільки знати рецепти, за допомогою яких можна “витягти” інформацію, що нас цікавить, з  $\psi$ -функції. До вирішення цього завдання ми і приступаємо.

**Середні значення фізичних величин.** Поняття середнього значення різних фізичних величин є дуже важливим у квантовій теорії. Розглянемо це питання на конкретному прикладі — визначимо середнє значення координати  $x$  частинки, якщо відома її  $\psi$ -функція, яку ми задля простоти вважатимемо функцією лише однієї просторової координати.

Ми вже знаємо, що  $|\psi(x)|^2$  або  $\psi(x)\psi^*(x)$  є щільністю ймовірності знайти частинку поблизу координати  $x$ . Тоді ймовірність місцезнаходження частки в інтервалі  $(x, x + dx)$  є  $dP = \psi\psi^*dx$ , і середнє значення  $x$  визначається як

$$\langle x \rangle = \int x\psi\psi^*dx, \quad (1.115)$$

де інтегрування проводиться за областю, що нас цікавить. При цьому передбачається, що  $\psi$ -функція в (5.1) є нормованою, тобто задовольняє умові

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi^*dx = 1. \quad (1.116)$$

І взагалі, середнє значення будь-якої функції координат  $f(x)$  визначається формулою, аналогічною (5.1), тобто

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x)\psi\psi^*dx. \quad (1.117)$$

Значно складнішим є завдання про знаходження середнього значення проекції імпульсу  $p_x$  частинки, стан якої задається певною пси-функцією  $\psi(x)$ . Дуже громіздкий розрахунок (що виходить за рамки цієї книги) призводить до наступного результату:

$$\langle p_x \rangle = \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx. \quad (1.118)$$

Для однаковості перепишемо вирази (5.1) – (5.3) у такій формі:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dx. \quad (1.119)$$

$$\langle f(x) \rangle = \int \psi^* f(x) \psi dx. \quad (1.120)$$

$$\langle p_x \rangle = \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx. \quad (1.121)$$

Запис середніх значень цих величин саме у такій формі допоможе нам у наступному параграфі зробити важливий крок у розвитку адекватного математичного формалізму, що виражає специфічні властивості мікрочастинок.

**Оператори.** Оператором називають символічне позначення математичної операції, яку необхідно здійснити з цікавою для нас функцією. Прикладом оператора можуть бути множення на  $x$  або на яку-небудь функцію  $f(x)$ , диференціювання по  $x$ , тобто  $\partial/\partial x$ ,  $\partial^2/\partial x^2$ , тощо. Оператори прийнято позначати літерами з “капелюшком”, наприклад  $\hat{Q}$ , а його дію на деяку функцію  $f(x)$  записують як  $\hat{Q}f(x)$ .

**Деякі властивості операторів.** Оператори можна складати:  $\hat{A} + \hat{B}$ . Дія такого сумарного оператора на будь-яку функцію  $f(x)$  дає результат  $\hat{A}f(x) + \hat{B}f(x)$ .

Під добутком операторів  $\hat{A}\hat{B}$  розуміють оператор, результат дії якого будь-яку функцію  $f(x)$  дорівнює  $\hat{A}(\hat{B}f(x))$ . Тобто функція  $f(x)$  спочатку піддається дії оператора  $\hat{B}$ , а потім отриманий результат - дії оператора  $\hat{A}$ .

Слід пам'ятати, що не завжди  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ . Якщо така рівність дотримується, то кажуть, що оператори  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$  комутують один з одним (комутуючі оператори). В іншому випадку оператори називаються некомутовуючими. Приклад некомутовуючих операторів — це  $x$  та  $\partial/\partial x$ . Дійсно,

$$\left( x \frac{\partial}{\partial x} \right) f = x \frac{\partial f}{\partial x}, \quad \left( \frac{\partial}{\partial x} x \right) f = \frac{\partial}{\partial x} f = 1 + x \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (1.122)$$

Звідси

$$x \frac{\partial}{\partial x} \neq \frac{\partial}{\partial x} x. \quad (1.123)$$

Додавання та множення операторів здійснюється за звичайними алгебраїчними правилами складання та множення чисел. Відмінність лише у цьому, що при множенні операторів

не завжди можна переставляти порядок операторів-множників: це залежить від цього, комутиють вони чи ні.

Оператор  $\hat{A}$  називають лінійним, якщо для будь-яких двох функцій  $f_1$  і  $f_2$  та будь-яких постійних  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  виконується співвідношення

$$\hat{A}(\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) = \alpha_1 \hat{A}f_1 + \alpha_2 \hat{A}f_2. \quad (1.124)$$

Саме з лінійністю операторів пов'язаний принцип суперпозиції станів.

## §7.2. Основні постулати квантової теорії

Загальне твердження квантової теорії полягає в тому, що середнє значення будь-якої фізичної величини  $Q$  знаходиться за формулою

$$\langle Q \rangle = \int \psi^* \hat{Q} \psi dx, \quad (1.125)$$

де  $\hat{Q}$  - оператор фізичної величини.

Зіставивши (5.5) з (5.4), приходимо до висновку, що операторами величин  $x$  і  $p_x$  є

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p}_x = -\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (1.126)$$

Аналогічно для операторів  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ ,  $\hat{p}_y$ ,  $\hat{p}_z$ .

Оператори  $\hat{x}$  і  $\hat{p}_x$  є основними в квантовій теорії.

Загальне правило, що дозволяє знаходити оператори інших фізичних величин, таке:

Формули класичної фізики для зв'язку між величинами квантової теорії слід розглядати як формули, що зв'язують оператори цих величин.

Так, наприклад, зв'язок між квадратом імпульсу і квадратами його проекцій у класичній механіці дається формулою

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2.$$

Тому оператор квадрата імпульсу

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 = \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2.$$

У результаті отримаємо

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 = -\hbar^2 \nabla^2, \quad (1.127)$$

де оператор  $\nabla^2$  - це лапласіан, тобто вираз у круглих дужках.

Аналогічно знаходимо оператор кінетичної енергії:

$$\hat{K} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right)^2 = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} \quad (1.128)$$

і оператор повної енергії частинки - гамільтоніан (його позначають  $\hat{H}$ ):

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U. \quad (1.129)$$

Знаючи вирази операторів  $\hat{p}^2$ ,  $\hat{K}$  і  $\hat{H}$  можна знайти середні значення  $\langle p^2 \rangle$ ,  $\langle K \rangle$  і  $\langle E \rangle$  за формулою (5.5), якщо відома  $\psi$ -функція частинки.

**Приклад.** Знайдемо середнє значення кінетичної енергії  $\langle K \rangle$  частинки у стані  $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2l}}e^{ikx}$ ,  $k = p/\hbar$ . Функція  $\psi(x)$  нормована на інтервалі  $-l < x < l$ , поза цим інтервалом  $\psi(x) = 0$ . Згідно (5.8)

$$\begin{aligned} \langle K \rangle &= \int \psi^* \hat{K} \psi dx = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} e^{-ikx} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{ikx} \right) dx = \\ &= \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 dx = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}, \end{aligned}$$

як і має бути. Але такий простий результат виходить не завжди. Тут це пов'язано з тим, що в простій дебройлівській хвилі імпульс і кінетична енергія мають певні значення. Середні значення даних величин збігаються з цими єдиними значеннями.

Знайдемо нарешті оператор моменту імпульсу. Відповідно до класичної механіки

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}. \quad (1.130)$$

У відповідності з загальним правилом оператора проекції моменту імпульсу, наприклад, на вісь  $Z$  має вигляд:

$$\hat{M}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right) - y\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \quad (1.131)$$

Надалі нам доведеться використовувати цей оператор, але не в декартовій, а у сферичній системі координат  $(r, \theta, \varphi)$ . У цій системі оператор  $\hat{M}_z$  має вигляд

$$\hat{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}. \quad (1.132)$$

Зауважимо, що цей оператор схожий на вигляд оператора  $\hat{p}_x$ .



Повернімося до оператора повної енергії (5.9). Знайдемо за допомогою цього оператора зв'язок між середніми значеннями повної, кінетичної та потенційної енергій:

$$\langle E \rangle = \int \psi^* (\hat{K} + \hat{U}) \psi dV = \int \psi^* \hat{K} \psi dV + \int \psi^* \hat{U} \psi dV. \quad (1.133)$$

Це означає що

$$\langle E \rangle = \langle K \rangle + \langle U \rangle. \quad (1.134)$$

Отримана рівність не еквівалентна  $E = K + U$ . Дійсно, через співвідношення невизначеностей величини  $K$  і  $U$  не можуть одночасно мати певні значення, оскільки  $K$  залежить від імпульсу  $p$ , а  $U$  — від координати  $x$ . Втім, формула (5.13) показує, що класичний зв'язок зберігається між середніми значеннями  $E$ ,  $K$  та  $U$ .

**Критерій наявності розподілу.** Встановимо зв'язок між середнім значенням деякої величини  $Q$  і середнім значенням його квадрата  $Q^2$ , тобто  $\langle Q \rangle$  і  $\langle Q^2 \rangle$ . Відомо, що конкретне значення  $Q$  може бути представлене як

$$Q = \langle Q \rangle + \Delta Q. \quad (1.135)$$

Знайдемо середнє значення  $\langle Q^2 \rangle$ :

$$\langle Q^2 \rangle = \langle (\langle Q \rangle + \Delta Q)^2 \rangle = \langle \langle Q \rangle^2 + 2\langle Q \rangle \Delta Q + (\Delta Q)^2 \rangle.$$

Тут  $\langle Q \rangle$  і  $\langle Q \rangle^2$  — це просто числа. Їх середні значення дорівнюють їм самим. Середнє ж  $\langle 2\langle Q \rangle \Delta Q \rangle = 0$ , оскільки  $\langle \Delta Q \rangle = 0$ . Звідси випливає, що

$$\langle Q^2 \rangle = \langle Q \rangle^2 + \langle (\Delta Q)^2 \rangle. \quad (1.136)$$

Середнє значення позитивної величини  $(\Delta Q)^2$  не може бути від'ємним і перетворюється на нуль в єдиному випадку, коли всі  $\Delta Q = 0$ , тобто коли немає ніякого розподілу, і наша величина  $Q$  має єдине значення (що точно визначено). Формула (5.15) виражає собою критерій, що дозволяє в кожному конкретному випадку перевірити, чи має цікава для нас величина розподіл або вона має єдине значення. Для цього достатньо порівняти  $\langle Q^2 \rangle$  із  $\langle Q \rangle^2$ .

**Власні стани.** У попередньому розділі ми вирішували задачу про знаходження  $\psi$ -функцій частинки у станах, де повна енергія має певні значення (у цьому полягає суть квантування). Такі стани називають власними.

Одним із основних постулатів квантової теорії є твердження, що стан, в якому фізична величина  $Q$  має певне значення, що описується  $\psi$ -функцією і є рішенням рівняння

$$\hat{Q}\psi = Q\psi, \quad (1.137)$$

де  $\hat{Q}$  - оператор фізичної величини  $Q$ .

Переконаємося, що це рівняння правильно вирішує поставлену задачу. Для цього знайдемо середнє значення  $Q$  у стані, що описується  $\psi$ -функцією, що задовольняє рівнянню:

$$\langle Q \rangle = \int \psi^* \hat{Q} \psi dV = \int \psi^* Q \psi dV = Q \int \psi^* \psi dV = Q. \quad (1.138)$$

При знаходженні  $\langle Q \rangle$  ми замінили у підінтегральному виразі  $\hat{Q}$  на  $Q$  відповідно до (5.16) та врахували умову нормування  $\psi$ -функції. Отриманий результат є очевидним, оскільки інших значень  $Q$  у цьому стані немає.

Таким чином,  $\psi$ -функції, які є розв'язком рівняння (5.16), дійсно описують власні стани.

Рівняння (5.16), взагалі кажучи, є рівняннями у часткових похідних. В математиці для однозначного розв'язання таких рівнянь потрібні додаткові обмеження, наприклад, граничні та початкові умови.

Умови ж, які накладає квантова теорія на рішення рівняння (5.16), мають дещо інший характер: фізичний зміст можуть мати лише такі рішення, які скрізь кінцеві, однозначні, безперервні та гладкі. Ці умови, як вже говорилося, називають природними чи стандартними.

**Приклад.** Знайдемо за допомогою рівняння (5.16)  $\psi$ -функцію стану, в якому проекція імпульсу на вісь  $X$  має певне значення  $p_x$ . Для цього підставимо (5.16) в якості оператора  $\hat{Q}$  оператор  $\hat{p}_x$  (5.6). Тоді

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi.$$

Цьому рівнянню та всім необхідним умовам задовольняє функція

$$\psi = e^{ikx}, \quad \text{де } k = p_x/\hbar,$$

яка є координатною частиною плоскої хвилі де Бройля.

Функції, які є рішенням рівняння (5.16) і задовольняють природним умовам, називають власними функціями оператора  $\hat{Q}$ . Ті значення  $Q$ , за яких такі рішення існують, називають власними значеннями фізичної величини  $Q$ . При цьому набір власних значень для оператора  $\hat{Q}$  визначає значення  $Q$ , які можуть бути знайдені з експерименту при вимірі цієї фізичної величини.

Набір власних значень фізичної величини  $Q$  іноді виявляється безперервним, а іноді дискретним. Досвід показує, що в останньому випадку виміряні значення  $Q$  дійсно виявляються дискретними та збігаються з власними значеннями  $Q$ . Прикладом дискретності в мікросвіті є оптичні спектри атомів, які складаються з окремих тонких ліній.

Рівняння (5.16) є узагальненням правила квантування енергії, розглянутого у попередньому розділі, у разі будь-яких фізичних величин. Щоб переконатися в цьому, підставимо (5.9) — оператор  $\hat{H}$  у (5.16):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U \right) \psi = E\psi. \quad (1.139)$$

Це рівняння Шредінгера (4.3) для стаціонарних станів. Тому скорочено його можна записати у символічній формі

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.140)$$

що відрізняється від (5.16) лише позначеннями.

### §7.3. Квантування моменту імпульсу

**Момент імпульсу.** Момент імпульсу  $\mathbf{M}$  — одна із найважливіших характеристик руху. Його значення пов'язане з тим, що  $\mathbf{M}$  зберігається, якщо система ізольована або рухається у центральному силовому полі. Однак у квантовій теорії момент імпульсу істотно відрізняється від класичного. А саме, модуль моменту імпульсу може бути заданий як завгодно точно тільки з однією з проекцій, наприклад,  $M_z$ . Інші дві проекції при цьому виявляються повністю невизначеними.

Це означає, що напрямок моменту  $\mathbf{M}$  у просторі є невизначеним. Наочно подібну ситуацію можна спробувати представити так: вектор  $\mathbf{M}$  якимось “розмазаний” по утворюючим конусу, вісь якого збігається з напрямком координатної осі  $Z$  (рис.5.1). Інші дві проекції,  $M_x$  та  $M_y$ , виявляються повністю невизначеними.

Говорячи надалі про “вектор” моменту, ми матимемо на увазі саме такий квантовий зміст цієї величини. У цій главі ми обмежимося розглядом моменту для одного електрона. У подальшому в міру ускладнення системи з'ясуємо, як це позначиться на моменті системи.

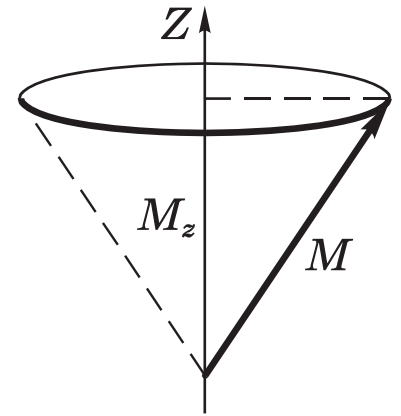


Рис. 1.40

**Модуль моменту імпульсу.** Почнемо із квадрата моменту. Відповідно до (5.13) для цього необхідно розв'язати рівняння

$$\hat{M}^2\psi = M^2\psi. \quad (1.141)$$

Оператор  $\hat{M}^2$  досить складний, і розв'язання цього рівняння є дуже громіздким. Тому ми обмежимося наведенням остаточних результатів, причому лише для власних значень даного оператора:

$$M^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.142)$$

де  $l$  - так зване орбітальне (або азимутальне) квантове число. Звідси модуль моменту

$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (1.143)$$

Видно, що ця величина є дискретною (квантованою).

Слід зазначити, що між класичним моментом імпульсу та відповідним йому оператором є суттєва різниця. Класичний момент  $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$  залежить від вибору точки  $O$ , відносно якої береться радіус-вектор  $\mathbf{r}$ . Оператор моменту імпульсу залежить від вибору точки  $O$  (у цьому можна перекоонатися, записавши проекції моменту у сферичних координатах).

Це означає, що оператор моменту імпульсу залежить лише від напрямку координатних осей. Тому його краще називати оператором кутового моменту.

Не залежать від вибору точки  $O$  також власні значення операторів квадрата та проекції кутового моменту,  $\hat{M}^2$  та  $\hat{M}_z$ .

**Проекція моменту  $\hat{M}_z$ .** Оскільки в тому самому стані проекції моменту на два різні напрямки не можуть мати певні значення, то обраний напрямок можна взяти довільно. Цей напрям зазвичай приймають за вісь  $Z$ , оскільки в цьому випадку оператор  $\hat{M}_z$  задається більш простою формулою (5.12).

Таким чином, для визначення власних значень та власних функцій цього оператора треба, згідно з (5.16), розв'язати рівняння

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} = M_z\psi. \quad (1.144)$$

Підстановка  $\psi = Ce^{i\alpha\varphi}$  після скорочення на загальний множник  $e^{i\alpha\varphi}$  призводить до рівняння  $-i\hbar\alpha = M_z$ , з якого знаходимо  $\alpha = iM_z/\hbar$ . Отже, рішення рівняння (5.22) таке:

$$\psi = Ce^{im\varphi}, \quad m = M_z/\hbar. \quad (1.145)$$

Ця функція кінцева, безперервна та гладка. Вона повинна бути також однозначною, для чого має бути виконана умова

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi).$$

Ця умова виконується тільки за цілих значень  $m$  у (5.23).

Отже, проекція кутового моменту на вісь  $Z$  кратна постійній Планка:

$$M_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.146)$$

Оскільки вісь  $Z$  вибирають довільно, рівність (5.24) означає, що проекція кутового моменту на будь-який напрямок квантується. Схематично це показано на рис. 5.2. Звичайно,

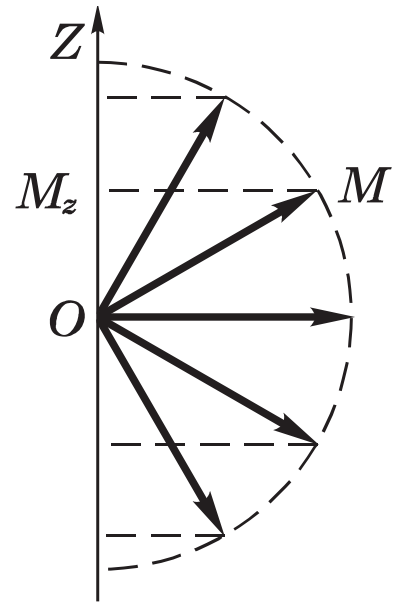


Рис. 1.41

такі схеми не слід розуміти буквально, тому що “вектор”  $\mathbf{M}$  принципово не має певних напрямків у просторі. З причин, які з’ясуються надалі, число  $m$  називають магнітним квантовим числом.

З точки зору квантової теорії хвильова функція  $\psi_l$ , що відповідає певному квантовому числу  $l$ , являє собою суперпозицію станів ( $\psi_{lm}$ -функцій), що відрізняються один від одного квантовим числом  $m$ . Інакше кажучи, стан із заданим  $l$  є виродженим по  $m$ , причому кратність виродження, тобто число різних значень  $m$ , як зрозуміло з (5.24), дорівнює  $2l + 1$ . Як буде показано надалі, виродження знімається при поміщенні атома в магнітне поле.

Проекція вектора може бути більше модуля цього вектора, тобто  $|M_z| \ll M$ , тому відповідно до (5.20) та (5.21) має виконуватися умова

$$|m| \leq \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.147)$$

Звідси випливає, що максимальне значення  $|m|$  дорівнює  $l$ . Ми бачимо, що при заданому  $l$  число  $m$  приймає  $2l + 1$  значень:

$$l, l-1, \dots, 0, \dots, -(l-1), -l,$$

що утворюють спектр величини  $M_z$ . Зауважимо, що в квантовій теорії при визначенні орбітального моменту прийнято називати тільки  $l$ , оскільки воно задає як модуль кутового моменту, так і всі можливі значення його проекцій на вісь  $Z$ . Так, наприклад, коли кажуть, що орбітальний момент  $l = 2$ , то мається на увазі модуль  $M$  моменту та спектр  $M_z$ :

$$M = \hbar\sqrt{6}, \quad M_z = 2\hbar, 1\hbar, 0, -1\hbar, -2\hbar.$$

Отже, ми маємо:

$$\begin{aligned} M &= \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ M_z &= \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (1.148)$$

Отримані результати, що визначають можливі значення  $M$  та  $M_z$ , називають просторовим квантуванням. Для наочності просторове квантування зазвичай подають графічно (див. рис. 5.2).

Міркування, наведені вище, можна провести і у зворотному порядку: не від  $M$  до  $M_z$ , а навпаки. При цьому можна використовувати досить повчальний прийом, познайомитися з яким має сенс.

Отже, знайдемо залежність від числа  $l$ . Для цього уявимо собі безліч однакових частинок з одним і тим же моментом  $M$ , але з різними значеннями його проекції  $M_z$ . Відомо, що для середніх значень справедлива рівність

$$\langle M^2 \rangle = \langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle + \langle M_z^2 \rangle. \quad (1.149)$$

Ліва частина цієї рівності дорівнює просто  $M^2$ , а права, в силу рівномовірності всіх проєкцій, може бути представлена як  $3\langle M_z^2 \rangle$ . Тоді (5.27) набуде вигляду

$$M^2 = 3\langle M_z^2 \rangle. \quad (1.150)$$

Далі, згідно з (5.21) при будь-якому значенні  $l$  проєкція  $M_z$  може приймати  $2l + 1$  різних значень. Тому середнє значення  $M_z^2$  дорівнює

$$\langle M_z^2 \rangle = \hbar^2 \langle m^2 \rangle = \hbar^2 \frac{\sum_{m=1}^l m^2}{2l + 1}. \quad (1.151)$$

Суму в цьому рівнянні можна обчислити:

$$\sum_{m=1}^l m^2 = \frac{l(l+1)(2l+1)}{6}.$$

Тоді формула (5.29) перетворюється до вигляду

$$\langle M_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{3} l(l+1). \quad (1.152)$$

І нарешті, після підстановки (5.30) у (5.28), отримаємо

$$M^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad (1.153)$$

що і потрібно було довести.

## §7.4. Ротатор

У квантовій теорії з моментом імпульсу  $M$  пов'язаний не тільки електрон, а й таке важливе питання, як обертання молекул.

У класичній механіці кінетична енергія твердого тіла, що обертається, визначається формулою  $E = M^2/2I$ , де  $I$  — момент інерції тіла щодо відповідної осі обертання.

Така сама формула справедлива і в квантовій теорії, але тільки для зв'язку між операторами:

$$\hat{E} = \hat{M}^2/2I. \quad (1.154)$$

З цієї формули випливає, що власні значення оператора енергії, як і власні значення оператора  $\hat{M}^2$ , є квантованими величинами. Згідно (5.21) маємо

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1), \quad r = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.155)$$

де  $r$  - оберতальне квантове число (ми просто замінили  $l$  на  $r$ , щоб наголосити, що це співвідношення відноситься до обертання молекул).

Незмінну обертальну систему в квантовій фізиці називають ротатором. Формула (5.33) визначає його енергетичні рівні, а отже, і обертальні рівні молекули. З цієї формули випливає, що відстань між обертальними рівнями ротатора (молекули) зростає зі збільшенням квантового числа  $r$ . Справді, інтервал між рівнями  $r$  та  $r + 1$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2I}[(r+1)(r+2) - r(r+1)] = \frac{\hbar^2}{I}(r+1). \quad (1.156)$$

Для обертального квантового числа  $r$  діє правило відбору

$$\Delta r = \pm 1. \quad (1.157)$$

Тому частоти ліній, що випускаються при переходах між обертальними рівнями, можуть мати значення, що визначаються умовою  $\hbar\omega = \Delta E$ , звідки

$$\omega = \frac{\hbar}{I}(r+1) = \omega_1(r+1), \quad \omega_1 = \hbar/I, \quad (1.158)$$

де  $r$  - квантове число рівня, на який відбувається перехід ( $r = 0, 1, 2, \dots$ ).

Зауважимо, що у разі двоатомної молекули момент інерції  $I$  береться щодо осі  $OO$ , що проходить через її центр мас  $C$  і перпендикулярна до прямої, що проходить через ядра атомів молекули (рис. 5.3). Тоді (у цьому корисно переконатися самостійно)

$$I = \mu d^2, \quad (1.159)$$

де  $d$  — відстань між ядрами молекули,  $\mu$  - її наведена маса,  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ ,  $m_1$  та  $m_2$  — маси обох атомів.

Спектр обертальних рівнів енергії та відповідних спектральних ліній зображено на рис. 5.4. Чисто обертальні спектри молекул знаходяться в далекій інфрачервоній області та в області сантиметрових хвиль.

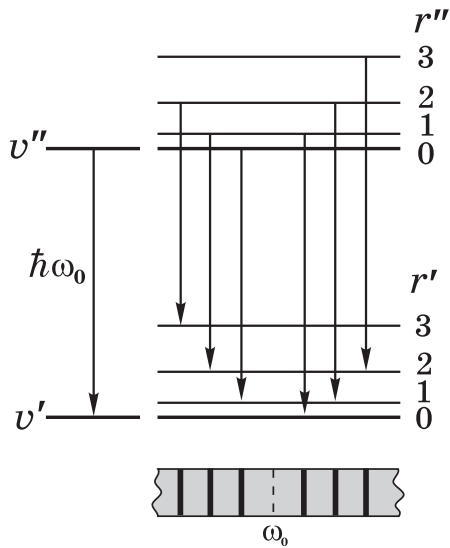


Рис. 1.43

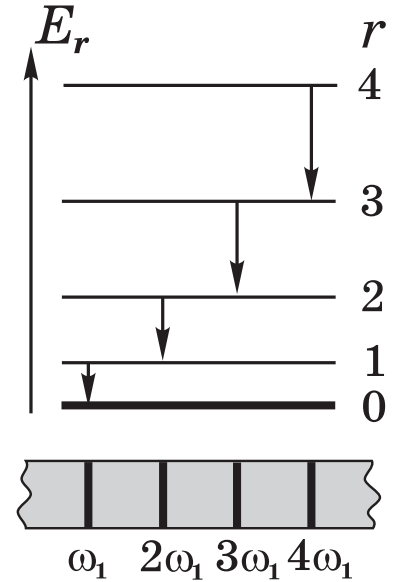


Рис. 1.42

Вимірявши інтервали між лініями  $\Delta\omega = \omega_1$ , можна визначити момент інерції  $I$  молекули за формулою (5.36), і, знаючи маси ядер, — відстань  $d$  між ними.

Раніше було показано, що у молекул мають існувати коливальні рівні. Щойно ми розглянули окремі обертальні рівні. Але в загальному випадку молекули коливаються і обертаються одночасно. Це призводить до виникнення так званих коливально-обертальних смуг,

що складаються з вельми близьких ліній, розташованих симетрично щодо “лінії” з частотою  $\omega_0$  і віддалених один від одного на  $\Delta\omega = \omega_1 = \hbar/I$ .

Схема відповідних рівнів, переходів та розташування спектральних ліній у смузі показана на рис. 5.5. У середині смуги інтервал між сусідніми лініями вдвічі більший, оскільки лінія з частотою  $\omega_0$  не виникає через правило відбору (5.35), згідно з яким  $\Delta r = \pm 1$ .

## Задачі до теми 3

### *Рівняння Шредінгера*

**Задача 3.1.** Частинка знаходиться в одновимірній прямокутній потенційній ямі ширини  $l$  з нескінченно високими непроникними стінками ( $0 < x < l$ ). Знайти ймовірність перебування частинки в області  $(1/3)l \leq x \leq (2/3)l$ .

**Задача 3.2.** Знайти енергію стаціонарного стану частинки маси  $m$  в одновимірній прямокутній потенційній ямі шириною  $l$  з абсолютно непроникними стінками, якщо на границі ями  $x = 0$  відомо значення похідної  $\partial\psi/\partial x$ , тобто  $\psi'(0)$ .

**Задача 3.3.** Електрон знаходиться в одновимірній прямокутній потенційній ямі з нескінченно високими непроникними стінками. Ширина ями  $l$  така, що енергетичні рівні розташовані дуже щільно. Знайти щільність рівнів  $dN/dE$ , тобто їх кількість на одиничний інтервал енергії, в залежності від  $dN/dE$ . Обчислити  $dN/dE$  для  $E = 1.0$  еВ, якщо  $l = 1.0$  см.

**Задача 3.4.** Частинка з масою  $m$  знаходиться у двувимірній прямокутній потенційній ямі з нескінченно високими непроникними стінками. Знайти можливі значення енергії частинки, якщо сторони ями дорівнюють  $l_1$  і  $l_2$ , відповідно.

**Задача 3.5.** Частинка з масою  $m$  знаходиться у трьохвимірній кубічній потенційній ямі з абсолютно непроникними стінками. Сторона куба дорівнює  $a$ . Знайти: (а) власні значення енергії частинки; (б) різницю енергій 3-го і 4-го рівнів; (с) енергію 6-го рівня та відповідну їй кількість станів (кратність виродження).

**Задача 3.6.** Для частинки з масою  $m$ , що знаходиться у сферично-симетричній потенційній ямі (тобто,  $U(r) = 0$  при  $r < r_0$  та  $U(r) = \infty$  при  $r = r_0$ ), знайти: (а) нормовані власні функції частинки у станах, у яких  $\psi(r)$  залежить лише від  $r$ ; (б) найбільш ймовірне значення  $r_{max}$  для основного стану частинки, а також ймовірність знаходження частинки в області  $r < r_{max}$ .

**Задача 3.7.** Використовуючи формулу для коефіцієнта прозорості потенційного бар'єру, знайти для електрона з енергією  $E$  ймовірність проходження потенційного бар'єру, ширина якого  $l$ , а висота  $U_0$ , якщо бар'єр має форму, що показана на рисунку.

Коефіцієнт прозорості потенційного бар'єру  $U(x)$ :

$$D \approx \exp \left\{ \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right] \right\}.$$



*Оператори фізичних величин*

**Задача 3.8.** Перевірити наступні операторні тотожності:

$$(a) \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y^2};$$

$$(b) x^2 \frac{d}{dx} \frac{1}{x} = x \frac{d}{dx} - 1;$$

$$(c) \left( \frac{1}{x} \frac{d}{dx} x \right)^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d}{dx}.$$

**Задача 3.9.** Знайти результат дії операторів  $\frac{d^2}{dx^2} x^2$  та  $\left( \frac{d}{dx} x \right)^2$  на функцію  $\cos x$ .

**Задача 3.10.** Знайти власне значення оператора  $\hat{A}$ , що належить власній функції  $\psi_A$ , якщо:

$$(a) \hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2}, \psi_A = \sin 2x; \quad (b) \hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2, \psi_A = \exp\{(-x^2/2)\}.$$

**Задача 3.11.** Знайти результат дії операторів  $\frac{d^2}{dx^2} x^2$  та  $\left( \frac{d}{dx} x \right)^2$  на функцію  $e^x$ .

**Задача 3.12.** Знайти власне значення оператора  $\hat{A}$ , що належить власній функції  $\psi_A$ , якщо

$$\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx}, \quad \psi_A = \frac{\sin \alpha x}{x}.$$

**Задача 3.13.** Перевірити наступні рівності для комутаторів:

$$(a) [x, \hat{p}_x] = i\hbar; \quad (b) [x, \hat{p}_y] = 0; \quad (c) [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0.$$

## Розділ 2

### Фізика атомів

# Тема 4. Квантування атомів

## Лекція 8. Квантування воднеподібних атомів

### §8.1. Квантування атома водню.

Розглянемо найпростішу систему, що складається з електрона  $e$ , що рухається у кулонівському полі ядра із зарядом  $Ze$ . Таку систему називають воднеподібною. При  $Z = 1$  це атом водню, при  $Z = 2$  — одноразово іонізований атом гелію, іон  $He^+$ , при  $Z = 3$  — дворазово іонізований атом літію, іон  $Li^{++}$ , тощо.

Потенційна енергія взаємодії електрона з ядром у такій системі дорівнює

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (2.1)$$

де  $r$  — відстань між електроном і ядром, яке в першому наближенні ми вважатимемо точковим (тут і далі).

Рівняння Шредінгера в цьому випадку має вигляд

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0. \quad (2.2)$$

Поле (6.1), в якому рухається електрон, є центральньо-симетричним, тобто залежить лише від  $r$ . Тому рішення рівняння (6.2) найбільш доцільно проводити у сферичній системі координат  $(r, \theta, \varphi)$ , де оператор Лапласа  $\nabla^2$  має такий вигляд:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (2.3)$$

Ми не відтворюватимемо тут етапи розв'язання рівняння (6.2), оскільки воно надто громіздке (про це красномовно свідчить уже сам вид оператора Лапласа). Зупинимось лише на суті процесу рішення і на аналізі остаточних результатів.

Рішення рівняння (6.2) проводять методом поділу змінних з урахуванням природних вимог, що накладаються на  $\psi$ -функцію: вона має бути однозначною, кінцевою, безперервною та гладкою. У процесі рішення виявляється, що цим вимогам можна задовольнити за будь-яких позитивних значень енергії  $E$ , але в області негативних значень  $E$  — тільки при дискретних значеннях  $E$ , а саме, якщо  $n = 1, 2, 3, \dots$  (6.4) Цей випадок ( $E < 0$ ) для нас

становить особливий інтерес, оскільки він відповідає пов'язаним станам електрона (електрону в атомі).

Таким чином, послідовне рішення рівняння Шредінгера наводить у випадку  $E < 0$  до формули (6.4) для енергетичних рівнів без використання будь-яких додаткових постулатів (на відміну від початкової теорії Бора). Крім того, збіг з формулою (2.25) означає, що ми дійшли тієї самої системи енергетичних рівнів (див. рис. 2.7). Це саме стосується і частот випромінювання при переходах між рівнями. Тому повторювати не потрібно.

Відмінність в інтерпретації відноситься тільки до станів електрона: в теорії Бора це рух по стаціонарних орбітах, тут же орбіти втрачають фізичний зміст, їхнє місце займають  $\psi$ -функції. Власні функції рівняння (6.2), тобто  $\psi$ -функції, містять, як з'ясувалося, три цілих параметри —  $n, l, m$ :

$$\psi = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi), \quad (2.4)$$

де  $n$  називають головним квантовим числом (це те ж саме  $n$ , що і у виразі для  $E_n$ ). Параметри  $l$  і  $m$  — це орбітальне і магнітне квантові числа, що визначають за формулами (5.25) і (5.26) модуль моменту імпульсу  $M$  та його проекцію  $M_z$ .

У процесі розв'язання з'ясовується, що рішення, що задовольняють природним умовам, виходять лише за таких значень  $l$ , що не перевищують  $n - 1$ . Таким чином, при даному  $n$  квантове число  $l$  може приймати  $n$  значень:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (2.5)$$

У свою чергу, при даному  $l$  квантове число  $m$  згідно (5.26) може набувати  $2l + 1$  різних значень:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (2.6)$$

Енергія  $E_n$  електрона (6.4) залежить лише від головного квантового числа  $n$ . Звідси випливає, що кожному власному значенню  $E_n$  (крім випадку  $n = 1$ ) відповідає кілька власних функцій  $\psi_{nlm}$ , які відрізняються значеннями квантових чисел  $l$  і  $m$ . Це означає, що електрон може мати те саме значення енергії, перебуваючи в кількох різних станах. Наприклад, енергією  $E_2$  ( $n = 2$ ) мають чотири стани:  $\psi_{200}$ ,  $\psi_{21-1}$ ,  $\psi_{210}$ ,  $\psi_{211}$ .

## §8.2. Кратність виродження і символи станів

**Кратність виродження.** Стани з однаковою енергією називають виродженими, а кількість різних станів із певним значенням енергії  $E_n$  — кратністю виродження даного енергетичного рівня.

Кратність виродження  $n$ -го рівня воднеподібної системи можна визначити, враховуючи число можливих значень  $l$  і  $m$ . Кожному із  $n$  значень квантового числа  $l$  відповідає  $2l + 1$

значень  $m$ . Тому повне число  $N$  різних станів для даного  $n$  дорівнює

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) = n^2. \quad (2.7)$$

Отже, кратність виродження  $n$ -го енергетичного рівня воднеподібних систем дорівнює  $n^2$ .

Насправді, як показано надалі, це число потрібно подвоїти через наявність власного моменту (спина) у електрона. Таким чином, кратність виродження  $n$ -го енергетичного рівня

$$N = 2n^2. \quad (2.8)$$

**Символи станів.** Різні стани електрона в атомі прийнято позначати малими літерами латинського алфавіту в залежності від значення орбітального квантового числа  $l$ :

Квантове число $l$	0	1	2	3	4	5
Символ стану	s	p	d	f	g	h

Прийнято говорити про  $s$ -стани (або  $s$ -електрони),  $p$ -стани (або  $p$ -електрони) і т.п. Значення головного квантового числа  $n$  вказують перед символом стану даним  $l$ . Наприклад, електрон, що має головне квантове число  $n = 3$  та  $l = 2$ , позначають символом  $3d$ , тощо. Випишемо послідовно кілька станів електрона:

$$1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; \dots \quad (2.9)$$

### §8.3. Хвильові функції атома водню

Власні функції рівняння (6.2) є добутком двох функцій, одна з яких залежить тільки від  $r$ , а інша - тільки від кутів  $\theta$  і  $\varphi$ :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.10)$$

де перший співмножник залежить від квантових чисел  $n$  і  $l$ , а другий - від  $l$  і  $m$ . Функція  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  є функцією оператора квадрата моменту імпульсу  $\hat{M}^2$ . Для  $s$ -станів ( $l = 0$ ) ця функція є константою, тому  $\psi$ -функція виду  $\psi_{n00}$  залежить тільки від  $r$ . Взагалі ж

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{l|m|}(\theta) \cdot e^{im\varphi}. \quad (2.11)$$

У таблицях (6.1) і (6.2) наведено як приклад вид найпростіших функцій  $R_{nl}(r)$  і  $\Theta_{l|m|}(\theta)$  з точністю до нормувальних множників.

Тут  $\rho = r/r_1$ , де  $r_1$  - борівський радіус (2.24).

Відповідно до формул (6.12) і (6.13) і цими таблицями представимо, як виглядає, наприклад, функція  $\psi_{211}$ :

$$\psi_{211} = A r e^{-r/2r_1} \sin \theta \cdot e^{I\varphi},$$

де - нормувальний коефіцієнт.

Стан	n, l	R( $\rho$ )
1s	1, 0	$e^{-\rho}$
2s	2, 0	$(2 - \rho)e^{-\rho/2}$
2p	2, 1	$\rho e^{-\rho/2}$

Стан	l,  m	$\Theta_{l m }(\theta)$
s	0, 0	1
	1, 0	$\cos \theta$
p	1, 1	$\sin \theta$

### §8.4. Розподіл густини ймовірності

У квантовій теорії не можна говорити про траєкторії електрона в атомі. Має сенс лише стан ( $\psi$ -функція) та ймовірність місцезнаходження електрона в тому чи іншому місці в полі ядра. Для наочності вводять уявлення про електронну хмару, щільність розподілу якої в кожній точці пропорційна щільності ймовірності  $dP/dV$  місцезнаходження електрона в цій точці.

Щільність ймовірності місцезнаходження електрона надається квадратом модуля хвильової функції  $|\psi|^2$  або  $\psi\psi^*$ . Обмежимося для простоти розглядом основного стану електрона 1s атома водню, який є сферично-симетричним, тобто його  $\psi$ -функція залежить тільки від  $r$ :

$$\psi_{1s} \propto e^{-\alpha r}, \quad (2.12)$$

де  $\alpha = 1/r_1$ , і  $r_1$  - борівський радіус.

Можливість знаходження електрона в об'ємі  $dV$ , як ми знаємо, дорівнює  $|\psi^2 dV|$ . Візьмемо як елементарний об'єм  $dV$  сферичний шар товщиною  $dr$  і радіусом  $r$ :  $dV = 4\pi r^2 dr$ . Тоді ймовірність  $dP$  знаходження 1s-електрона у цьому шарі

$$dP = A r^2 \psi^2 dr, \quad (2.13)$$

де  $A$  - нормувальний коефіцієнт. Звідси густина ймовірності  $dP/dr$ , тобто ймовірність місцезнаходження електрона у сферичному шарі одиничної товщини поблизу радіусу  $r$  є

$$dP/dr = A r^2 e^{-2\alpha r} \propto r^2 e^{-2\alpha r}. \quad (2.14)$$

Цю густину ймовірності не слід змішувати із густиною ймовірності  $dP/dV$ , віднесеної до одиниці об'єму поблизу точки з радіусом-вектором  $r$ , що дорівнює  $|\psi|^2$ .

Видно, що (6.16) перетворюється на нуль при  $r \rightarrow 0$  та при  $r \rightarrow \infty$ . Знайдемо значення  $r$ , за якого вираз  $r^2 e^{-2\alpha r}$  досягає максимуму. Для цього продиференціюємо його по  $r$  і прирівняємо нулю отриманий вираз (після скорочення експонент). В результаті отримаємо найімовірнішу відстань електрона від ядра:

$$r_m = 1/\alpha = r_1. \quad (2.15)$$

Ми бачимо, що  $r_m$  точно збігається з радіусом першої борівської орбіти електрона в атомі водню.

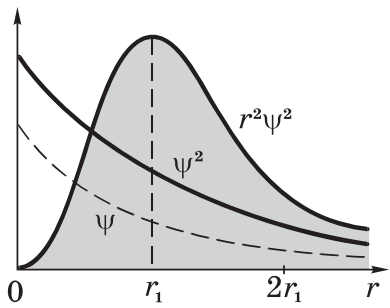


Рис. 2.1

На рис. 6.1 показані графіки залежностей  $\psi(r)$ ,  $\psi^2(r)$  та  $dP/dr \propto r^2\psi^2$ . Слід звернути увагу на те, що просторовий розподіл в електронній хмарі атома можна характеризувати або квадратом модуля  $\psi$ -функції  $|\psi(r)|^2$ , або величиною  $r^2\psi(r)^2$ . Перший вираз визначає ймовірність місцезнаходження електрона в одиниці об'єму, друге - у сферичному шарі одиничної товщини. Їхні графіки істотно відрізняються один від одного, як видно з малюнка.

Зауважимо, що  $\psi_{1s}(r)^2$  не є гладкою в точці  $r = 0$ . Це є наслідок того, що потенційна енергія електрона при  $r \rightarrow 0$  стає нескінченною (в припущенні, що ядро є точковим). Врахування кінцевих розмірів ядра усуває цей дефект  $\psi$ -функції.

Стан руху електрона в атомі не завжди має навіть якийсь наближений аналог. Наприклад, у всіх  $s$ -станах орбітальний момент електрона дорівнює нулю ( $l = 0$ ). З класичної точки зору це відповідає руху електрона вздовж радіусу, тобто електрон при своєму русі мав би перетинати область, зайняту ядром. У класичній фізиці це неможливо. У квантовій теорії стан з нульовим орбітальним моментом існує — це  $s$ -стани електрона, в яких розподіл “густини” електронної хмари сферично-симетричний. Отже, в основному  $1s$ -стані кутовий момент електрона, на відміну від теорії Бора, дорівнює нулю.

Насамкінець кілька слів про розподіл електронної хмари в інших станах ( $p, d, \dots$ ). Тут воно вже не сферично-симетричне і сильно залежить від кута  $\theta$ . Разом з тим, з'ясувалося, що при усередненні по куту  $\theta$  залишається залежність  $\psi$ -функції тільки від  $r$ , і максимуми розподілу в станах з  $l = n - 1$  (тобто найбільш ймовірні відстані електрона від ядра) припадають на відповідні борівські орбіти. Це показано для трьох станів на рис. 6.2, де на осі абсцис довгими вертикальними відрізками відмічені радіуси відповідних орбіт у борівській теорії атома водню. Аналогія з теорією Бора на цьому скромному (але цікавому) факті й вичерпується.

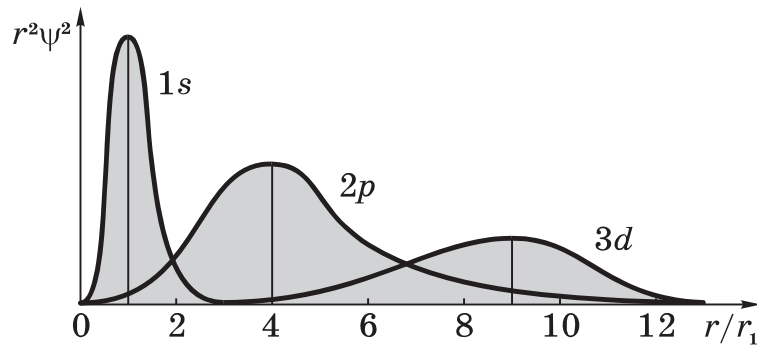


Рис. 2.2

## Лекція 9. Лужні метали і квантування багатоелектронних атомів

### §9.1. Рівні та спектри лужних металів.

**Спектри лужних металів.** Спектри випромінювання атомів лужних металів, як і спектр атома водню, складаються з безлічі спектральних ліній. Кропотлива систематика цих спектральних ліній дозволила згрупувати їх у серії, кожна з яких пов'язана з переходом збудженого атома на якийсь певний рівень. Для атомів літію це показано на рис. 6.3. Схема рівнів інших лужних металів має схожу структуру.

Аналіз отриманих результатів дозволив зіставити їх із досить характерною структурою електронної оболонки атомів лужних  $Z$  електронів, то можна вважати, що  $Z - 1$  електронів разом з ядром утворюють порівняно міцний кістяк, в електричному полі якого рухається зовнішній (валентний) електрон, досить слабо пов'язаний з кістяком атома.

У певному сенсі атоми лужних металів є воднеподібними, проте не повністю. Справа в тому, що зовнішній електрон деформує електронний кістяк і тим самим спотворює поле, в якому рухається. У першому наближенні поле кістяка можна розглядати як суперпозицію поля точкового заряду  $+e$  і поля точкового диполя, розташованого в центрі кістяка. При цьому вісь диполя постійно спрямована до зовнішнього електрона. Тому рух останнього відбувається так, ніби поле кістяка, незважаючи на спотворення, зберігалось сферично-симетричним. Це дозволяє уявити потенційну енергію зовнішнього електрона в полі такого остова як

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r^2}, \quad (2.16)$$

де  $C$  - деяка постійна.

Рішення рівняння Шредінгера для електрона з потенційною енергією (6.18) призводить до того, що тепер дозволені значення енергії в області  $< 0$  (для пов'язаних станів зовнішнього електрона) залежатимуть не тільки від головного квантового числа  $n$  (як у випадку водню), а й від орбітального квантового числа  $l$ :

$$E_n = -\frac{\hbar R}{(n + \sigma_l)^2}, \quad (2.17)$$

де  $\sigma - l$  — рідбергівська поправка (або квантовий дефект), що залежить від  $l$ . Зауважимо, що у літію (див. рис. 6.3) основним станом є  $2s$ , оскільки стан з  $n = 1$  вже зайнятий двома електронами, що входять до складу кістяка.

Енергетичному рівню (6.19) відповідає терм, що має згідно (2.30) вид

$$T_{nl} = \frac{R}{(n + \sigma_l)^2}. \quad (2.18)$$



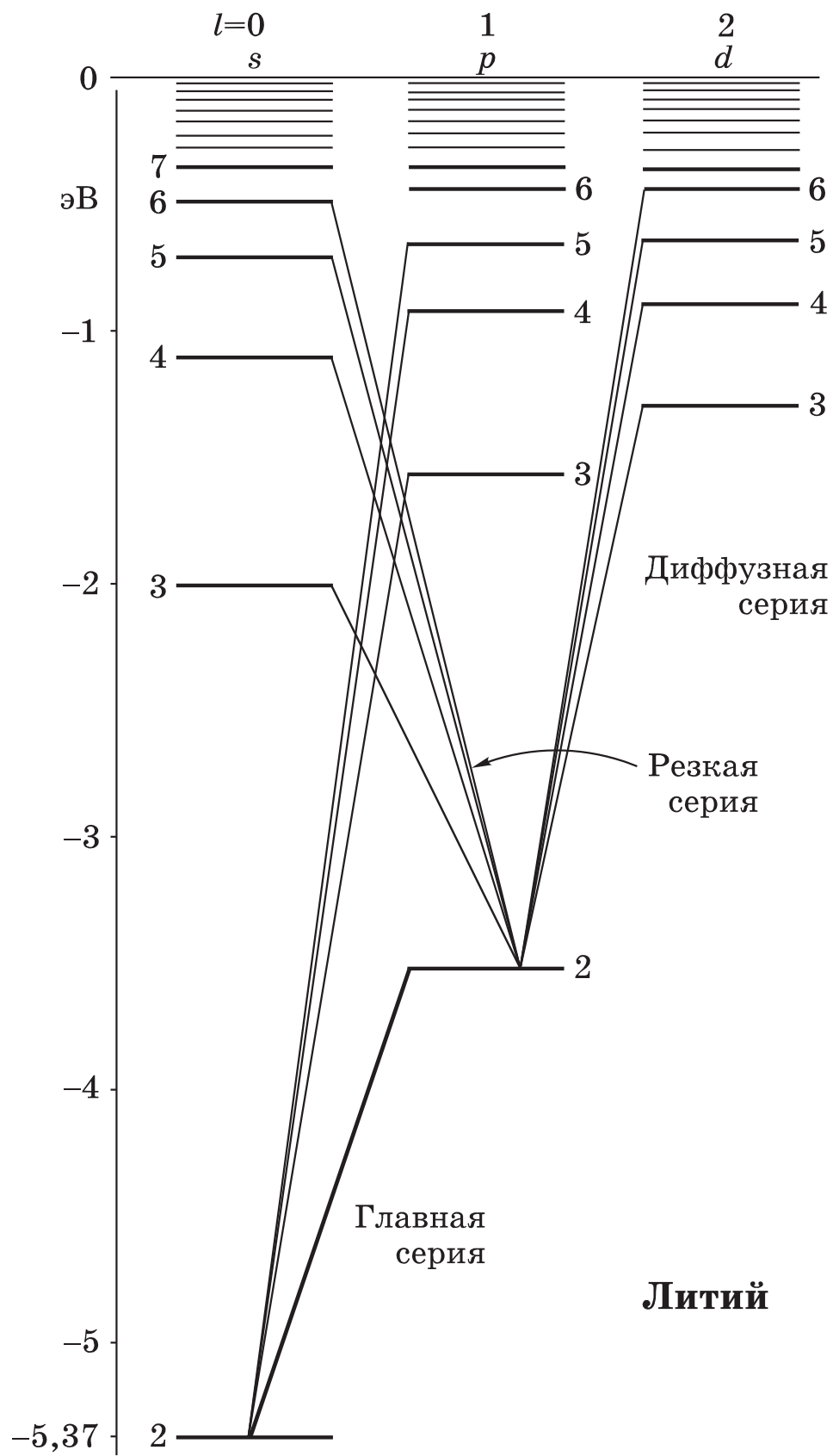


Рис. 2.3

Залежність енергії електрона від орбітального квантового числа  $l$  є важливим відмінністю рівнів енергії атомів лужних металів від рівнів енергії атома водню. Ця залежність означає, що у даному випадку знімається виродження по  $l$ . Фізично це пов'язано з тим, що в атомах лужних металів зовнішній електрон знаходиться в електричному полі атомного кістяка. Заряд останнього не точковий, і його розподіл дещо відрізняється від сферично-симетричного. Електричне поле кістяка вже не кулонівське (не  $\propto 1/r^2$ ). Завдяки цьому з'являється залежність енергії  $E$  електрона як від  $n$ , а й від  $l$ . Інакше кажучи, виродження по  $l$  знімається.

Дослідження спектрів іонів лужних металів показало, що сумарний момент імпульсу атомного остова (тобто ядра та  $Z - 1$  електронів) дорівнює нулю. Отже, орбітальний момент атома лужного металу виявляється рівним моменту його зовнішнього електрона і визначається квантовим числом  $l$  (що показано на рис. 6.3).

**Правило добору.** Випромінювання (і поглинання) відбувається у результаті переходу зовнішнього електрона з одного рівня на інший. Проте не всі переходи можливі. Можливими є лише ті, у яких орбітальне квантове число  $l$  зовнішнього електрона змінюється рівно на одиницю:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (2.19)$$

Це означає, що дозволеними є переходи лише між  $s$ - та  $p$ -станами, між  $p$ - та  $d$ -станами, тощо (див. рис. 6.3). Зауважимо також, головне квантове число  $n$  може змінюватися на будь-яке ціле число.

**Приклад.** Визначимо, скільки спектральних ліній випускатиме джерело, що складається з атомів літію, які постійно збуджують на рівень  $4s$ . Відповідно до правила відбору (6.21) таких переходів буде шість (див. рис. 6.3), це:

$$4s \rightarrow 3p, 4s \rightarrow 2p, 3p \rightarrow 3s, 3p \rightarrow 2s, 3s \rightarrow 2p, 2p \rightarrow 2s.$$

З погляду квантової теорії правила відбору пов'язані з ймовірністю переходу з одного квантового стану до іншого. Виявляється, ймовірність переходів, не дозволених правилами відбору, практично дорівнює нулю.

## §9.2. Спектральні серії і тонка структура

**Спектральні серії.** З урахуванням правила відбору (6.21) легко зрозуміти, що у спектрах атомів літію спостерігаються такі серії:

$$\begin{aligned} \text{головна} \quad \omega &= 2s - np \quad n = 2, 3, 4, \dots \\ \text{різка} \quad \omega &= 2p - ns \quad n = 3, 4, 5, \dots \\ \text{дифузна} \quad \omega &= 2p - nd \quad n = 3, 4, 5, \dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

. Тут  $\omega$  - частота лінії, що випускається. Спектральна лінія головної серії, що відповідає переходу  $2s - 2p$ , є найінтенсивнішою. Цю лінію називають резонансною.

Серії (6.22) записані у символічній формі. У явному вигляді їх записують як різниці двох відповідних термів. Наприклад, для головної серії літію:

$$\omega = \frac{R}{(2 + \sigma_s)^2} - \frac{R}{(n + \sigma_p)^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (2.21)$$

Аналогічно для інших серій. Зауважимо, що рідбергівські поправки у межах кожної серії практично постійні, але змінюються від серії до серії.

**Тонка структура спектральних ліній.** Дослідження спектральних ліній атомів лужних металів приладами з більшою роздільною здатністю виявило, що ці лінії є подвійними (дублетами), тобто утворюють тонку структуру.

Спектральні лінії, що складаються з кількох компонентів, називають мультиплетами. Число компонент у мультиплеті різних атомів може дорівнювати двом (дублети), трьом (триплети), чотирьом (квартети), тощо. Зокрема, спектральні лінії можуть бути і одиночними (синглети).

Тонка структура, тобто розщеплення спектральних ліній, очевидно, спричинена розщепленням самих енергетичних рівнів (термів). Разом з тим, це не впливає з вирішення рівняння Шредінгера. У чому ж причина такого загадкового розщеплення? Відповідь на це запитання – у наступному параграфі.

### §9.3. Спін електрона

**Гіпотеза спіна.** Тонка структура спектральних ліній, тобто їхнє розщеплення, як було сказано наприкінці попереднього параграфа, є наслідком розщеплення самих енергетичних рівнів. Це був перший експериментальний факт, що спонукав Гаудсмита та Уленбека (1925) висунути гіпотезу про наявність у електрона свого моменту, названого спіном. Надалі цю гіпотезу було підтверджено й інших дуже переконливих експериментальних фактів.

Гіпотеза спіна відразу відкрила можливість простого пояснення великої кількості експериментальних фактів, деякі з яких ми розглянемо далі.

Спін - це суттєво квантова величина, яка не має класичного аналога. Він нічого спільного не має з уявленням про частинку, що обертається, як спочатку припускали (звідси і назва).

Спін характеризує внутрішню властивість електрона подібно до маси і заряду. З'ясувалося, що спин є властивістю одночасно квантовою та релятивістською\*. На відміну від орбітального моменту, спін завжди зберігається (як внутрішня властивість).

**Спіновий момент** Спін електрона визначається за загальними законами квантової теорії. Аналогічно орбітальному моменту, певні значення в тому самому стані можуть мати квадрат спина  $M_s^2$  (а значить і модуль спина  $M_s$ ) і одна з його проекцій  $M_{sz}$  на довільно обрану вісь  $Z$ :

$$M_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad s = 1/2, \quad (2.22)$$

де  $s$  - спінове квантове число, і

$$M_{sz} = \hbar m_s, \quad m_s = \pm s = +1/2 \quad \text{та} \quad -1/2. \quad (2.23)$$

Значення  $s = 1/2$  отримано з таких міркувань. Аналогічно орбітальному моменту, число можливих значень проекції  $m_s$ , відповідних даному значенню  $s$ , дорівнює  $2s + 1$ . Експериментально було встановлено, що це число для електрона дорівнює двом, тобто  $2s + 1 = 2$ , звідки  $s = 1/2$ .

Зазначимо, що переважна більшість частинок має ненульовий спін. Наприклад, у протона та нейтрона  $s = 1/2$ , а у фотона  $s = 1$ .

Оскільки спин електрона  $s = 1/2$ , а його проекції  $m_s$  дорівнюють  $1/2$  і  $-1/2$ , стає зрозумілим, чому кратність виродження  $n$ -го енергетичного рівня атома водню дорівнює не  $n^2$ , а  $2n^2$ . Втім, це скоріше кратність виродження не  $n$ -го рівня, а сумарна кратність виродження двох підрівнів, які відповідають квантовому числу  $n$ .

## §9.4. Повний момент імпульсу електрона

**Правила складання кутових моментів.** З механічними моментами (орбітальним та спіновим) пов'язані магнітні моменти. Внаслідок їх взаємодії відбувається складання моментів — виникає повний момент імпульсу електрона. Символічно це записують так:  $\mathbf{M}_j = \mathbf{M}_l + \mathbf{M}_s$ , де  $j$  - квантове число повного моменту.

Правила складання кутових моментів у квантовій теорії не залежать від того, чи є моменти орбітальними чи спіновими. Тому повний момент електрона  $M_j$  визначається формулою, аналогічною формулам для орбітального та спінового моментів, а саме

$$M_j = \hbar\sqrt{j(j+1)}, \quad j = l + s = l \pm 1/2. \quad (2.24)$$

Таким чином, квантове число  $j$  є напівцілим, оскільки  $l$  — ціле, причому якщо  $l = 0$ , то  $j = s = 1/2$ . Крім того,  $j$  завжди позитивно.

У зв'язку зі знаками  $\pm$  перед спіном  $s$  в (6.26) умовно прийнято говорити, що спіновий момент або “сонаправлений” з орбітальним моментом (знак  $+$ ), або вони мають взаємно протилежний “напрямок” (знак  $-$ ).

Можливі проекції моменту (6.26) на вісь  $Z$  визначаються як

$$M_{jz} = \hbar m_j, \quad m_j = j, j-1, j-2, \dots, -j, \quad (2.25)$$

тобто при даному  $j$  можливі  $2j + 1$  квантових станів, що відрізняються значеннями  $m_j$ . Наприклад, при  $l = 1$

$$j_1 = 1 + 1/2 = 3/2, \quad m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2,$$

$$j_2 = 1 - 1/2 = 1/2, \quad m_j = 1/2, -1/2.$$

Якщо ж  $l = 0$ , то весь момент імпульсу суто спіновий.

**Загальні результати.** Випишемо власні значення кутових моментів (орбітального, спінового та повного) та їх проекцій на вісь  $Z$  в одній таблиці (табл. 6.3), щоб звернути увагу на їхню однотипність та полегшити запам'ятовування.

$M_l = \hbar\sqrt{l(l+1)},$	$l = 0, 1, 2, \dots,$	(2.26)
$M_{lz} = \hbar m_l,$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$	
$M_s = \hbar\sqrt{s(s+1)},$	$s = 1/2,$	
$M_{sz} = \hbar m_s,$	$m_s = +1/2, -1/2.$	
$M_j = \hbar\sqrt{j(j+1)},$	$j = l \pm s = l \pm 1/2,$	
$M_{jz} = \hbar m_j,$	$m_j = j, j-1, j-2, \dots, -j.$	

Надалі на ці формули неодноразово посилатимемося.

## §9.5. Тонка структура спектральних ліній

**Тонка структура.** Розглянемо на прикладі атома літію, як з допомогою спіна можна пояснити дублетну структуру ліній спектра. Внаслідок того, що момент атомного кістяка дорівнює нулю, момент атома літію дорівнює моменту зовнішнього (валентного) електрона. Момент цього електрона дорівнює сумі орбітального і спінового моментів. Повний момент даного електрона згідно (6.30) визначається квантовим числом  $j$ :

$$j = l \pm 1/2,$$

де  $l$  і  $1/2$  - орбітальне та спінове квантові числа. Причому у випадку  $l = 0$  квантове число  $j$  має лише одне значення:  $j = 1/2$ .

Ми вже знаємо, що моменти  $\mathbf{M}_l$  та  $\mathbf{M}_s$  взаємодіють один з одним. Енергія цієї взаємодії залежить від взаємної “орієнтації” орбітального та спінового моментів, що й призводить до розщеплення енергетичних рівнів. Таким чином, кожен рівень (терм) ряду  $P(l = 1)$  розщеплюється на два підрівні з  $j = 1/2$  та  $3/2$ , кожен рівень ряду  $D(l = 2)$  - на підрівні з  $j = 3/2$  та  $5/2$ , тощо. Виняток становлять рівні ряду  $S(l = 0)$ , яким відповідає лише одне значення  $j = 1/2$ ; тому рівні цього ряду не розщеплюються (залишаються синглетними).

Отже, кожен ряд рівнів, крім  $S$ -ряду, має дублетну структуру. Рівні (терми) прийнято позначати символом, що визначає значення квантових чисел  $l$ ,  $s$  і  $j$ , тобто по суті повністю “структуру” кутового моменту електрона. Символічно це записують так:

$$\nu(L)_j, \quad (2.27)$$

де  $L$  - символ стану, що визначається квантовим числом  $l$  - відповідно (6.10), тільки великими латинськими літерами:  $S, P, D$  і т.д.;  $\nu$  - так звана мультиплетність, вона пов'язана зі спіном:  $\nu = 2s + 1$ .

Випишемо кілька перших рядів термів атома лужних металів:

$$^2(S)_{1/2}; \ ^2(P)_{1/2}, \ ^2(P)_{3/2}; \ ^2(D)_{3/2}, \ ^2(D)_{5/2}; \ \dots \quad (2.28)$$

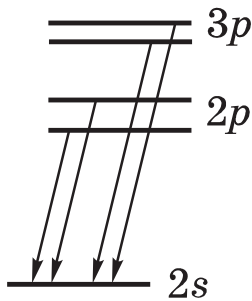


Рис. 2.4

Для атомів лужних металів дублетне розщеплення дуже мало (порівняно з відстанями між “основними” рівнями). Розмір тонкого розщеплення рівнів легких атомів трохи більше  $10^{-5}$  еВ. Для важких атомів воно може досягати десятих часток еВ (це вже важко назвати тонким розщепленням). Для порівняння наведемо різницю між двома рівнями на рис. 6.3, яка дорівнює  $\sim 2$  еВ.

**Правила відбору для  $j$ .** Для квантового числа  $j$  діє правило відбору, згідно з яким можливі лише такі переходи між рівнями, за яких

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (2.29)$$

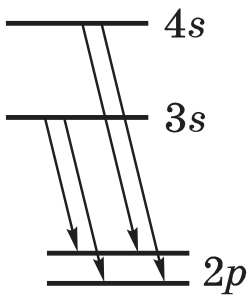


Рис. 2.5

Тонка структура спектральних ліній була виявлена експериментально і у атома водню. Але розщеплення рівнів атома водню виявилось дуже малим, і тому найчастіше їм просто нехтують (за винятком дуже тонких досліджень).

**Закономірності тонкої структури.** Пояснимо походження тонкої структури спектральних ліній, наприклад, літію, у трьох випадках.

*Головна серія.* В результаті переходів із сусідніх підрівнів  $p$ -термів на один і той же рівень  $2s$  виникають дві близько розташовані лінії, тобто дублет (рис. 6.4). Розщеплення різних  $p$ -термів буде різним, звідси і відмінність у розщепленні відповідних дублетів.

*Різка серія.* Переходи з  $s$ -рівнів на  $2p$ -рівень (рис. 6.5) призводить до одного і того ж розщеплення ліній цієї серії, оскільки у всіх ліній воно обумовлено розщепленням одного й того самого рівня  $2p$ .

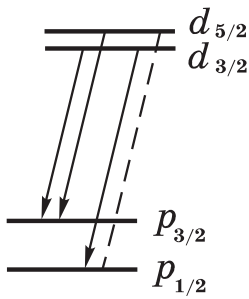


Рис. 2.6

*Дифузна серія.* Внаслідок переходів з  $d$ -рівня на  $2p$ -рівень (рис. 6.6) — спектральні лінії виявляються триплетами, оскільки переходи, у яких квантове число  $j$  змінюється на 2, заборонено правилом відбору (6.33). Таким є перехід  $d_{5/2} - 2p_{1/2}$ , зображений пунктиром. Розщеплення  $d$ -рівнів значно менше розщеплення  $2p$ -рівня. Тому компоненти триплету не завжди можна розрізнити, а самі лінії виходять розмитими (звідси назва серії).

Таким чином, тонка структура рівнів і спектральних ліній атомів лужних металів обумовлені спіном електрона, або, що те саме, спін-орбітальною взаємодією.

**Приклад.** У атомів деякого лужного металу головна лінія різкої серії з довжиною хвилі  $\lambda$  є дублетом, різниця довжин хвиль якого  $\Delta\lambda$ . Знайдемо величину розщеплення в частотах  $\omega$  наступних ліній цієї серії.

Оскільки всі лінії різкої серії обумовлені переходом з синглетних  $s$ -рівнів на той самий розщеплений нижній  $p$ -рівень, то різниця енергій переходів буде однаковою в кожному дублеті. Значить однаковим буде і розщеплення  $\Delta\omega$ . У нашому випадку  $\Delta\lambda \ll \lambda$ , тому, враховуючи зв'язок  $\omega = 2\pi c/\lambda$ , можна записати:

$$\Delta\omega = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \Delta\lambda.$$

## §9.6. Механічний момент багатоелектронного атома.

**Складання кутових моментів.** Як показує розрахунок (який ми опускаємо), сумарний орбітальний момент системи визначається виразом

$$M_L = \hbar \sqrt{L(L+1)}, \quad (2.30)$$

де  $L$  — орбітальне квантове число результуючого моменту.

У разі системи з двох частинок з орбітальними моментами  $l_1$  і  $l_2$  квантове число  $L$  — ціле, позитивне може мати такі значення:

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2|. \quad (2.31)$$

Звідси випливає, що  $L$  (а отже, і результуючий момент) може мати  $2l_1 + 1$  або  $2l_2 + 1$  різних значень (потрібно взяти менше двох значень  $l$ ). Це легко перевірити; наприклад, для  $l_1 = 2$  і  $l_2 = 3$  отримуємо  $2 \times 2 + 1 = 5$  різних значень  $L$ : 5, 4, 3, 2, 1.

Якщо система складається не з двох, а з багатьох частинок, то квантове число  $L$ , яке визначає результуючий орбітальний момент, знаходиться шляхом послідовного застосування правила (6.35), але ми не зупинятимемося на цьому, оскільки надалі нам це не знадобиться.

Проекція результуючого орбітального моменту на деякий напрямок  $Z$  визначається аналогічно (6.28):

$$M_z = \hbar m_L, \quad m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L. \quad (2.32)$$

Подібним чином визначається і сумарний спиновий момент системи:

$$M_S = \hbar \sqrt{S(S+1)}, \quad (2.33)$$

де квантове число  $S$  результуючого спинового моменту може бути цілим або напівцілим — залежно від числа частинок — парного чи непарного. Якщо число  $N$  частинок парне, то  $S = Ns, Ns-1, \dots, 0$ , де  $s = 1/2$ , тобто у цьому випадку  $S$  — цілі числа. Наприклад, при  $N = 4$  число  $S$  може дорівнювати 2, 1, 0.

Якщо ж число частинок  $N$  непарне, то  $S$  приймає всі напівцілі значення від  $Ns$  до  $s$ , де  $s = 1/2$ . Наприклад, при  $N = 5$  можливі значення  $S$  дорівнюють 5/2, 3/2 та 1/2.

**Типи зв'язків у багатоелектронних атомах.** У багатоелектронному атомі кожен електрон можна характеризувати орбітальним і спіновим моментами. Виникає природне питання: чому дорівнює повний механічний момент атома? Відповідь це питання залежить від того, які моменти взаємодіють один з одним сильніше: орбітальні, спінові чи спін-орбітальні.

Виявляється, найбільш важливим і поширеним є так званий нормальний зв'язок, або зв'язок Рессель-Саундерса. Цей зв'язок полягає в тому, що орбітальні моменти електронів взаємодіють між собою сильніше, ніж зі спіновими моментами. Аналогічно поведуться і спінові моменти. Внаслідок цього всі орбітальні моменти складаються в результуючий орбітальний момент  $M_L$ , а спінові — в результуючий момент  $M_S$ . А потім взаємодія між  $M_L$  та  $M_S$  визначає сумарний момент  $M_J$  атома:

$$M_J = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (2.34)$$

де квантове число  $J$  повного моменту може мати одне з наступних значень:  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ .

Значить,  $J$  буде цілим, якщо  $S$  ціле (тобто при парному числі електронів), або напівцілим, якщо  $S$  напівціле (при непарному числі електронів). Так наприклад,

L	S	Можливі значення J
2	1	3, 2, 1
2	3/2	7/2, 5/2, 3/2, 1/2

Такий вид зв'язку, як правило, властивий легким, або не надто важким атомам.

Однак нормальний зв'язок не є єдино можливим. Це лише один із крайніх випадків зв'язку. Інший крайній випадок — так званий  $j \sim j$  зв'язок, коли домінуючою у кожного



електрона виявляється спін-орбітальна взаємодія. У цьому випадку сумарний момент атома  $\mathbf{M}_J = \sum_j \mathbf{M}_j$ , тобто дорівнює сумі окремих спін-орбітальних моментів  $M_j$ .

Такий зв'язок зустрічається у важких атомів, але нечасто. В основному здійснюються більш складні проміжні види зв'язку. Але ми їх зачіпати не будемо, обмежившись в основному лише нормальним зв'язком, як найбільш важливим і таким, що найчастіше зустрічається.

**Спектральні позначення.** У разі нормального зв'язку терми прийнято позначати символами, подібними (6.31):

$$\nu(L)_J, \quad (2.35)$$

де  $\nu = 2S + 1$  – мультиплетність, а  $J$  – квантове число повного моменту. Відмінність з позначенням (6.31) лише тому, що малі літери  $s$  і  $j$  замінені на відповідні великі  $S$  і  $J$ .

Наведемо приклади термів систем із двома електронами. Тут можливі два випадки:  $S = 0$  (спини електронів протилежні) та  $S = 1$  (спини спрямовані однаково).

У першому випадку  $J = L$  і  $2S + 1 = 1$ , тобто всі терми — синглети. У другому випадку  $2S + 1 = 3$ , тобто всі три терми — триплети. Причому у другий випадку можливі три значення  $J$ :  $L + 1$ ,  $L$  і  $|L - 1|$ . Сказане для наочності зведено у таблицях 6.4 та 6.5.

S	L	J	Синглети
0	0	0	$^1S_0$
0	1	1	$^1P_1$
0	2	2	$^1D_2$

S	L	J	Триплети
1	0	1, 0	$^3S_1, ^3S_0$
1	1	2, 1, 0	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$
1	2	3, 2, 1	$^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$

Слід зазначити, що мультиплетність  $\nu$  дає кількість підрівнів тільки у випадку  $S < L$  (у випадку ж  $S > L$ , число підрівнів дорівнює  $2L + 1$ ).

**Правила добору.** При розгляді зовнішнього електрона в атомах лужних металів було зазначено, що не всі переходи між термами є можливими. Можливі лише ті, що підкоряються правилам відбору (6.21) та (6.33).

Для розгляду складних атомів правила відбору необхідно уточнити. Емпірично було встановлено, що за нормального зв'язку правила відбору для квантових чисел  $L$ ,  $S$  та  $J$  є такими:

$$\Delta L = 0, \pm 1. \quad (2.36)$$

$$\Delta S = 0. \quad (2.37)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1. \quad (2.38)$$

Однак перехід  $J = 0 \rightarrow J = 0$  заборонений.

Зазначені правила відбору обґрунтовані квантовою теорією, але вони ймовірністі і не завжди є досить жорсткими (втім, ці випадки ми розглядати не будемо). Нагадаємо, що суть цих правил у тому, що лише за таких змін квантових чисел  $L$ ,  $S$ ,  $J$  ймовірність відповідних переходів між квантовими рівнями є суттєвою.

# Тема 5. Періодична система елементів

## Лекція 10. Періодична система елементів

### §10.1. Принцип Паулі

У попередніх параграфах цього розділу ми з'ясували, що електрони в атомах можуть перебувати в різних станах, яким відповідають різні набори четвірки квантових чисел  $n, l, m_l, m_s$ , або  $n, l, j, m_j$ .

Нехай атом перебуває у незбудженому стані. З'ясуємо, у яких станах при цьому можуть бути його електрони.

На перший погляд видається, що всі електрони мають заповнити рівень із найменшою можливою енергією. Але досвід показує, що це не так.

У міру збільшення порядкового номера  $Z$  атома відбувається послідовне строго упорядковане заповнення електронних рівнів атома. Пояснення такого порядку заповнення рівнів знайшов Паулі (1940). Це було велике відкриття, згодом назване принципом Паулі:

у будь-якому квантовому стані може знаходитися не більше одного електрона.

Тому кожен наступний електрон незбудженого атома має займати найглибший із ще незаповнених рівнів. Ретельна перевірка стала переконливим підтвердженням принципу Паулі.

Іншими словами, в атомі (і в будь-якій квантовій системі) не може бути електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел.

Саме принцип Паулі пояснив, чому електрони в атомах не виявляються всі на найнижчому дозволеному енергетичному рівні.

### §10.2. Заповнення електронних оболонок

У § 6.3 було показано, що даному значенню  $n$  відповідає  $2n^2$  станів, що відрізняються один від одного значеннями квантових чисел  $l, m_l, m_s$ . Сукупність електронів атома з однаковими значеннями квантового числа  $n$  утворює так звану оболонку. Відповідно до значення  $n$  оболонки позначають великими буквами латинського алфавіту таким чином:

Значення n	1	2	3	4	5	6
Оболонка	K	L	M	N	O	P

Оболонка	K	L					M							
Підоболочка ( $n, l$ )	1s	2s	2p			3s	3p			3d				
$m_l$	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	-2
$m_s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Кількість електронів	2	2	6			2	6			10				

Оболонки поділяють на підоболочки, що відрізняються квантовим числом  $l$  (деякі автори називають оболонки шарами, а підоболочки - оболонками, тому треба бути уважним до прийнятої термінології). Різні стани в підоболочці відрізняються значеннями квантових чисел  $m_l$  та  $m_s$ . Число станів у підоболочці дорівнює  $2(2l + 1)$ .

Подоболонки позначають або великою латинською літерою з числовим індексом ( $K, L_1, L_2, \dots$ ) або у вигляді

$$1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; \dots,$$

де цифра означає квантове число  $n$ , тобто належність до відповідної оболонки ( $K, L, \dots$ ).

Можливі стани електронів в атомі та їх розподіл за оболонками та підоболочками показано в табл. 6.6, в якій замість позначень  $m_s = +1/2$  та  $-1/2$  використані для наочності стрілки  $\uparrow$  та  $\downarrow$ . Видно, що кількість можливих станів у  $K, L, M, \dots$  оболонках дорівнює відповідно 2, 8, 18,  $\dots$ , тобто дорівнює  $2n^2$ .

Повністю заповнені оболонки і подоболочки мають  $L = 0$  і  $S = 0$ , отже, і  $J = 0$ . Наприклад,  $3d$ -подоболочка: сумарне квантове число  $m_L = \sum m_l = 0$ , і це єдине значення, тому  $L = 0$ . Аналогічно зі спіном. Отже, дійсно,  $J = 0$ . Це важливий результат: за певних квантових чисел  $L$  і  $S$  атома заповнені підоболочки можна не брати до уваги (ми вже використовували це у разі атомів лужних металів).

**Приклад.** З'ясуємо, у якого атома елемента заповнені  $K, L$  і  $4s$ -подоболочка і наполовину  $4p$ -подоболочка.

Вирішення цього питання зводиться до знаходження атомного номера  $Z$ , який дорівнює числу електронів в атомі. У кожній оболонці є  $2n^2$  електронів. Значить, у заповнених  $K, L$ , — оболонках міститься  $2 + 8 + 18 = 28$  електронів. У  $4s$ -подоболочці - два електрони і в наполовину заповненій  $4p$ -подоболочці три електрони. Таким чином, всього електронів  $28 + 2 + 3 = 33$ . Це і є  $Z$ , що відповідає атому As.

			K	L		M			N		
Z	Символ	Елемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	Основний терм
1	H	Водень	1	-	-	-	-	-	-	-	$^2S_{1/2}$
2	He	Гелій	2	-	-	-	-	-	-	-	$^1S_0$
3	Li	Літій	2	1	-	-	-	-	-	-	$^2S_{1/2}$
4	Be	Берилій	2	2	-	-	-	-	-	-	$^1S_0$
5	B	Бор	2	2	1	-	-	-	-	-	$^2P_{1/2}$
6	C	Вуглець	2	2	2	-	-	-	-	-	$^3P_0$
7	N	Азот	2	2	3	-	-	-	-	-	$^4S_{3/2}$
8	O	Кисень	2	2	4	-	-	-	-	-	$^3P_2$
9	F	Фтор	2	2	5	-	-	-	-	-	$^2_{3/2}$
10	Ne	Неон	2	2	6	-	-	-	-	-	$^1S_0$
11	Na	Натрій	2	2	6	1	-	-	-	-	$^2S_{1/2}$
12	Mg	Магній	2	2	6	2	-	-	-	-	$^2S_{1/2}$
13	Al	Алюміній	2	2	6	2	1	-	-	-	$^1S_0$
14	Si	Кремній	2	2	6	2	2	-	-	-	$^2_{1/2}$
15	P	Фосфор	2	2	6	2	3	-	-	-	$^3_0$
16	S	Сірка	2	2	6	2	4	-	-	-	$^4S_{3/2}$
17	Cl	Хлор	2	2	6	2	5	-	-	-	$^3P_{3/2}$
18	Ar	Аргон	2	2	6	2	6	-	-	-	$^1S_0$
19	K	Калій	2	2	6	2	6	-	1	-	$^2S_{1/2}$
20	Ca	Кальцій	2	2	6	2	6	-	2	-	$^1S_0$
21	Sc	Скандій	2	2	6	2	6	1	2	-	$^2D_{3/2}$
22	Ti	Титан	2	2	6	2	6	2	2	-	$^3F_2$

### §10.3. Про періодичну систему елементів.

Розуміння періодичної системи елементів ґрунтується на ідеї про оболонкову структуру електронної хмари атома. Процес забудови перших 22 елементів періодичної системи представлений у таблиці 6.7.

Кожен наступний атом виходить із попереднього додаванням заряду ядра на одиницю ( $e$ ) та додаванням одного електрона, який поміщають у дозволений принципом Паулі стан із найменшою енергією. Так, третій елемент (літій) має, крім заповненої  $K$ -оболонки, один електрон у подоболичці  $2s$ . Цей електрон пов'язаний з ядром слабше за інших і є зовнішнім (валентним, оптичним). Основний стан цього електрона характеризується значенням  $n = 2$ . Цим, до речі, пояснюється, чому на схемі рівнів атома літію (див. рис. 6.3) основний рівень позначений цифрою 2.

#### Деякі коментарі до періодичної системи.

1. Розподіл електронів за станами називають електронною конфігурацією. Їх познача-

			K	L		M			N		
Z	Символ	Елемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	Основний терм
23	V	Ванадій	2	2	6	2	6	3	2	-	-
24	Cr	Хром	2	2	6	2	6	4	2	-	-
25	Mn	Манган	2	2	6	2	6	5	2	-	-
26	Fe	Залізо	2	2	6	2	6	6	2	-	-
27	Co	Кобальт	2	2	6	2	6	7	2	-	-
28	Ni	Нікель	2	2	6	2	6	8	2	-	-
29	Cu	Мідь	2	2	6	2	6	10	1	-	-
30	Zn	Цинк	2	2	6	2	6	10	2	-	-
31	Ga	Галій	2	2	6	2	6	10	2	1	-
32	Ge	Германій	2	2	6	2	6	10	2	2	-
33	As	Арсен	2	2	6	2	6	10	2	3	-
34	Se	Селен	2	2	6	2	6	10	2	4	-
35	Br	Бром	2	2	6	2	6	10	2	5	-
36	Kr	Кріптон	2	2	6	2	6	10	2	6	-

ють символічно, наприклад, так:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s.$$

Це означає, що в атомі є два  $1s$ -електрони, два  $2s$ -електрони, шість  $2p$ -електронів і один  $3s$ -електрон. З таблиці 6.7 видно, що це електронна конфігурація атома  $Na$ .

2. Оболонку (або підболочку), повністю заповнену електронами, називають замкнутою. У попередньому параграфі ми встановили, що всі три квантові числа ( $L, S, J$ ) у замкнутих оболонках (і підболочках) дорівнюють нулю. Основними термами таких оболонок є  $^1S_0$ . У таблиці 6.7 в атомів  $Be, Ne, Mg$  та інших. Електрони в кожній підболочці називають еквівалентними, мають однакові значення  $n$  і  $l$ .

3. До атома калію  $K$  послідовність наповнення оболонок і підболочок має “ідеальний” характер. Перший “збій” відбувається з атомом  $K$ : зовнішній електрон замість  $3d$ -стану займає стан  $4s$ . Подібне — не єдиний випадок у періодичній системі, і це пов’язано з тим, що такі конфігурації виявляються більш вигідними в енергетичному відношенні (розрахунок це повністю підтвердив).

4. Періодичність хімічних і ряду фізичних властивостей атомів, що спостерігається, пояснюється поведінкою зовнішніх валентних електронів. З’ясувалося, що ця періодичність пов’язана з певною періодичністю електронної конфігурації атомів, зокрема конфігурацією зовнішніх електронів.

5. У правій колонці табл. 6.7 наведено основні терми атомів. Для перших чотирьох атомів визначення основного стану не викликає труднощів — для цього достатньо принципу Паулі. Але вже для атома бору  $B$  виникає невизначеність: одному  $p$ -електрону відповідає

$l = 1$  і  $s = 1/2$ , звідки  $j = 3/2$  або  $1/2$ , тобто є два стани:  $P_{3/2}$  і  $P_{1/2}$ . Який з них є основним, можна вирішити лише за допомогою правил Хунда.

## §10.4. Правила Хунда

Це напівемпіричні правила, що стосуються системи еквівалентних електронів (у них  $n$  і  $l$  однакові), тобто для електронів, що знаходяться в одній підболочці. Цих правил два:

1. Мінімальна енергія даної електронної конфігурації має терм з найбільшим можливим значенням спина  $S$  і з найбільшим можливим при такому  $S$  значенні  $L$ .

2. При цьому квантове число

$$J = \begin{cases} |L - S|, & \text{якщо підболочка заповнена менше, ніж наполовину;} \\ L + S & \text{в інших випадках.} \end{cases}$$

Застосуємо ці правила до  $p$ -оболонки. У ній всього можуть перебувати  $2(2l + 1) = 6$  електронів. Візьмемо, наприклад, атом кисню  $O$  (у нього електронна конфігурація, як видно з табл.6.7, має вид  $1s^2 2s^2 p^4$ ), тобто  $p$ -підболочка заповнена не повністю. Зобразимо стан із різними значеннями  $m_l$ . Для  $p$ -підболочки це будуть  $+1/2$ ,  $0$  і  $-1/2$ , тобто три стани:

$m_l$	$+1/2$	$0$	$-1/2$
$m_s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

Потім заповнюватимемо ці стани (комірки) електронами. Кожен електрон  $m_s = +1/2$  або  $-1/2$ . Для наочності ці значення  $m_s$  будемо, як і раніше, зображати стрілками  $\uparrow$  і  $\downarrow$ , відповідно.

Почнемо із заповнення станів спінами (таких у кожному стані може бути не більше одного згідно з принципом Паулі). Четвертий електрон зі спіном  $\downarrow$ , що залишився, треба помістити в такий стан,  $m_l$  якого максимальний. Таким чином ми забезпечуємо максимальні значення  $m_S$  та  $m_L$ :

$$m_S = \sum m_s = 1, \quad m_L = \sum m_l = 1.$$

Але максимальні значення  $m_S$  і  $m_L$  дорівнюють  $S$  і  $L$ , тобто  $S = 1$  і  $L = 1$ . У нашому випадку підболочка заповнена більш ніж наполовину, тому згідно з другим правилом Хунда  $J = L + S = 2$ . Таким чином, основний терм цієї конфігурації це  ${}^3P_2$ .

Повернемося до атома бору  $B$ . У нього в незаповненій  $p$ -підболочці лише один електрон. Легко збагнути, що в цьому випадку максимальні значення  $m_S = 1/2$  і  $m_L = +1$ , а значить,  $L = 1$  і  $S = 1/2$ . Підболочка заповнена менше, ніж наполовину, тому  $J = |L - S| = 1/2$ . І ми приходимо до того, що основним термом є  ${}^2P_{1/2}$ .

Розглянемо як приклад зворотнє завдання.

**Приклад.** Знайдемо за допомогою правил Хунда число електронів у єдиній незаповненій підболочці атома, основний терм якого  ${}^3F_2$ .

Символ  $F$  означає, що  $L = 3$ . Спинове число знаходимо з мультиплетності:  $3 = 2S + 1$ , звідки  $S = 1$ . Оскільки  $J = 2$ , воно може бути представлене тільки як  $J = L \supset S$ , а це означає, згідно з другим правилом Хунда, що підболочка  $d$  (їй відповідає  $L = 3$ ) заповнена менше, ніж наполовину, і тільки таким чином:

$m_l$	+2	+1	0	-1	-2
$m_s$	↑	↑			

Їй відповідає електронна конфігурація  $d^2$ . Наприклад, атом титану  $Ti$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^2 4s$ ).

## §10.5. Характеристичні рентгенівські спектри

Рентгенівські спектри, що виникають під час бомбардування електронами антикатада рентгенівської трубки, бувають двох видів: суцільні та лінійчасті. Суцільні спектри виникають при гальмуванні швидких електронів речовині антикатада і є звичайним гальмівним випромінюванням електронів (див. § 1.2). Вигляд цих спектрів залежить від матеріалу антикатада.

При підвищенні напруги на трубці поряд із суцільним спектром утворюється лінійний. Він складається з окремих ліній та залежить від матеріалу антикатаду. Кожен елемент має свій характерний для нього лінійний спектр. Тому такі спектри називають характерними. Зі збільшенням напруги на рентгенівській трубці короткохвильова межа суцільного спектра зміщується (див. § 1.2), лінії ж характеристичного спектру стають лише інтенсивнішими, не змінюючи свого розташування.

### Особливості характеристичних спектрів.

1. На відміну від оптичних лінійчастих спектрів з їх складністю та різноманітністю, рентгенівські характеристичні спектри різних елементів відрізняються простотою та одноманітністю. Зі зростанням атомного номера  $Z$  елемента вони монотонно зміщуються в короткохвильову сторону.

2. Характеристичні спектри різних елементів мають подібний характер (однотипні) і не змінюються, якщо цікавий для нас елемент перебуває у поєднанні з іншими. Це можна пояснити тим, що характеристичні спектри виникають при переходах електронів у внутрішніх частинах атома, частинах, мають подібну будову.

3. Характеристичні спектри складаються з кількох серій:  $K, L, \dots$ . Кожна серія - з невеликої кількості ліній:  $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots, L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, \dots$  і т.д. порядок зменшення довжини хвилі  $\lambda$ .



Аналіз характеристичних спектрів призвів до розуміння, що атомам властива система рентгенівських термів  $K, L, \dots$  (рис. 6.7). На цьому ж малюнку показано схему виникнення характеристичних спектрів.

Порушення атома виникає при видаленні одного з внутрішніх електронів (під дією електронів або фотонів досить великої енергії). Якщо виривається один з двох електронів  $K$ -рівня ( $n = 1$ ), то місце, що звільнилося, може бути зайняте електроном з будь-якого більш високого рівня:  $L, \dots, N$ , і т. д. В результаті виникає  $K$ -серія. Подібним чином виникають і інші серії:  $L, \dots$

Серія  $K$ , як видно із рис. 6.7, неодмінно супроводжується появою та інших серій, оскільки при випусканні її ліній звільняються електрони на рівнях  $L$ , та ін., які у свою чергу заповнюватимуться електронами з вищих рівнів.

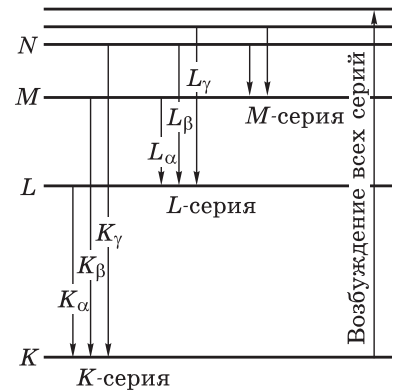


Рис. 2.7

**Закон Мозлі.** Мозлі (1913) експериментально встановив закон, згідно з яким частота  $\omega$   $K_\alpha$ -ліній залежить від атомного номера  $Z$  елемента як (6.43) де  $R$  - постійна Рідберга ( $2.07 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ),  $\sigma$  - постійна, практично рівна одиниці ( $\sigma \approx 1$ ) для легких елементів. Цей закон зіграв у свій час важливу роль при уточненні розташування елементів у періодичній системі.

**Приклад.** Обчислимо різницю  $\Delta E$  енергій зв'язку  $K$ - і  $L$ -електронів ванадію ( $Z = 23$ ).

Достатньо звернутися до рис. 6.7, і ми побачимо, що різницю енергій зв'язку, що шукається, дорівнює просто енергії переходу між  $L$ - і  $K$ -рівнями, яка пов'язана з частотою  $K_\alpha$ -лінії, тобто із законом Мозлі. Таким чином,

$$\Delta E = \hbar \omega_{K_\alpha} = \frac{3}{4} \hbar R (Z - 1)^2 = 5 \text{ кеВ.}$$

Закон Мозлі досить точно виконується для легких елементів. Для важких елементів поправка  $\sigma$  значно відрізняється від одиниці; наприклад, для олова (0.29), цезію (0.00) та вольфраму (−2.1).

З одного боку, ясно, що частоти, що фігурують у законі Мозлі, обумовлені переходами між відповідними рентгенівськими термами. З іншого боку, спроби представити значення  $w$  як різницю термів виду  $w = R(Z \sim \sigma)^2 / n^2$  слід визнати невдалими: дуже сильно відрізняються поправки  $\sigma$  для різних термів. У чому тут справа — це ще з'ясувати, але сконструювати закон Мозлі (6.43) за допомогою такого виду термів не вдається.

**Особливості діапазону поглинання.** Коефіцієнт поглинання  $\mu$  речовини при проходженні через нього рентгенівського випромінювання взагалі зростає зі збільшенням довжини хвилі. Однак при деякому значенні  $\lambda_K$  він різко падає, а потім починає знову плавно зростати (рис. 6.8, де показані та лінії випромінювання).

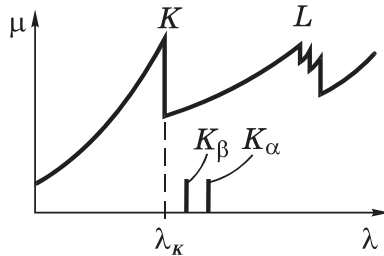


Рис. 2.8

Така особливість поглинання речовиною рентгенівського випромінювання пояснюється досить просто. Нехай довжина хвилі рентгенівського випромінювання настільки мала, що збуджується  $K$ -рівень, отже, й інші. За рахунок цього інтенсивність пучка, що проходить через речовину, буде зменшуватися. При збільшенні довжини хвилі, починаючи з деякого значення  $\lambda_K$ , енергії рентгенівського кванта стає вже недостатньо, щоб збудити  $K$ -рівень. У результаті поглинання різко зменшується. З'являється так званий  $K$ -край смуги

поглинання. При подальшому збільшенні довжини хвилі на кривій поглинання з'являється новий  $L$ -край поглинання, що складається з трьох зубців:  $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$  (див. рис. 6.8). Подальше збільшення довжини хвилі супроводжується появою  $-$ краю смуги поглинання, що складається з п'яти зубців, і т. д. Зауважимо, що для легких елементів зубці розташовані дуже тісно, і при розрахунках часто їх характеризують однією довжиною хвилі  $\lambda_L$  або  $\lambda_M$ .

Отже, наприклад,  $K$ -край смуги поглинання ( $\lambda_K$ ) пов'язаний із припиненням порушення  $K$ -рівня. Це означає, що довжина хвилі  $\lambda_K$  характеризує енергію зв'язку  $K$ -електрона ( $E_K$ ):

$$E_K = \hbar\omega_K = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda_K} = \frac{1.24}{\lambda_K} \text{ кеВ.} \quad (2.39)$$

Значення довжин хвиль, що відповідають  $K$ - та  $L$ -краям поглинання для різних елементів, визначені експериментально та представлені у вигляді спеціальних таблиць.

**Тонка структура рентгенівських спектрів.** Більш детальний аналіз характеристичних спектрів призвів до уточнення структури рентгенівських термів (рис. 6.9).  $K$ -терм залишається поодиноким.  $L$ -терм виявився потрійним,  $-$ терм п'ятикратним.

Пояснимо причину розщеплення. Насамперед зазначимо, що ми зустрічаємося тут із випадком  $jj$ -зв'язку, який здійснюється у глибинних шарах важких атомів. У  $K$ -оболонки  $n = 1$ , отже кожен електрон має  $l = 0$ ,  $s = 1/2$  та  $j = 1/2$  (це єдине значення).

У  $L$ -оболонки  $n = 2$ , кожен електрон має  $l = 0$  або  $1$ . При

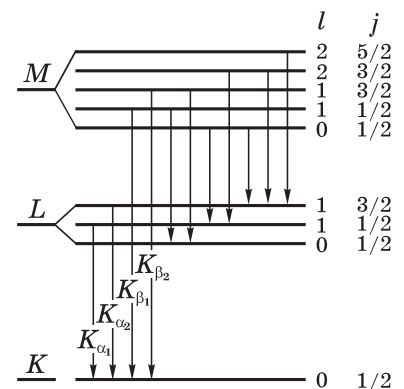


Рис. 2.9

$l = 0$   $j = 1/2$ , а при  $l = 1$  згідно (6.30)  $j = 1/2$  та  $3/2$ . Отже, ми маємо тут три підрівні в точній відповідності до кратності  $L$ —краю смуги поглинання. Зокрема, при  $n = 2$  ( $L$ —оболонка)

$l$	0	1
$j$	1/2	1/2, 3/2

Аналогічно для  $n$ —оболонки тощо (рис. 6.9).

Крім того, необхідно врахувати, що можливі лише ті переходи між термами, які підкоряються правилам добору:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1. \quad (2.40)$$

Тепер мають бути зрозумілими зображені на рис. 6.9 переходи: тільки вони задовольняють ці правила відбору. Ми, що лінії  $K$ —серії мають дублетну структуру. Компоненти дублетів позначають індексами  $\alpha_1, \alpha_2; \beta_1, \beta_2$  і т. д. Наприклад,  $K_\alpha$ —лінія являє собою дублет  $K_{\alpha 1}$  та  $K_{\alpha 2}$ .

Серія  $L$  та інші мають більше складну мультиплетну структуру.

# Тема 6. Магнітні властивості атомів

## Лекція 11. Магнітні властивості атомів

### §11.1. Орбітальний магнітний момент атома

Раніше неодноразово зазначалося, що з механічним моментом атома пов'язаний магнітний момент  $\mu$ . У §2.3 було отримано класичний вираз (2.33) для зв'язку  $\mu$  з  $M$ , обумовленої орбітальним рухом електрона в атомі водню. У квантовій теорії величини  $\mu$  і  $M$  слід замінити операторами  $\hat{\mu}$  та  $\hat{M}$ :

$$\mu_L = -\mu\sqrt{L(L+1)}, \quad L = 0, 1, 2, \dots \quad (2.41)$$

$$\mu_{Lz} = -\mu m_L, \quad m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L, \quad (2.42)$$

де  $\mu$  - магнетон Бора (2.36):  $\mu = e\hbar/2mc$ . Він грає роль кванта магнітного моменту (точніше його проекції  $\mu_z$ ).

Звідси випливає, вивчення властивостей магнітного моменту електрона зводиться до вивчення властивостей операторів  $\hat{\mu}$  і  $\hat{\mu}_z$ .

На закінчення зазначимо, що

1) ставлення магнітного моменту до механічного, тобто

$$\mu/M = e/2mc, \quad (2.43)$$

називають гіромагнітним відношенням;

2) знак мінус у наведених вище формулах вказує на те, що “вектори”  $\mu$  і  $M$  взаємно протилежні за напрямом (у класичному сенсі поняття “векторів”).

### §11.2. Досліди Штерна та Герлаха

Наявність в атомів магнітних моментів та його квантування було доведено експериментально Штерном і Герлахом (1921). У їх досліді пучок атомів пропускався крізь сильно неоднорідне поперечне магнітне поле (рис. 7.1 а). Необхідний ступінь неоднорідності поля досягався за допомогою спеціальної форми полюсних наконечників  $N$  та  $S$  електромагніту

(рис. 7.1, б). Після проходження магнітного поля пучок атомів потрапляв на фотопластинку  $P$  та залишав на ній слід.

Якщо атоми мають магнітний момент, то згідно з електродинамікою на них діятиме сила, проекція якої на вісь  $Z$  (див. рис. 7.1, б)

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}, \quad (2.44)$$

де  $\mu_z$  - проекція магнітного моменту атома на вісь  $Z$ . З цієї формули видно, що для отримання необхідного ефекту при малих значеннях  $\mu_z$  потрібно забезпечити досить велику неоднорідність поля, тобто  $\partial B/\partial z$ . Це досягалося за допомогою зазначеної форми полюсних наконечників.

За відсутності магнітного поля слід пучка на фотопластинці  $P$  мав вигляд однієї смужки ( $z = 0$ ). При включенні магнітного поля спостерігалось розщеплення пучка (рис. 7.1, в), що було наслідком квантування проекції магнітного моменту  $\mu_z$  у формулі (7.5):  $\mu_z$  може приймати тільки ряд дискретних значень. У дослідях виявилось також, що для різних атомів число компонентів, на які розщеплювався пучок, було або непарним, або парним.

Аналіз отриманих результатів показав, що непарне число компонент виникає у атомів, що мають тільки орбітальний механічний момент  $L$ , тоді магнітне поле знімає виродження по  $L$  і число компонент (значень  $\mu_L$ ) буде дорівнює  $2L + 1$ , тобто непарним.

Якщо момент атома є сумою орбітального і спінового, тобто визначається квантовим числом  $J$ , то число компонент буде дорівнює  $2J + 1$ , і залежно від того, напівцілим або цілим буде значення  $J$ , число компонент буде відповідно парним або непарним.

Зокрема, при пропущенні атомів водню або срібла пучок розщеплювався на дві компоненти, що свого часу стало повною несподіванкою, оскільки в основному стані їх орбітальні моменти дорівнювали нулю (а спінові моменти були ще невідомі), і пучок не повинен був розщеплюватися. Але незабаром пояснення було знайдено: ці атоми мають спіновий момент ( $s = 1/2$ ), і число  $2s + 1$  компонент  $m_s$  у повній відповідності до досвіду дорівнює двом.

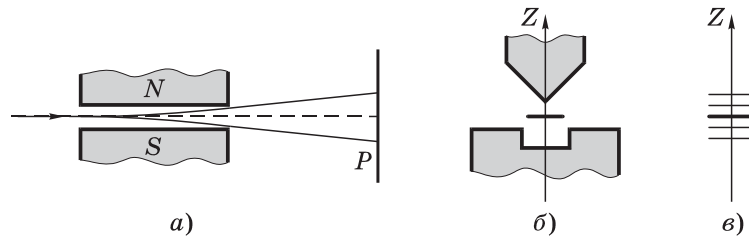


Рис. 2.10

### §11.3. Спіновий магнітний момент атома

Знаючи ступінь неоднорідності магнітного поля, тобто  $\partial B_z/\partial z$ , Штерн і Герлах за величиною розщеплення пучка на фотопластинці розраховували значення проекції спінового магнітного моменту на напрямок магнітного поля,  $\mu_B$ . З'ясувалося, що  $\mu_B$  дорівнює одному магнетону Бора. Цей результат спочатку також виявився несподіваним, оскільки призводить до гіромагнітного відношення, що вдвічі перевищує (7.4), що зв'язує орбітальні моменти. У зв'язку з цим кажуть, що спин має подвоєний магнетизм.

Отже, спіновий магнітний момент та його проекція на довільну вісь  $Z$  визначаються як

$$\mu_S = -2\mu\sqrt{S(S+1)}, \quad (2.45)$$

$$\mu_{Sz} = -\mu m_S, \quad m_S = S, S-1, \dots, -S. \quad (2.46)$$

При  $S = 1/2$   $m_S = +1/2$  і  $-1/2$ .

Прийнято говорити, що спіновий магнітний момент електрона дорівнює одному магнетону Бора. Така термінологія зумовлена тим, що при вимірі магнітного моменту ми зазвичай вимірюємо його проекцію, а вона якраз і дорівнює одному  $\mu$ .

Досліди Штерна і Герлаха стали ще одним переконливим доказом наявності у електрона спина.

### §11.4. Повний магнітний момент атома

Внаслідок подвоєного магнетизму спіна гіромагнітне відношення повних моментів  $\mu/M_J$  виявляється значно складнішим. Воно залежить від квантових чисел  $L$ ,  $S$  і  $J$ . Відповідний розрахунок, що проводиться в квантовій теорії, дозволив знайти магнітний момент  $\mu$  та його проекцію на вісь  $Z$ :

$$\mu = -\mu g\sqrt{J(J+1)}, \quad (2.47)$$

$$\mu_z = -\mu g m_J, \quad m_J = J, J-1, \dots, -J, \quad (2.48)$$

де  $g$  - множник (або фактор) Ланде:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.49)$$

Зокрема, у синглетних станах ( $S = 0$ )  $J = L$ ,  $g = 1$ , і ми приходимо до формул (7.2) та (7.3). А при  $L = 0$  ( $J = S$ ,  $g = 2$ ) - до формул (7.6) та (7.7).

Зазначимо також деякі “екзотичні” випадки. Наприклад:

1) у стані  $^3P_0$   $g = 0/0$ ; ця невизначеність повинна бентежити, оскільки за  $J = 0$  механічний момент дорівнює нулю, отже, відсутня і магнітний момент;

- 2) у стані  ${}^4D_{1/2}$   $g = 0$ , тобто механічний момент є, а магнітний відсутній;
- 3) у стані  ${}^6F_{1/2}$   $g = -2/3$ , а це означає, що в даному стані знак мінус у формулах (7.8) та (7.9) зникає. Мовою класики це означає, що “вектори”  $\mu$  і “соннаправлені” (не взаємно протилежні);
- 4) у стані  ${}^5P_1$   $g = 5/2$ , тобто фактор Ланде в деяких станах може бути і більше двох.
- Випадки 2) і 3), коли  $g = 0$  і  $g < 0$ , є чисто квантові ефекти, що не мають аналогів у класичній фізиці.

### §11.5. Ефект Зеемана.

При поміщенні джерела магнітне поле його спектральні лінії відчують розщеплення. Це і є ефект Зеемана (1896).

Розщеплення ліній пов’язане з розщепленням самих енергетичних рівнів, оскільки атом, який має магнітний момент, набуває в магнітному полі додаткову енергію.

$$\Delta E = -\mu_B B, \quad (2.50)$$

де  $\mu_B$  - проекція повного магнітного моменту атома на напрямок поля  $B$ . Маючи на увазі формулу (7.9), запишемо вираз для енергії кожного підрівня:

$$E = E_0 + \Delta E = E_0 + \mu_B B m_J, \quad m_J = J, J-1, \dots, -J, \quad (2.51)$$

де  $E_0$  - енергія рівня у відсутність магнітного поля.

Звідси випливає, що рівні з квантовим числом  $J$  розщеплюються в магнітному полі на  $2J+1$  рівновіддалених один від одного підрівнів, причому величина розщеплення залежить від множника Ланде  $g$ , тобто інтервали  $\delta E$  між сусідніми підрівнями пропорційні  $g$ :  $\delta E \propto g$ . Таким чином, магнітне поле в результаті розщеплення рівнів знімає виродження  $m_J$ .

Крім цього, необхідно врахувати, що можливі лише такі переходи між підрівнями, що належать різним рівням, за яких виконуються такі правила відбору для квантового числа  $m_J$ :

$$\Delta m_J = 0, \pm 1. \quad (2.52)$$

Формули (7.12) і (7.13) становлять основу розуміння ефекту Зеемана.

Зазначимо принагідно, що компоненти, що відповідають  $\Delta m_J = 0$ , називають  $\pi$ -компонентами, а  $\Delta m_J = \pm 1$  -  $\sigma$ -компонентами. При спостереженні перпендикулярно магнітному полю присутні і  $\pi$ - і  $\sigma$ -компоненти. При спостереженні уздовж магнітного поля  $\pi$ -компоненти зникають, залишаються тільки  $\sigma$ -компоненти.

Частоти  $\omega$  зееманівських компонентів спектральної лінії з частотою  $\omega_0$  визначаються формулою

$$\omega = \frac{E_2 + \Delta E_2}{\hbar} - \frac{E_1 + \Delta E_1}{\hbar} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} - \frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{\hbar} = \omega_0 + \Delta \omega_0.$$

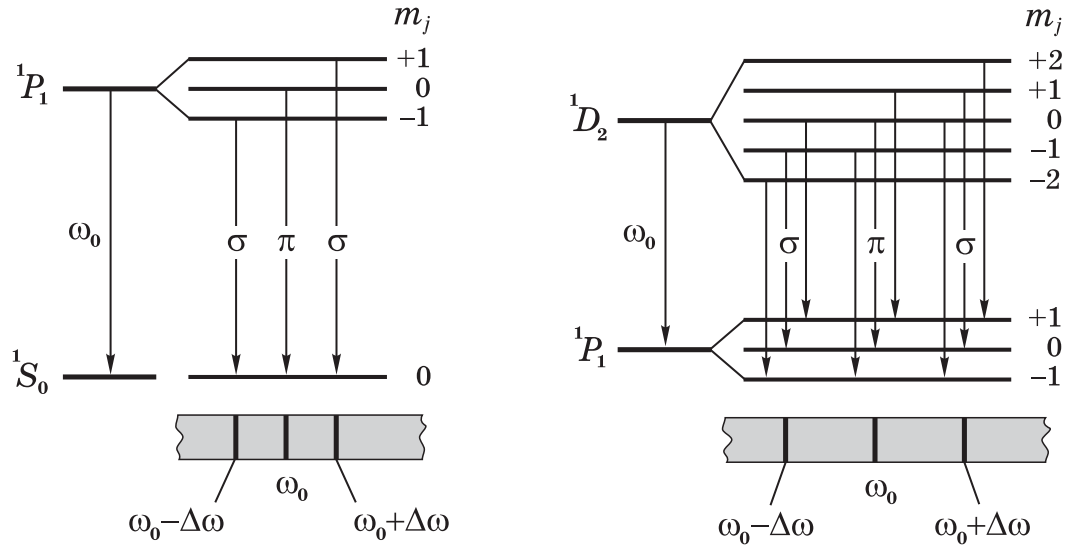


Рис. 2.11

Відповідно (7.12),  $\Delta\omega$  - зееманівське зміщення (щодо незміщеної лінії):

$$\Delta\omega = (m_2 g_2 - m_1 g_1) \delta\omega_0. \quad (2.53)$$

де величина  $\delta\omega_0 = \mu B / \hbar$ , її називають лоренцевим зміщенням.

**Простий ефект Зеемана.** Так називають ефект, у якому спектральна лінія розщеплюється на три компоненти (при спостереженні перпендикулярно до магнітного поля). Простий ефект притаманний спектральним лініям, які не мають тонкої структури. Ці лінії виникають під час переходів між синглетними рівнями ( $S = 0$ ,  $J = L$ ,  $m_J = m_L$ ,  $g = 1$ ). Тому формула (7.14) набуває вигляду

$$\Delta\omega = \Delta m_L \cdot \delta\omega_0, \quad (2.54)$$

тобто виникають дійсно три компоненти, зееманівське зміщення яких

$$\Delta\omega = \delta\omega_0, 0, -\delta\omega_0. \quad (2.55)$$

На рис. 7.2 показано розщеплення рівнів для переходу  $^1P \rightarrow ^1S$ .

За відсутності поля (ліворуч) спостерігається одна лінія частоти  $\omega_0$ . При включенні поля виникають три зееманівські компоненти відповідно до (7.16).

Складніший випадок показаний на рис. 7.3 для переходу  $^1D \rightarrow ^1P$ . Однак і тут, якщо уважно стежити за переходами за допомогою правил відбору (7.13), виникають лише три зеемановские компоненти (7.16). Відповідні їм переходи показано цьому малюнку праворуч.



**Приклад.** Оцінимо у довжинах хвиль розщеплення  $\delta\lambda$  спектральної лінії  $\lambda = 550$  нм у разі простого ефекту Зеемана в магнітному полі з індукцією  $B = 10^4$  Гс (1 Тл).

Оскільки  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , то  $\delta\lambda = \frac{2\pi c}{\omega^2} \delta\omega_0$ .

Вважаючи, що  $\delta\omega_0$  — лоренцеве зміщення, що дорівнює  $\mu B/\hbar$ , отримаємо:

$$\delta\lambda = \lambda^2 \frac{\mu B}{2\pi c \hbar} = (5.5 \cdot 10^{-5})^2 \frac{0.927 \cdot 10^{-20} \cdot 10^4}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 1.054 \cdot 10^{-27}} = 1.4 \cdot 10^{-9} \text{ см} = 0.014 \text{ нм}.$$

Як бачимо, розщеплення дуже мало навіть за значної для лабораторних умов індукції магнітного поля. Тому для виявлення такого розщеплення використовують прилади з високою роздільною здатністю, типу інтерферометрів Фабрі-Перо.

На закінчення відзначимо, що  $\pi$ - і  $\sigma$ -компоненти виявляються поляризованими.

При спостереженні перпендикулярно до магнітного поля  $\mathbf{B}$ , як показано на рис. 7.4 а, всі три компоненти поляризовані лінійно: у  $\pi$ -компоненті коливання — вектора направлені вздовж  $\mathbf{B}$ , а у  $\sigma$ -компонент — перпендикулярно  $\mathbf{B}$ . При спостереженні ж вздовж магнітного поля (див. рис. 7.4, б)  $\pi$ -компонента відсутня (зникає), а  $\sigma$ -компоненти поляризовані по колу у протилежних щодо один одного напрямках.

**Складний ефект Зеемана.** Так називають ефект, коли спектральна лінія джерела, що у магнітному полі, розщеплюється на число компонент більше трьох (число зееманівських компонентів при складному ефекті може досягати кількох десятків). Це пов'язано із залежністю розщеплення самих рівнів від множника Ланде  $g$ , як видно з (7.12), тобто в кінцевому рахунку з наявністю спину електрона та його подвоєним магнетизмом.

При поясненні складного ефекту Зеемана виходитимемо з припущення, що має місце нормальний зв'язок  $L - S$  (зв'язок Рессель-Саундерса, див. § 6.4). Це експериментально підтверджується.

Більш докладний характер розщеплення рівнів (природне та зееманівське) та можливі переходи між ними показані на рис. 7.5. Зліва цьому малюнку показано природне розщеплення (тонка структура, компоненти  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$ ) відсутність магнітного поля. Праворуч — зееманівське розщеплення в магнітному полі та можливі за правилом відбору (7.13) переходи. Зауважимо, що з наявності магнітного поля початкова лінія у разі відсутня.

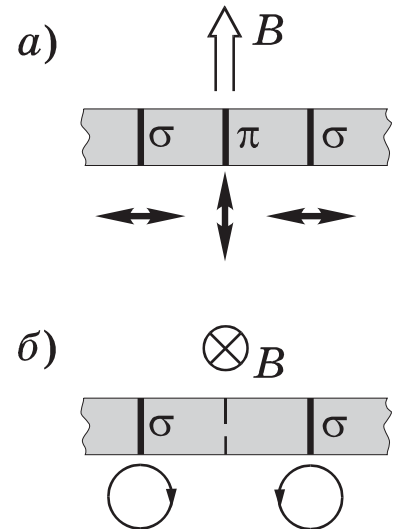


Рис. 2.12

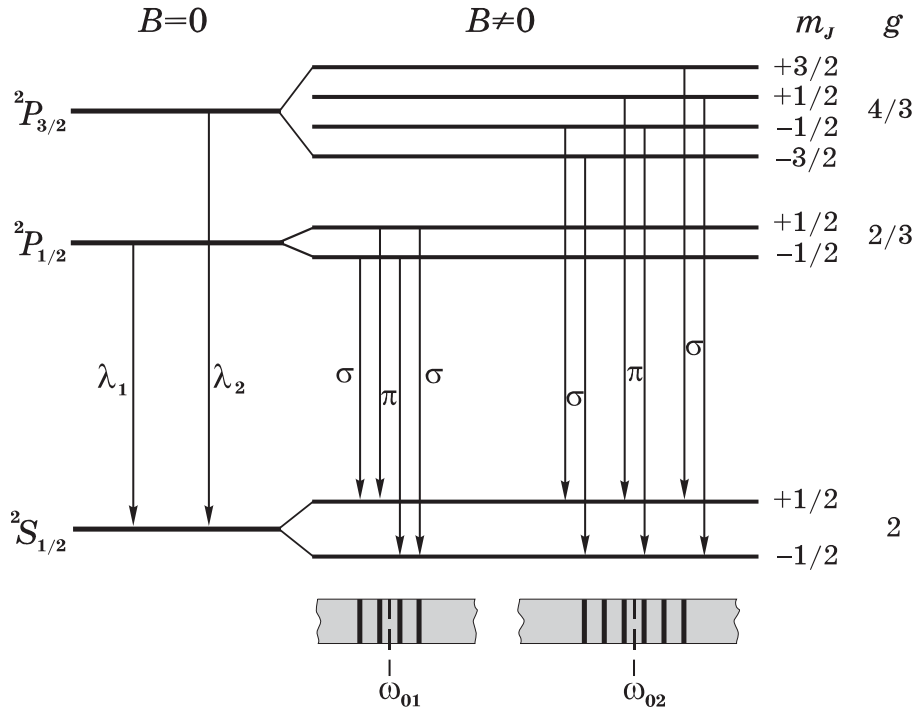


Рис. 2.13

Замість лінії  ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$  з'являються чотири зееманівські компоненти, зміщення яких  $\Delta\omega = (\pm 2/3, \pm 4/3)\delta\omega_0$ . Замість лінії  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$  з'являються шість зеемановських компонент, зміщення яких  $\Delta\omega = (\pm 1/3, \pm 3/3, \pm 5/3)\delta\omega_0$ .

Складний ефект Зеемана спостерігається у слабкому магнітному полі, коли зеемановське розщеплення спектральних ліній мало проти інтервалом між компонентами тонкої структури\* (т. е. проти різниці  $\lambda_1 - \lambda_2$  на рис. 7.5). Зауважимо у зв'язку з цим, що з одиночних ліній (синглетов) зазначена умова будь-коли може виконуватися. Для таких ліній всяке магнітне поле є сильним, і ефект, що спостерігається на них, завжди простий.

Який ефект Зеемана в слабкому магнітному полі (простий чи складний) відчуватиме дана спектральна лінія — одразу відповісти на це питання не завжди можливо.

**Приклад.** Віднесемо це питання до ліній, зумовлених переходами: а)  ${}^2D_{5/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ ; б)  ${}^5I_5 \rightarrow {}^5H_4$ .

Насамперед необхідно перевірити, рівні чи ні множники Ланде в станах, між якими відбуваються переходи. Можна переконатися за допомогою (7.10), що у випадку

а)  $g_1 \neq g_2$ , тому ефект Зеемана складний;

б)  $g_1 = g_2$ , отже, простий.

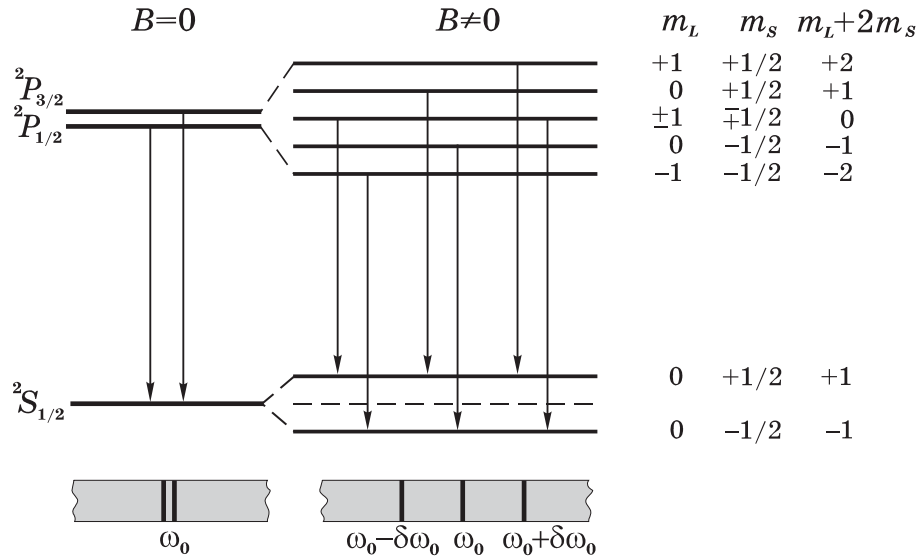


Рис. 2.14

### §11.6. Ефект Пашена-Бака

У сильному магнітному полі (інший крайній випадок) зв'язок між моментами  $M_L$  і  $M_S$  розривається, і вони поведуться по відношенню до магнітного поля незалежно один від одного. У цьому випадку додаткова енергія, пов'язана з їх магнітними моментами, визначається як

$$\Delta E = \mu B m_L + 2\mu B m_S = \mu B (m_L + 2m_S). \quad (2.56)$$

Дозволені переходи відповідають правилам відбору

$$\Delta m_L = 0, \pm 1, \quad \Delta m_S = 0. \quad (2.57)$$

В результаті виникає нормальний зеемановський триплет, схематично показаний на рис. 7.6.

Якщо в сильному магнітному полі магнітне розщеплення ліній виявляється більше тонкого розщеплення, це означає, що ми спостерігаємо ефект Пашена-Бака. Таким чином, збільшуючи індукцію  $B$  магнітного поля, ми спостерігатимемо спочатку тонке розщеплення ліній (при  $B \approx 0$ ), потім складний ефект Зеемана (багато компонент) і нарешті при сильному полі - простий ефект (триплет). Ми розглянули крайні випадки. Найбільш складною виявляється картина розщеплення спектральних ліній у проміжних випадках (полях).

### §4.7. Електронний парамагнітний резонанс.

Вище було встановлено, що з парамагнітного атома в магнітному полі кожен рівень із квантовим числом  $J$  розщеплюється на  $2J + 1$  підрівнів (число можливих  $m_J$ ). При цьому

інтервал між сусідніми підрівнями, як випливає з (7.12), дорівнює  $\delta E = \mu g B$ , бо  $|\delta m_J| = 1$ .

Якщо на атом, що знаходиться в такому стані, направити електромагнітну хвилю з частотою  $\omega$ , яка задовольняє умові

$$\hbar\omega = \delta E = \mu g B, \quad (2.58)$$

то під дією магнітної складової падаючої хвилі згідно з правилом відбору (7.13) відбуватимуться переходи атома між сусідніми підрівнями, що належать тому самому рівню. Це явище, пов'язане з вимушеними переходами, вперше спостерігав Є.К. Завойський (1944). Воно й отримало назву електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) у зв'язку з тим, що має резонансний характер: переходи виникають при певній частоті падаючої хвилі. В дужках зазначимо, що спочатку спостерігався ядерний магнітний резонанс (Рабі, 1938). Оцінимо за допомогою (7.19) резонансну частоту  $\nu$  за типовою для лабораторних умов індукцією магнітного поля  $B = 10^4$  Гс (1 Тл). Вважаючи  $g \approx 1$ , отримаємо:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{\mu \cdot B}{2\pi\hbar} \approx 10^{10} \text{ Гц}, \quad (2.59)$$

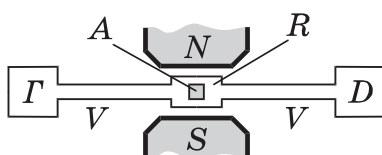
що відповідає довжині хвилі близько кількох сантиметрів. Отже, резонансні частоти знаходяться у радіодіапазоні. Їх називають НВЧ.

Слід зазначити, що при резонансі енергія передається не тільки від поля до атома, а й у зворотному напрямі — під час переходу атома з вищих зеемановських підрівнів на нижчі. Однак при тепловій рівновазі число атомів із меншою енергією перевищує число атомів із більшою енергією. Тому переходи, які збільшують енергію атомів, переважають над переходами у зворотньому напрямі. Так що в результаті парамагнетик поглинає енергію радіочастотного поля та нагрівається.

Експерименти з ЕПР дають можливість із умови резонансу (7.19) визначити одну з величин —  $g$ , або  $\omega_p$  — за відомими іншими величинами. Наприклад, вимірявши з високою точністю індукцію поля  $B$  і частоту  $\omega_p$ , за допомогою ЕПР можна знайти значення  $g$ , а потім і магнітний момент атома в стані з квантовим числом  $J$ .

У рідинах і кристалах атоми не є ізольованими, оскільки взаємодіють з іншими атомами. Ця взаємодія призводить до того, що інтервали між сусідніми рівнями зееманівського розщеплення виявляються різними, і лінії ЕПР мають кінцеву ширину.

Для досліджень ЕПР застосовують прилади, які називаються радіоспектроскопами. У них частота  $\omega$  підтримується постійною, а індукція магнітного поля, створюваного електромагнітом  $NS$  (рис. 7.7), змінюється у широких межах.



Невеликий зразок поміщають в об'ємний резонатор  $R$ , налаштований на довжину хвилі  $\lambda \sim 3$  см. Радіохвилі такої довжини, створювані генератором, підводяться до резонатора  $R$  через хвилевід  $V$  (трубку з провідними стінками). Після

Рис. 2.15

часткового поглинання у зразку вони теж надходять через хвилевод  $V$  на детектор  $D$ .

У результаті експерименту плавно змінюється магнітне поле, створюване електромагнітом. При значенні індукції, що задовольняє умові (7.19), спостерігається інтенсивне (резонансне) поглинання хвилі зразком.

Слід зазначити, що ЕПР — це один із найпростіших, але не єдиний метод радіоспектроскопії, що дозволяє розкривати багато тонких особливостей будови речовини. Для радіоспектроскопічних методів характерна дуже висока роздільна здатність, що в сотні тисяч разів перевищує роздільну здатність оптичних методів.