

УДК 539.1(076.5)(075.8)

ББК 22.38я7

Г75

Рекомендовано ученым советом  
физического факультета  
9 декабря 2010 г., протокол № 3

Р е ц е н з е н т ы:

доктор физико-математических наук,  
профессор *H. T. Квасов*;  
доктор физико-математических наук,  
профессор *A. И. Комяк*

**Граков, В. Е.**

Г75      Атомная физика : лаб. практикум для студентов физ. фак. /  
В. Е. Граков, А. А. Сокольский, Г. Ф. Стельмах. – 2-е изд., перераб.  
и доп. – Минск : БГУ, 2012 – 232 с.  
ISBN 978-985-518-752-4.

В практикуме рассмотрены 16 лабораторных работ (10 эксперимен-  
тальных и 6 компьютерных) по курсу «Физика атома и атомных явлений».  
Приведены необходимые теоретические сведения, даны методические  
рекомендации к выполнению работ.

Для студентов физического факультета БГУ.

УДК 539.1(076.5)(075.8)  
ББК 22.38я7

© Граков В. Е., Сокольский А. А.,  
Стельмах Г. Ф., 2006

© Граков В. Е., Сокольский А. А.,  
Стельмах Г. Ф.,  
с изменениями, 2012

© БГУ, 2012

ISBN 978-985-518-752-4

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Дисциплина «Физика атома и атомных явлений» занимает особое место в курсе физики. Решая свою основную задачу – формирование знаний о микроявлениях атомно-молекулярного уровня, атомная физика служит необходимым введением в квантовую механику.

Лабораторный практикум по атомной физике имеет свою специфику, обусловленную характером изучаемых явлений. Для их наблюдения необходимо достаточно сложное экспериментальное оборудование, а для объяснения – обращение к квантовой теории.

В качестве возможного решения стоящих перед практикумом задач представлен лабораторный цикл, реализованный на физическом факультете Белорусского государственного университета.

Лабораторные работы в соответствии с программой курса распределены по трем главам. В первой главе приведены элементарные квантовые представления и теория Бора. Во второй главе рассмотрены решения стационарного уравнения Шредингера для нескольких одномерных квантовых задач. В третьей главе изложены квантово-механические закономерности поведения атомов и молекул. Главы открываются теоретическим материалом.

В лабораторных работах также приведены (кратко) теоретические сведения, дано описание используемой установки или моделирующей компьютерной программы, рекомендован порядок выполнения работы, а для закрепления полученных знаний предложены задания и контрольные вопросы.

Работы 1–5 составляют вводный цикл. Его цель – систематизация необходимых сведений из классической физики и освоение элементарных квантовых представлений. Лабораторные работы вводного цикла можно выполнить на базе знаний, имеющихся у студентов к началу семестра. Достижению указанной цели служит реализация двух экспериментальных работ: изучение спектра атомарного водорода; нахождение потенциала ионизации атома ртути и трех компьютерных: изучение рентгеновского спектра; дифракция электронов; изотопический сдвиг.

В работах 6–16 основного цикла исследуются более сложные в экспериментальном отношении атомно-молекулярные явления, для объяснения которых необходимо обращение к основам квантовой механики.

Проведение лабораторных занятий в два этапа, а также включение в описания работ теоретических сведений, необходимых для их выполнения, позволяет компенсировать то обстоятельство, что данные темы рассматриваются во второй половине лекционного курса.

Учебный процесс целесообразно организовать так, чтобы лишь по завершении вводного цикла студенты приступали к более сложным работам. Для этого сравнительно простые установки вводных работ следует дублировать, а работы проводить «полуфронтальным» методом.

В приложениях приведены современные значения фундаментальных физических постоянных и параметров атомов.

Экспериментальная установка к лабораторной работе 6 разработана и изготовлена М. М. Сидоренко, а к лабораторной работе 8 – А. Е. Пряхиным.

# Глава 1

## ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ И ФИЗИКИ АТОМА

---

### КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СТАНОВЛЕНИИ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

#### Кванты энергии и кванты света

Становление квантовой теории происходило в 1900–1928 гг.

Началом этого периода считается 14 декабря 1900 г. – дата доклада Макса Планка, посвященного обоснованию формулы для спектральной плотности равновесного излучения – *формулы Планка*:

$$u_v = \frac{8\pi h v^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{hv/(kT)} - 1}.$$

Данное обоснование опиралось на *квантовую гипотезу Планка*, которая заключалась в том, что для подсчета числа возможных состояний системы  $N$  одинаковых линейных гармонических осцилляторов, при заданной полной энергии системы «необходимо представлять себе эту энергию не в виде непрерывной, неограниченно делимой величины, а в виде величины дискретной, состоящей из целого числа конечных равных частей». Такие части М. Планк назвал «элементами энергии» (позже их стали называть *квантами энергии*), а величину  $\epsilon$  этих квантов принял равной  $hv$ , где  $v$  – частота колебаний осциллятора,  $h$  – введенная им ранее (1899 г.) постоянная (*постоянная Планка*). Важно подчеркнуть, что, во-первых, гипотеза Планка относилась не к электромагнитному излучению непосредственно, а к поведению системы осцилляторов, моделирующей *излучатели*, находящиеся в тепловом равновесии с этим излучением. Во-вторых, в докладе и работах Планка 1900 г. нет утверждений ни о квантовом характере процессов испускания и поглощения электромагнитного

излучения, ни о том, что *каждый* из излучателей может иметь только квантованные значения энергии, равные  $n\hbar v$  (где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Более того, сама квантовая гипотеза была высказана Планком крайне осторожно. Так, в докладе была сделана оговорка о том, что «если отношение суммарной энергии системы осцилляторов к элементу энергии  $\varepsilon$  не равно целому числу, мы берем для этого отношения ближайшее целое значение»!

Сказанное никак не умаляет ценности работ М. Планка 1900 г., которые стали исходным пунктом радикального пересмотра основ физики, потребовавшего более двух десятилетий напряженного поиска в масштабах мирового научного сообщества.

Роль постоянной Планка для поведения самого электромагнитного поля была выявлена А. Эйнштейном, выдвинувшим (1905) предположение о том, что энергия электромагнитного излучения «не распределяется непрерывным образом, а складывается из конечного числа локализованных квантов энергии, которые движутся как неделимые и поглощаются или возникают только целиком». Эти кванты света (названные позже фотонами) согласно Эйнштейну обладают энергией  $E_\phi = \hbar v$  (где  $v$  – частота излучения). На основе этого Эйнштейн объяснил ряд закономерностей, не-понятных с классических позиций: правило Стокса для люминесценции, закономерности фотохимических реакций и, как хорошо известно, законы фотоэффекта. Предположение о наличии у фотона импульса  $p_\phi = \hbar v/c$ , высказанное Эйнштейном в 1909 г., также получило экспериментальное подтверждение (эффект Комптона, 1922). Развитие фотонной гипотезы привело Эйнштейна к концепции корпускулярно-волнового дуализма – наличия у излучения свойств, присущих как волнам, так и частицам.

Важный вклад в развитие квантовых представлений внесли П. Эренфест (1906) и П. Дебай (1910). Применив квантовую гипотезу Планка непосредственно к электромагнитному излучению, они выдвинули предположение о квантовании энергии собственных электромагнитных колебаний (осцилляторов электромагнитного поля) в замкнутом объеме (полости). На этой основе был дан весьма простой и последовательный вывод формулы Планка (см. прил. 1). Подход Эренфеста – Дебая положил начало созданию квантовой электродинамики.

## Кванты и атом Резерфорда – Бора

Квантовые представления приобрели особое значение после экспериментального доказательства того, что атом состоит из ядра и электронной оболочки (Э. Резерфорд, 1911). Расчет поведения данной системы по законам классической механики и электродинамики давал не просто расхождение с экспериментом – он приводил к выводу, что такой атом

вообще не может существовать. Речь шла не только о потерях энергии на излучение движущимися по орбитам электронами. Оказалось, что классическая механика не способна объяснить самые очевидные свойства атома: полную тождественность характеристик (например, размеров) всех атомов одного рода, их устойчивость по отношению к столкновениям и т. д.

Среди попыток найти выход из кризиса наиболее плодотворными оказались теоретические построения Н. Бора. Они опирались на сделанные им новаторские предположения: о существовании у атомных систем стационарных состояний и дискретных уровней энергии (*первый постулат Бора*) и об универсальном «правиле частот» (*второй постулат*). На этой основе уже в 1913 г. ему удалось вычислить размеры атома водорода, энергию его ионизации, объяснить природу основных спектральных закономерностей, установить связь постоянной Ридберга с фундаментальными физическими постоянными, сделать важный шаг в решении проблемы устойчивости атома. Большое впечатление на научное сообщество произвели, с одной стороны, широта диапазона охватываемых явлений, с другой — решительный разрыв с классическими представлениями.

Говоря о *теории Бора*, важно проводить четкую границу между ней и последовательной квантовой теорией. В то же время следует отделять элементы теории Бора, носившие временный характер, на что Н. Бор сам указывал в своих работах (например, использование уравнений классической механики для расчета параметров стационарных состояний), от основных положений, которым Бор придал статус постулатов. Они выдержали всестороннюю экспериментальную проверку и нашли обоснование в квантовой механике. В связи с этим нельзя не упомянуть о многочисленных искажениях, укоренившихся в учебной литературе, — о приписывании Н. Бору трех и более постулатов, о неадекватном редактировании его формулировок. Постулаты Бора в точном переводе их формулировок, взятых из статьи Н. Бора «Атом» в Британской Энциклопедии, приведены в лабораторной работе 2.

## **Создание последовательной квантовой теории**

Существенный вклад в становление квантовой теории внесли работы Л. де Бройля (1923–1924). Развивая идеи А. Эйнштейна о двойственной природе излучения, де Бройль пришел к предположению о том, что «каждое движущееся тело сопровождается волной и невозможно разделить движение тела и распространение этой волны», и сделал выдающееся по смелости предсказание: «дифракционные явления обнаружатся и в потоке электронов, проходящих через малое отверстие! Идеи де Бройля

вскоре (1927) получили экспериментальное подтверждение (опыты по дифракции электронов, а затем и других частиц) и развитие, прежде всего, в работах Э. Шрёдингера (1925).

Важнейшая задача построения последовательной теории микроявлений – *квантовой механики* – в нерелятивистском приближении была решена в период с середины 1925 г. (первая работа Гейзенберга по квантовой механике) до конца 1927 г.

Во второй половине 1925 г. была создана так называемая *матричная механика* (В. Гейзенберг, М. Борн, П. Иордан и в более абстрактной формулировке П. Дирак), а в начале 1926 г. – *волновая механика* (Э. Шрёдингер). Первая из них стала завершением линии развития квантовых представлений, в большей степени связанных с идеями Н. Бора, вторая – с идеями Эйнштейна и де Бройля. Весной 1926 г. Шрёдингер доказал математическую эквивалентность матричной и волновой механик. Общепринятым стало название *квантовая механика*; о матричной и волновой механиках говорят, как о двух ее формулировках.

Принципиальные вопросы физической интерпретации математического аппарата квантовой механики были решены в главных чертах в работах М. Борна (вероятностная интерпретация волновой функции, 1926), В. Гейзенberга (соотношение неопределенностей, 1927) и Н. Бора (принцип дополнительности, 1927).

Завершением построения квантовой механики можно считать разработку П. Дираком в начале 1928 г. релятивистской квантовой теории электрона, в которой его спиновые свойства получались без дополнительных предположений.

Важным событием этого периода была и работа П. Дирака (начало 1927 г.), в которой идеи последовательной квантовой теории были применены к электромагнитному полю. Была основана *квантовая электродинамика* и указаны принципы построения квантовой теории поля.

Квантовая теория «образца 1925–1928 гг.» выдержала испытание временем. За период бурного развития физики в XX–XXI вв. не произошло ни возврата к классическим представлениям, ни победы еще более революционной теории. Напротив, принципы квантовой теории оказались не только ключом к явлениям атомно-молекулярного уровня, но, по существу, стали основой всей физики – от физики элементарных частиц до физики макроявлений.

Прекрасное изложение истории становления квантовой теории со ссылками на первоисточники содержится в статье М. А. Ельяшевича (1977).

Изучение элементов квантовой механики входит в программу курса атомной физики. Соответствующие вопросы обсуждаются в гл. 2 и лабораторной работе 5.

## **Лабораторная работа 1**

### **ТОРМОЗНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ**

**Цель работы:** компьютерное моделирование спектра излучения рентгеновской трубки; изучение влияния ускоряющего напряжения и вещества анода на рентгеновский спектр; измерение граничной длины волны и определение постоянной Планка.

#### **1.1. Природа рентгеновского излучения**

Рентгеновские лучи имеют ту же электромагнитную природу, что и видимое, инфракрасное или ультрафиолетовое излучение. Они обладают как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Отличие состоит в том, что рентгеновское излучение характеризуется очень малыми длинами волн:  $0,01 \div 1$  нм, или  $0,1 \div 10$  Å ( $1\text{Å} = 1\text{ангстрем} = 10^{-10}$  м). Эти границы являются условными. Реально имеет место непрерывный переход от инфракрасного, видимого и ультрафиолетового к рентгеновскому и  $\gamma$ -излучениям, хотя механизмы их возникновения различны. Длина волны  $\gamma$ -лучей еще меньше, чем рентгеновских.

Рентгеновские лучи широко используются в науке (рентгеноструктурный анализ кристаллов и молекул), в медицине (диагностика и лечение), в технике (дефектоскопия изделий) и т. д.

#### **1.2. Регистрация и спектроскопия рентгеновских лучей**

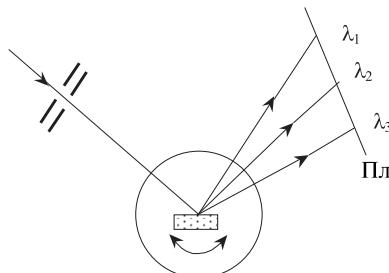
Методы регистрации рентгеновских лучей основаны на наблюдении ионизации, возникающей при прохождении излучения через вещество. Ионизация может регистрироваться непосредственно (с помощью ионизационных камер) или по вторичным эффектам. Такими эффектами являются развитие пробоя в сильном электрическом поле (счетчики Гейгера), почернение фотографической эмульсии, возбуждение видимого излучения в сцинтилирующих веществах (экраны, используемые при флюорографии) и т. д. Во всех этих случаях первичным актом является ионизация атома и появление свободных электронов.

Для определения спектрального состава рентгеновского излучения используют дифракцию этого излучения на кристаллических структурах. Если параллельный пучок рентгеновских лучей падает на кристалл, то лучи будут отражаться от каждой кристаллической плоскости. Условием взаимного усиления лучей, отраженных от некоторой системы параллельных плоскостей, будет

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.1)$$

где  $d$  – расстояние между плоскостями;  $\theta$  – угол скольжения (дополняющий угол падения до  $90^\circ$ );  $\lambda$  – длина волны;  $n$  – порядок дифракции. Это *условие Вульфа – Брэгга* указывает, волны каких длин дают дифракционные максимумы в «зеркальном» отражении от кристалла при данном угле падения. Волны других длин рассеиваются более или менее равномерно по всем направлениям, давая лишь общий фон на фотопластинке.

Чтобы обнаружить дифракционные максимумы для любой длины волны параллельного пучка, применяют периодическое покачивание кристалла с помощью какого-либо механизма (рис. 1.1).



*Рис. 1.1*

При покачивании кристалл образует с направлением пучка всевозможные углы скольжения, благодаря чему на фотопластинке получается изображение всего рентгеновского спектра. Этот метод лежит в основе построения современных рентгеновских спектральных приборов. Для выделения определенных длин волн рентгеновских лучей служат монохроматоры, а для регистрации всего спектра и определения длин волн монохроматических компонент – спектрометры.

Явление дифракции на кристаллах используется в качестве основы экспериментальных методов как для выделения рентгеновских лучей определенных длин волн (рентгеновские монохроматоры), так и для определения длин волн монохроматических компонент (рентгеновские спектрометры).

### 1.3. Тормозное и характеристическое рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение обычно получают при бомбардировке быстрыми электронами поверхности вещества в твердом состоянии. Спектр этого излучения в общем случае содержит две составляющие – *сплошную* и *линейчатую*, причем узкие интенсивные линии накладываются на сплошной спектр (рис. 1.2).

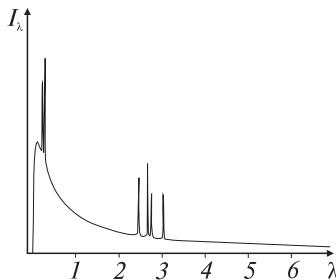


Рис. 1.2

Сплошная составляющая соответствует *тормозному рентгеновскому излучению*, а линейчатая – *характеристическому*. Если энергия электронов, бомбардирующих вещество, меньше некоторой определенной величины, то возникает только тормозное излучение.

График функции  $I_\lambda(\lambda)$  на рис. 1.2 изображает типичный спектр рентгеновского излучения, содержащий как сплошную, так и линейчатую составляющие. Величина  $I_\lambda$  – это *спектральная плотность* потока энергии рентгеновского излучения (т. е. энергия, испущенная за единицу времени и приходящаяся на единичный интервал длин волн), а  $\lambda$  – длины волн. Таким образом, функция  $I_\lambda(\lambda)$  дает распределение *интенсивности* излучения по длинам волн.

Зависимость  $I_\lambda(\lambda)$  для тормозного спектра соответствует гладкой кривой с максимумом. Интенсивность уменьшается от максимума в сторону длинных волн довольно медленно, асимптотически приближаясь к нулю. Наоборот, в сторону коротких волн интенсивность спадает быстро, и спектр резко обрывается при определенной граничной длине волны  $\lambda_{\min}$ , называемой *коротковолновой* (или *квантовой*) *границей спектра*. Максимум функции  $I_\lambda(\lambda)$  для тормозного спектра приходится приближенно на  $\lambda = 1,5\lambda_{\min}$ .

Тормозной спектр существенно зависит от кинетической энергии  $K$  электронов, бомбардирующих анод, связанной с ускоряющим напряжением  $V$  соотношением

$$K = eV. \quad (1.2)$$

Напряжение  $V$  легко регулировать. С увеличением  $V$  граничная длина волн  $\lambda_{\min}$  убывает, а спектральная плотность  $I_\lambda$  возрастает для всех значений  $\lambda$ . В результате, кривая  $I_\lambda(\lambda)$ , приподнимаясь, смещается в сторону меньших длин волн.

Существенно, что общий вид графика  $I_\lambda(\lambda)$  для тормозного спектра не зависит от вещества, в котором электроны испытывают торможе-

ние, а полностью определяется ускоряющим напряжением  $V$ . Однако суммарная мощность излучения при неизменном напряжении заметно возрастает при переходе к элементам с большими порядковыми номерами  $Z$ .

Отмеченные закономерности тормозного рентгеновского спектра, образующегося при бомбардировке электронами поверхности твердого тела, описываются приближенной эмпирической формулой

$$I_{\lambda_{\text{торм}}} = k(\lambda) B Z \frac{V^2}{\lambda^2} \left( \frac{1}{\lambda_{\min}} - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (1.3)$$

где  $k(\lambda) = 0$  при  $\lambda \leq \lambda_{\min}$  и  $k(\lambda) = 1$  при  $\lambda > \lambda_{\min}$ ;  $B$  – постоянный коэффициент,  $Z$  – порядковый номер элемента,  $V$  – ускоряющее напряжение.

Экспериментально сложнее получать рентгеновское излучение от вещества в газообразном состоянии. В этом случае интенсивность тормозного спектра убывает монотонно от максимального значения при  $\lambda = \lambda_{\min}$  по закону

$$I_{\lambda_{\text{торм}}} = k(\lambda) \frac{\text{const.}}{\lambda^2}. \quad (1.4)$$

Если энергия электронов превышает некоторую определенную для каждого вещества критическую величину, то, кроме тормозного, возникает еще и *характеристическое* рентгеновское излучение. При этом на фоне сплошного тормозного спектра появляются резкие линии, интенсивность которых может во много раз превосходить интенсивность фона (см. рис. 1.2). Вид линейчатого спектра зависит от вещества, в котором происходит процесс испускания рентгеновских лучей. По этой причине он и назван характеристическим. В отличие от оптических спектров, которые также характеризуют вещество, каждый химический элемент дает свой характеристический рентгеновский спектр независимо от того, возбуждаются его атомы в свободном состоянии или входят в состав химического соединения.

Характеристическую компоненту рентгеновского спектра в хорошем приближении можно представить как сумму дисперсионных контуров набора спектральных линий:

$$I_{\lambda_{\text{хар}}} = k(\lambda) \sum_{i=1}^n I_{0i} \frac{(\Delta\lambda_i/2)^2}{(\lambda - \lambda_i)^2 + (\Delta\lambda_i/2)^2}, \quad (1.5)$$

где  $I_{0i}$  – спектральная плотность в центре линии (т. е. при  $\lambda = \lambda_i$ );  $\Delta\lambda_i$  – полуширина линии (т. е. ширина на половине ее высоты),  $n$  – количество спектральных линий. Более подробно характеристический спектр рассмотрен в лабораторной работе 15.

## 1.4. Происхождение тормозного излучения

Согласно классической электродинамике частица с зарядом  $e$ , обладающая ускорением  $\vec{w}$ , испускает электромагнитное излучение мощности  $P$ , равной

$$P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{3c^3} w^2. \quad (1.6)$$

Быстрые частицы, движущиеся сквозь вещество, подвергаются силовому воздействию со стороны ядер атомов решетки. Электрическое поле  $\vec{E}_я$ , созданное ядром, мимо которого пролетает частица, отклоняет ее, сообщая частице ускорение

$$\vec{w} = \frac{e\vec{E}_я}{m} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{mr^2} \vec{r}, \quad (1.7)$$

где  $Z$  – порядковый номер элемента в Периодической системе;  $m$  – масса частицы;  $\vec{r}$  – ее радиус-вектор относительно ядра. В результате мощность излучения, испускаемого частицей, оказывается равной

$$P = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^3 \frac{2Z^2 e^6}{3c^3 m^2 r^4}. \quad (1.8)$$

Это излучение называется *тормозным*, поскольку на излучение идет часть кинетической энергии частицы, что приводит к ее торможению.

Согласно соотношению (1.8) мощность тормозного излучения сильно зависит от массы движущейся частицы. Поэтому заметное тормозное излучение возникает при бомбардировке вещества наиболее легкими заряженными частицами – электронами. Легко объясняется и рост интенсивности тормозного излучения с увеличением ускоряющего напряжения  $V$ . Действительно, чем больше начальная кинетическая энергия электронов, тем с большим количеством ядер они взаимодействуют до полной остановки в веществе и тем большей оказывается суммарная энергия излучения. При одинаковой начальной кинетической энергии электронов мощность тормозного излучения значительно выше для элементов с большими порядковыми номерами  $Z$ .

Согласно классической электродинамике при торможении электронов должны возникать волны всех частот – от нуля до бесконечности, а по мере увеличения скорости электронов максимум спектра должен смещаться в сторону меньших длин волн. Эти выводы в основном подтверждаются на опыте. Однако имеются и серьезные отступления от предсказаний классической электродинамики. Наиболее яркое из них – это отсутствие излучения с длиной волны меньше, чем некоторое граничное значение  $\lambda_{min}$ . Наличие резкой коротковолновой границы у тормозного спектра – прямое проявление квантового характера процессов излучения.

Согласно квантовой теории электромагнитное излучение обладает как волновыми свойствами, так и свойствами частиц – фотонов, причем энергия фотона  $E_\phi$  определяется соотношением

$$E_\phi = h\nu, \quad (1.9)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота излучения. Поскольку рентгеновский фотон возникает за счет энергии, теряемой электроном при торможении в веществе, то энергия фотона не может быть больше энергии электрона, приобретенной им под действием ускоряющего напряжения  $V$ :

$$h\nu \leq eV. \quad (1.10)$$

Отсюда следует, что частота излучения  $\nu$  не может превысить значения  $\nu_{\max} = eV/h$ , а длина волны  $\lambda$  не может быть меньше чем  $\lambda_{\min}$ , где

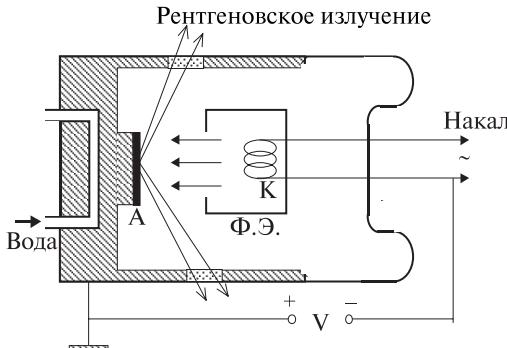
$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{ch}{eV}. \quad (1.11)$$

Эта формула прекрасно согласуется с экспериментом. Долгое время (вплоть до открытия эффекта Джозефсона в 1963 г.) метод определения постоянной Планка по измерению граничной длины волны тормозного рентгеновского спектра был наиболее точным.

Отметим, что рентгеновский фотон с максимальной энергией  $h\nu_{\max} = eV$  возникает в том случае, когда электрон отдает практически всю свою кинетическую энергию одному фотону. В общем случае, однако, электрон до своей остановки в веществе испытывает несколько столкновений с ядрами, каждое из которых может сопровождаться потерей энергии как на излучение (рождение фотона), так и на другие процессы (возбуждение и ионизация атомов мишени и т. д.). В каждом из столкновений электрон испускает фотон той или иной энергии, а следовательно, и частоты. Этим согласно квантовым представлениям объясняется сплошной характер тормозного спектра.

## 1.5. Получение рентгеновского излучения

Для получения рентгеновского излучения используют рентгеновские трубки (рис. 1.3). Рентгеновская трубка состоит из баллона, в котором находятся катод (К), фокусирующий электрод (Ф. Э.) и анод (А). В баллоне поддерживается весьма низкое давление – порядка  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  Па. Катод представляет собой спираль из вольфрама. Через нее пропускают ток от низковольтного источника, в результате чего спираль нагревается до температуры около 2000 К и становится источником электронов. Анод выполнен в виде массивного охлаждаемого водой медного цилиндра. На его торцевую поверхность наносят тонкий слой вещества,



*Рис. 1.3*

характеристический спектр которого необходимо получить. Между катодом и анодом прикладывают высокое (десятки и даже сотни киловольт) напряжение  $V$ , которое ускоряет электроны. Катод располагается внутри фокусирующего электрода, собирающих испускаемые катодом электроны в узкий пучок. Для вывода рентгеновских лучей наружу в стенках баллона сделаны окошки из бериллия (бериллий очень слабо поглощает рентгеновское излучение и обладает достаточной механической прочностью).

В рентгеновских трубках в энергию рентгеновского излучения переходит около 3 % кинетической энергии электронов. Остальная энергия превращается в тепло, выделяющееся в основном на аноде. Поэтому в мощных рентгеновских трубках предусмотрено охлаждение водой, протекающей по сквозным каналам в корпусе анода.

Чтобы получить рентгеновское излучение вещества, находящегося в газообразном состоянии, струю газа или металлического пара «простреливают» направленным перпендикулярно к нему пучком электронов, ускоренных высоким напряжением. Такое устройство намного сложнее, чем рентгеновская трубка.

## 1.6. Компьютерное моделирование спектров рентгеновского излучения

Из сказанного ясно, что экспериментальное получение рентгеновского излучения и исследование его спектрального состава представляет собой задачу, практически не выполнимую в условиях общего практикума. Кроме того, при проведении опытов с рентгеновскими лучами необходимо

мо соблюдать жесткие нормы радиационной безопасности. Эти трудности отпадают, если для изучения рентгеновского излучения применить метод компьютерного моделирования. Используемая в работе моделирующая компьютерная программа дает возможность получать рентгеновские спектры испускания при разных ускоряющих напряжениях для 16 химических элементов. Спектры 10 из них можно задавать непосредственно. Для остальных 6 элементов спектры выводятся в режиме случайной выборки, причем элемент остается неизвестным.

Согласно программе на экране компьютера появляется график зависимости спектральной плотности  $I_{\lambda}$  излучения рентгеновской трубы (либо газовой струи) от длины волны  $\lambda$ , т. е. рентгеновский спектр. Программа учитывает основные закономерности и тормозной, и характеристической компонент спектра, задавая результирующую спектральную плотность как сумму

$$I_{\lambda} = I_{\lambda \text{торм}} + I_{\lambda \text{хар}},$$

слагаемые в которой определяются формулами (1.3)–(1.5).

Компьютерная модель позволяет производить измерения длин волн в рентгеновских спектрах с точностью до 0,0001 нм.

## 1.7. Порядок выполнения работы

При выполнении работы следует провести как можно более точные измерения длин волн коротковолновой границы спектра  $\lambda_{\min}$ , а также одной из характеристических линий  $\lambda_i$ . Результаты измерений длин волн рекомендуется заносить в таблицы: для  $\lambda_{\min}$  – в табл. 1.1, а для  $\lambda_i$  – в табл. 1.2.

Таблица 1.1

$V, В$						
Элемент						
$\lambda_{\min \text{ средн}, \text{ нм}}$						

Таблица 1.2

$V, В$						$\lambda_i \text{ средн}, \text{ нм}$
Элемент						

Обработка результатов измерений  $\lambda_{\min}$  состоит в определении средних значений коротковолновой границы для каждого ускоряющего напряжения и последующей проверки соотношения (1.11). Проверка осуществляется путем построения графика зависимости  $1/\lambda_{\min}$  от ускоряющего напряжения  $V$ . Линейность этого графика и должна подтвердить формулу (1.11). Далее по наклону графика надо найти коэффициент пропорциональности  $a$  для зависимости  $1/\lambda_{\min}$  от  $V$ :

$$1/\lambda_{\min} = aV.$$

Как следует из (1.11), этот коэффициент непосредственно связан с тремя фундаментальными константами:  $c$ ,  $e$  и  $h$ . Считая константы  $c$  и  $e$  известными, по найденному значению коэффициента  $a$  следует вычислить постоянную Планка  $h$ .

Поскольку длина волны характеристической линии  $\lambda_i$  не зависит от ускоряющего напряжения, для нее при обработке результатов измерений вычисляют среднее значение  $\lambda_{i,\text{средн}}$  для каждого элемента при разных напряжениях.

## 1.8. Задания

1. Проведите наблюдение рентгеновских спектров испускания разных элементов при разных ускоряющих напряжениях. Сделайте выводы о характере влияния вещества и ускоряющего напряжения на вид спектров.

2. Как можно точнее измерьте граничные длины волн  $\lambda_{\min}$  и длины волн  $\lambda_1$  одной из характеристических линий при 6 значениях ускоряющего напряжения  $V$  для трех элементов. (Следует выбирать такую характеристическую линию, которая присутствует при всех этих напряжениях). Результаты занесите в табл. 1.1 и 1.2. Найдите средние значения  $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_i$ .

3. Используя найденные средние значения  $\lambda_{\min}$ , постройте график зависимости  $1/\lambda_{\min} = f(V)$  и сравните его с теоретическим графиком. Значения  $\lambda_{\min}$  выражайте в метрах, а  $V$  – в вольтах.

4. Найдите коэффициент пропорциональности  $a$  для зависимости  $1/\lambda_{\min}$  от  $V$  и вычислите с его помощью значение постоянной Планка. Скорость света  $c$  и элементарный заряд  $e$  считайте известными. Коэффициент  $a$  определите двумя способами: непосредственно по наклону графика и по методу наименьших квадратов.

5. Изобразите в одних и тех же координатных осях две пары графиков зависимости  $I_\lambda$  от  $\lambda$ :

- для какого-либо одного элемента при двух разных ускоряющих напряжениях;

- для двух разных элементов при одном и том же напряжении.

6. Проанализируйте полученные результаты и сделайте заключение о том, какие факторы влияют на сплошной и на характеристический спектры и каковы закономерности этого влияния.

## **1.9. Контрольные вопросы**

1. Охарактеризуйте физическую природу рентгеновского излучения.
2. Каков диапазон значений:
  - а) для длин волн и частот рентгеновских лучей; б) для энергий рентгеновских фотонов?
3. Назовите области применения рентгеновского излучения.
4. Каково устройство и принцип работы рентгеновской трубы?
5. Какие физические принципы лежат в основе регистрации рентгеновского излучения?
6. Какое явление лежит в основе принципа действия рентгеновских монохроматоров и спектрометров?
7. Каков смысл функции  $I_\lambda(\lambda)$ ? Какова физическая размерность  $I_\lambda$ ?
8. В чем состоит различие сплошного и характеристического рентгеновских спектров?
9. Как вещество мишени и ускоряющее напряжение влияют на характеристический рентгеновский спектр?
10. Чему равно ускорение  $\vec{w}$  движущейся внутри вещества заряженной частицы, обусловленное действием на нее одного из ядер?
11. Как зависит мощность тормозного излучения частицы: а) от ее заряда, массы; б) от порядкового номера  $Z$  элемента мишени?
12. Чем обусловлено наличие коротковолновой границы  $\lambda_{\min}$  тормозного спектра? Как найти зависимость  $\lambda_{\min}$  от ускоряющего напряжения?
13. Как объясняется сплошной характер тормозного спектра?
14. Каков порядок величины коэффициента полезного действия рентгеновской трубы? С чем это связано?
15. Как и почему вещество мишени и ускоряющее напряжение влияют на тормозной спектр?

## **Лабораторная работа 2**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ АТОМА РТУТИ**

**Цель работы:** изучение процессов столкновений электронов с атомами; определение энергии ионизации атома ртути; применение постулатов Бора к атомным явлениям.

#### **2.1. Постулаты Бора**

Приведем постулаты Н. Бора в переводе по тексту его статьи «Атом» для Британской энциклопедии.

1. Атомная система устойчива только для определенной совокупности состояний, «стационарных состояний», которая в общем случае соответствует дискретной последовательности значений энергии атома. Каждое изменение этой энергии связано с полным переходом атома из одного стационарного состояния в другое.

2. Способность атома поглощать и испускать излучение подчиняется закону, по которому излучение, связанное с переходом, должно быть монохроматическим и иметь частоту  $v$ , определяемую соотношением

$$hv = E_i - E_k, \quad (2.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $E_i$  и  $E_k$  – энергии соответствующих стационарных состояний.

Исходя из постулатов Бора, можно построить диаграмму уровней энергии атома (рис. 2.1). Обычно уровни энергии откладывают в линейном масштабе. Для атома типичные расстояния между уровнями имеют порядок электронвольта.

В основном состоянии, которому отвечает минимальная энергия  $E_1$ , атом может находиться сколь угодно долго. Процесс перехода атома в состояние с большей энергией называется *возбуждением*. В возбужденном состоянии атом задерживается на сравнительно короткое время  $\tau$ , как правило, порядка  $10^{-8}$  с. Однако по атомным масштабам это время чрезвычайно велико. Действительно, излучение атома в видимом диапазоне имеет частоту порядка  $10^{14} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует миллионам колебаний за время  $\tau = 10^{-8}$  с. Из возбужденного состояния атом переходит в основное состояние либо непосредственно, либо поэтапно через промежуточные возбужденные состояния. Каждой наблюдаемой спектральной линии отвечает переход между двумя уровнями энергии. На диаграмме (см. рис. 2.1) возможные переходы отмечены вертикальными стрелками, направления которых для поглощения и испускания света противоположны. Частоты излучения при переходах определяются по формуле (2.1).

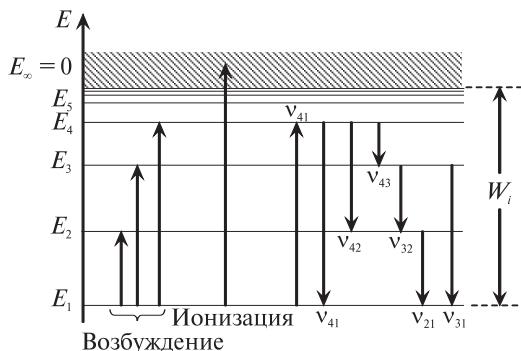


Рис. 2.1

Начало отсчета энергии атома обычно выбирается таким образом, чтобы все дискретные значения энергии  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , отвечающие связанным состояниям, были отрицательными. При положительных значениях энергии ( $E > 0$ ) состояния атома не являются связанными — атом распадается на положительный ион и электрон. Процесс удаления электрона из атома называется *ионизацией*. Поскольку образовавшийся ион и электрон движутся независимо, их суммарная энергия  $E$  может принимать любые значения, т. е. не квантуется (образует непрерывный энергетический спектр, изображенный на рис. 2.1 в виде заштрихованной полосы).

*Энергией ионизации*  $W_i$  называется минимальная энергия, которую нужно сообщить атому, находящемуся в основном состоянии, для его ионизации. *Потенциалом ионизации* — величина  $V_i = W_i/e$ , где  $e$  — элементарный электрический заряд. Численное значение  $W_i$  в электронвольтах совпадает с  $V_i$  в вольтах. Понятно, что энергия ионизации (при сделанном выше выборе начала отсчета энергии) равна по абсолютной величине энергии основного состояния атома:

$$W_i = 0 - E_1 = |E_1|. \quad (2.2)$$

Энергия  $W_1 = E_2 - E_1$ , необходимая для перевода атома из основного состояния на первый возбужденный уровень, называется *резонансной*, а  $V_1 = W_1/e$  — *первым потенциалом возбуждения*. Второй потенциал возбуждения  $V_2 = W_2/e = (E_3 - E_1)/e$  соответствует переходу с уровня  $E_1$  на  $E_3$  и т. д.

Переход атома из одного стационарного состояния в другое сопровождается не только изменением его энергии. Изменяется и его структура — размеры и форма электронной оболочки, состояние движения электронов. Наиболее существенные структурные изменения происходят при ионизации атома, когда он лишается одного или нескольких электронов.

Ионизация может произойти в результате поглощения фотона с энергией  $h\nu$ , превышающей энергию ионизации  $W_i$ , т. е. при  $h\nu \geq W_i$ . Этот процесс носит название *фотоионизации*. Вырванный из атома электрон будет иметь кинетическую энергию  $h\nu - W_i$ . Процессом, обратным фотоионизации, является *радиационная рекомбинация*. В результате радиационной рекомбинации ион и электрон образуют атом в одном из связанных стационарных состояний, а освободившаяся энергия передается одному или нескольким фотонам.

Энергия, необходимая для возбуждения или ионизации атомов, может быть сообщена им не только при облучении светом, но также и при неупругих столкновениях с другими частицами, если кинетическая энергия последних превышает некоторую пороговую величину. В частности, из-за теплового движения часть атомов переходит в возбужденные и даже ионизованные состояния в результате неупругих столкновений с

другими, более быстрыми атомами (а также электронами, которые появляются в газе в результате ионизации). В этом случае говорят о *термическом возбуждении (ионизации)*. Однако при комнатной и более низких температурах практически все атомы находятся в основном состоянии. Поэтому холодный газ не испускает видимого света (если его атомы не возбуждены каким-либо другим способом), а в спектре поглощения такого газа присутствуют только те линии, которые соответствуют переходам из основного состояния (линии с частотами  $\nu_{21}$ ,  $\nu_{31}$ ,  $\nu_{41}$ , ...). Лишь при переходе к более высоким температурам число атомов в возбужденных состояниях быстро возрастает.

## 2.2. Упругие и неупругие столкновения

В различных физических процессах (в частности, плазменных) важную роль играют столкновения электронов с атомами. Различают столкновения упругие и неупругие.

При *упругом столкновении* квантовое состояние атома, а следовательно, его структура и внутренняя энергия  $E_a$  не изменяются. Атом, однако, приобретает некоторую кинетическую энергию  $K_a$ . Оценим эту энергию для «лобового» упругого столкновения электрона с покоящимся атомом. В результате такого столкновения электрон отскакивает назад, причем из-за огромной разницы в массах сталкивающихся частиц абсолютная величина импульса электрона практически не изменяется, а атом приобретает импульс  $p_a \approx 2p_e$  (где  $p_e$  – импульс электрона) и приходит в движение. При этом приобретенная атомом кинетическая энергия

$$K_a = \frac{p_a^2}{2M} \approx 4 \frac{p_e^2}{2M} \quad (2.3)$$

составляет лишь небольшую долю начальной кинетической энергии электрона  $K_e = p_e^2/(2m)$ :

$$\frac{K_a}{K_e} \approx 4 \frac{m}{M}, \quad (2.4)$$

где  $m$  – масса электрона;  $M$  – масса атома. Для «нелобовых» упругих столкновений, которые происходят несравненно чаще, чем лобовые, передача энергии будет еще меньшей.

В результате *неупрого столкновения* структура атома изменяется. Он переходит в другое квантовое состояние. Если до столкновения атом находился в основном состоянии, то он либо возбуждается, либо ионизуется (по этому признаку неупрого столкновения делятся на два вида). Существенно, что при неупрого соударениях электрона с атомом во внутреннюю энергию атома может перейти почти вся кинетическая энергия

электрона. В то же время кинетическая энергия, приобретаемая атомом, будет при неупругих ударах атомов с электронами того же порядка малости, что и при их упругих столкновениях.

Из первого постулата Бора следует, что для осуществления неупругого удара электрона с атомом кинетическая энергия электрона  $K$  должна превышать энергетический порог, равный разности первого возбужденного и основного уровней атома:  $K > K_{\text{пор}} = W_1 = E_2 - E_1$ . При меньших энергиях атом останется в основном состоянии и удар будет упругим. Аналогично для перевода атома из основного состояния в состояние с энергией  $E_n$  необходимо, чтобы кинетическая энергия электрона  $K$  была больше чем  $E_n - E_1$ . Факт наличия энергетического порога для неупругих столкновений является прямым указанием на квантование внутренней энергии атома. Не следует, однако, считать, что при  $K > K_{\text{пор}}$  столкновение обязательно будет неупругим – и в этом случае вероятность упругого столкновения не равна нулю.

### 2.3. Опыт Франка и Герца

Возбуждение и ионизация атомов неупругими ударами электронов легко осуществляется при пропускании через газ пучка предварительно ускоренных электронов. Именно опыты по неупрочному рассеянию электронов на атомах ртути, выполненные в 1914 г. Джеймсом Франком и Густавом Герцем, принесли первое прямое экспериментальное подтверждение основного положения теории Бора о квантовании энергии атома.

Идея опытов заключается в следующем. Атомы разреженного ртутного пара обстреливаются электронами заданной энергии (порядка 1 – 100 эВ), после чего исследуется распределение электронов по энергиям. Если столкновения происходят упруго, то энергия электронов почти не изменяется, и наоборот, при неупругих столкновениях часть электронов теряет большое количество энергии, отдавая ее атомам, и распределение электронов по энергиям изменяется весьма заметно.

В результате опытов Франка и Герца выяснилось:

1) при энергиях электронов, меньших некоторой пороговой величины, они практически не теряют своей энергии и, следовательно, их столкновения с атомами происходят вполне упруго, а состояние атома не изменяется;

2) при энергиях, превосходящих пороговую величину, некоторая часть ударов происходит неупруго. При таких столкновениях электрон передает почти всю свою энергию атому, который при этом переходит в возбужденное состояние;

Пороговая энергия неупрочного столкновения электронов с атомами ртути, измеренная Франком и Герцем, оказалась равной 4,9 эВ. В результате

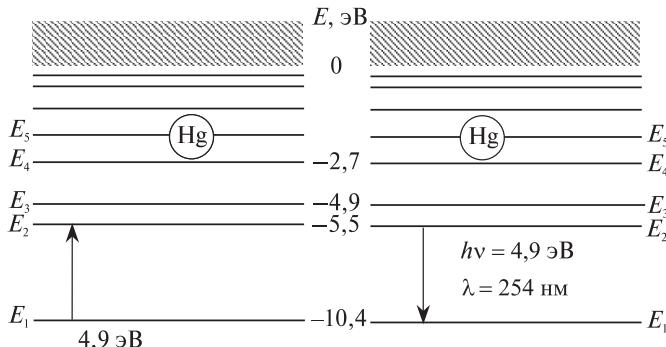


Рис. 2.2

такого неупругого столкновения атом совершает переход из основного состояния  $E_1$  в ближайшее возбужденное состояние  $E_2$  (рис. 2.2). Но это означает, что атом может иметь не любые значения внутренней энергии, а только некоторые выбранные в полном соответствии с первым постулатом Бора.

Другим важным результатом опытов Франка и Герца было обнаружение испускания атомами ртути ультрафиолетового излучения с длиной волны  $\lambda = 253,6$  нм, которое появлялось всякий раз, как только ускоряющее электроны напряжение  $U$  превышало 4,9 В. Нетрудно убедиться, что эта длина волны удовлетворяет правилу частот Бора (2.1) для резонансного перехода  $E_2 \rightarrow E_1$  атома ртути (см. рис. 2.2).

Как уже отмечалось, даже при кинетической энергии, превышающей пороговую, столкновение электрона с атомом не обязательно будет неупругим, так что возбуждение атома на уровень  $E_2$  может и не произойти. В этом случае электрон получает шанс увеличить свою кинетическую энергию за счет ускорения электрическим полем на последующем свободном пробеге до значений, достаточных для неупругих столкновений с атомами, с переводом последних на более высокие уровни:  $E_3$ ,  $E_4$ ,  $E_5$  и т. д. Однако в плотных газах этого практически не происходит из-за малости длины свободных пробегов и сильной конкуренции со стороны столкновений, сопровождающихся переходом атомов на уровень  $E_2$ . Возбуждение более высоких уровней ускоренными электронами можно наблюдать лишь при давлениях, существенно меньших, чем в опытах Франка и Герца.

О значениях постулатов Бора для спектроскопии сказано в лабораторной работе 3, а их роль для некоторых современных технологических подходов отражена в прил. 2.

## 2.4. Экспериментальная установка. Измерения и обработка

Целью данной работы является измерение потенциала ионизации атома ртути. В общих чертах экспериментальная установка напоминает установку Франка и Герца для измерения первого потенциала возбуждения. Однако в отличие от нее в лабораторной работе используется серийный ртутный тиаратрон ТР1-5/2, конструкция которого схематически представлена на рис. 2.3.

Ртутный тиаратрон представляет собой трехэлектродную лампу, из которой выкачен воздух и внутрь введена капелька ртути. Оксидный подогреваемый катод К находится внутри экранирующего цилиндра Э с круглым отверстием в верхней крышке. Сетка С выполнена в виде полого цилиндра, ось которого перпендикулярна к эмиттирующей поверхности катода. Анод А в форме открытого снизу короткого цилиндра крепится в верхней части тиаратрона на одной оси с сеткой и катодом. Благодаря такой конструкции электродов, на вольт-амперную характеристику тиаратрона оказывают влияние не все неупругие столкновения электронов, а лишь те из них, которые приводят к ионизации атомов ртути.

Для успешного проведения опыта по определению потенциала ионизации плотность ртутного пара в тиаратроне должна быть такой, чтобы средняя длина свободного пробега электронов была в 2–3 раза меньше расстояния между катодом и сеткой. Плотность ртутного пара полностью определяется температурой стенок тиаратрона. Ввиду того что мощность подогревателя катода достаточно велика, для нагрева стенок нет необходимости

применять отдельное устройство. При включении накала катода стенки лампы в конце концов разогреваются до температуры 60–70 °C, в результате чего часть ртути испаряется. Для более равномерного нагрева стенок тиаратрон помещается в печь, исполняющую роль термостата (сама печь при этом не включается). Оптимальные условия достигаются подбором определенного значения мощности накала катода.

При избранном рабочем режиме в тиаратроне происходят следующие процессы. Оксидный катод в результате нагрева его поверхности до температуры 700–800 °C испускает большое количество электронов, которые создают возле катода отрицательный объемный заряд. Эти электроны ускоряются приложенным к сетке напряжением  $U$ . Важно, чтобы ток  $I$ , протекающий через тиаратрон, был значительно меньше тока насыщения. В этом случае его величина будет ограничиваться объемным зарядом

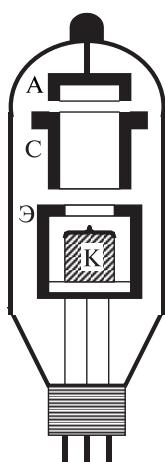


Рис. 2.3

электронного облака возле катода и, следовательно, определяться формулой Богуславского – Ленгмюра (законом «трех вторых»):

$$I \sim U^{3/2}. \quad (2.5)$$

Катод, сетка и анод расположены в тиратроне таким образом, что практически все электроны, в том числе испытавшие упругие и неупругие столкновения с атомами ртути, попадают на сетку. На анод летит совсем немного электронов, вследствие чего ток в анодной цепи очень мал.

Такая ситуация будет сохраняться до тех пор, пока ускоряющее напряжение  $U$  меньше потенциала ионизации атома ртути. Но как только напряжение  $U$  превысит потенциал ионизации, в пространстве между катодом и сеткой появятся положительные ионы, которые частично скомпенсируют объемный отрицательный заряд электронного облака. Вследствие этого электронный ток, поступающий на сетку, резко возрастет, увеличится также и доля тока, поступающего на анод. Именно это дает возможность по излому вольт-амперной характеристики определить потенциал ионизации атома ртути.

Электрическая схема экспериментальной установки изображена на рис. 2.4, *a*. Накал катода осуществляется от понижающего трансформатора, включенного в сеть переменного тока. Ускоряющее напряжение можно регулировать потенциометром  $R_1$  в пределах от 0 до 20 В и измерять вольтметром  $V$ . Источником напряжения служит стабилизированный источник питания. В цепь между сеткой и анодом включен микроамперметр  $\mu\text{A}$ , регистрирующий ток анода  $I$ .

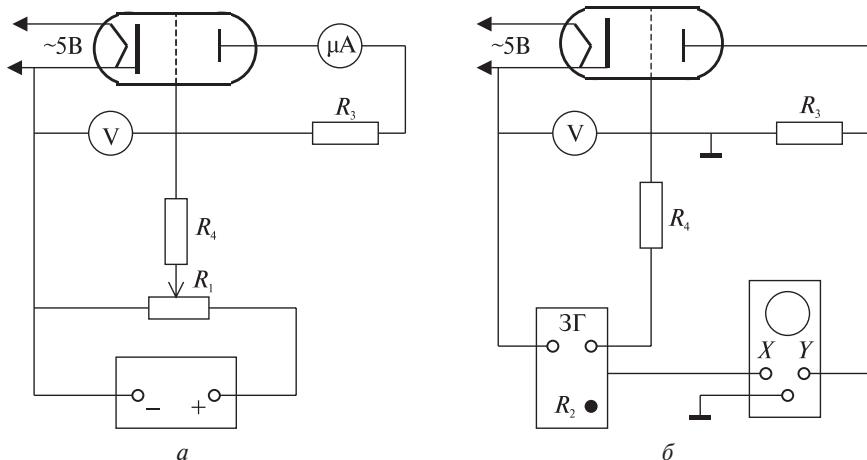


Рис. 2.4

Работа выполняется в следующем порядке. Включают накал тиатрона и ожидают (20–30 мин), пока тиатрон нагреется. После этого включают измерительный блок и, приоткрыв печь, наблюдают свечение ртутного пара в пространстве между катодом и сеткой при максимальном ускоряющем напряжении  $U$ . Плавно уменьшая  $U$ , следят за перемещением границы свечения и определяют значение  $U_{\min}$ , при котором свечение полностью исчезает.

Затем, постепенно увеличивая напряжение  $U$ , начиная с нулевого значения, снимают показания микроамперметра  $I$ . По результатам измерений строят вольт-амперную характеристику в логарифмическом масштабе, откладывая по горизонтальной оси  $\lg U$ , а по вертикальной оси  $\lg I$ . Пока напряжение меньше потенциала ионизации  $U_i$ , ток возрастает по закону «трех вторых» (2.5), а логарифмическая вольт-амперная характеристика в соответствии с уравнением

$$\lg I = \text{const} + \frac{3}{2} \lg U \quad (2.6)$$

представляет собой прямую линию. Потенциал ионизации атома ртути может быть найден по началу отклонения логарифмического графика от этой прямой, что выглядит как излом графика. Напряжение, при котором происходит излом, и есть потенциал ионизации с точностью до контактной разности потенциалов.

Для определения потенциала ионизации с помощью осциллографа на сетку тиатрона подается переменное синусоидальное напряжение частотой около 300 Гц от звукового генератора ЗГ (рис. 2.4, б). Это напряжение в положительные полупериоды создает ток через тиатрон. Пульсацию тока можно наблюдать на экране осциллографа,  $Y$ -ход которого подключен к резистору  $R_3$  в анодной цепи тиатрона. Амплитуду синусоидального напряжения регулируют потенциометром  $R_2$ , ручка которого находится на лицевой панели звукового генератора.

Пока амплитуда напряжения меньше потенциала ионизации  $U_i$ , пульсации тока имеют вид полупериодов неискаженной синусоиды. При амплитуде, превышающей  $U_i$ , пульсации утрачивают правильную форму – на них появляются ионизационные изломы, подобные тем, которые наблюдаются на вольт-амперной характеристике. Уменьшая величину напряжения, излом можно приблизить к самой вершине, где он и исчезнет. При этом, очевидно, амплитуда напряжения окажется в точности равной потенциальному ионизации. Ее можно измерить с помощью того же осциллографа, переключив его  $Y$ -ход на промежуток сетка – катод.

Переход от режима измерения вольт-амперной характеристики к режиму осциллографических измерений и наоборот осуществляется с помощью соответствующих переключателей.

Отметим, что контактная разность потенциалов уменьшает напряжение между сеткой и катодом *внутри тиратрона* по сравнению с приложенным к соответствующим выводам лампы. Именно последнее измеряется либо вольтметром, либо осциллографом. Поэтому измерения дают немного завышенные значения потенциала ионизации. Из них для получения более точных результатов необходимо вычесть контактную разность потенциалов, величина которой приводится в техническом паспорте установки.

## 2.5. Задания

1. Выполните предварительное определение потенциала ионизации атома ртути осциллографическим методом (с учетом контактной разности потенциалов). Зарисуйте вид осциллограмм тока при разных значениях напряжения  $U$ .
2. Проведите наблюдение и опишите свечение ртутного пара в тиратроне при изменении напряжения на сетке  $U$ . Определите значение напряжения  $U_{\min}$ , при котором исчезает свечение. Объясните физический механизм свечения.
3. Произведите измерения напряжения и тока, необходимые для построения вольт-амперной характеристики. Измерения начинайте с  $U=0$ .
4. Постройте график зависимости  $I=f(U)$ , т. е. вольт-амперную характеристику. При необходимости постройте вольт-амперную характеристику также и в логарифмическом масштабе, т. е.  $\lg I=f(\lg U)$ .
5. Определите с помощью этих графиков потенциал ионизации атома ртути (вводя поправку на контактную разность потенциалов).
6. Вычислите энергию ионизации атома ртути (в электронвольтах и джоулях).
7. Оцените максимальную долю энергии, передаваемой электроном атому ртути при упругом столкновении.

## 2.6. Контрольные вопросы

1. Сформулируйте постулаты Бора.
2. Как долго атом может находиться в возбужденном состоянии?
3. Перечислите и кратко охарактеризуйте возможные способы возбуждения и ионизации атомов.
4. Почему для экспериментального определения уровней энергии атома вещества переводят в газообразное состояние?
5. Дайте определение энергии и потенциала ионизации атома; первого потенциала возбуждения.

6. Дайте определения понятий: упругий удар, неупругий удар, абсолютно неупругий удар.
7. Какую часть энергии электрон может передать атому при упругом столкновении? При абсолютно неупругом?
8. При каких условиях происходят упругие, а при каких неупругие столкновения электронов с атомами? Какие из них имеют энергетический порог?
9. Что такое радиационная рекомбинация?
10. Опишите опыты Франка и Герца по определению первого потенциала возбуждения атома ртути.
11. Почему опыты Франка и Герца следует считать подтверждением постулатов Бора?
12. Как устроен ртутный тиаратрон?
13. Почему при ускоряющем напряжении, превышающем потенциал ионизации, резко возрастает сила тока? Почему при этом же напряжении возникает заметное свечение атомов ртути?

## Лабораторная работа 3

### ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРА АТОМА ВОДОРОДА

**Цель работы:** наблюдение спектра испускания атомарного водорода и измерение длин волн линий в видимой области; проверка формулы Бальмера; определение постоянной Ридберга, энергии ионизации и уровней энергии атома водорода; оценка скорости электрона и размеров атома в различных стационарных состояниях.

#### **3.1. Эмпирические спектральные закономерности**

К началу XX в. на основе обширного экспериментального материала было установлено:

1. Оптические спектры атомарных газов состоят из отдельных достаточно узких линий.
2. Набор частот в спектре каждого элемента строго индивидуален.
3. Частоты спектра поглощения составляют часть множества частот спектра испускания того же элемента.
4. У каждого элемента имеется свой дискретный набор чисел, называемых *спектральными термами*:  $T_1, T_2, T_3, \dots$ ; обратные длины волн всех спектральных линий этого элемента являются разностями его термов:

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = T_m - T_n. \quad (3.1)$$

Данное утверждение является одной из возможных формулировок комбинационного принципа Ритца.

5. Спектральные термы атома водорода с большой точностью описываются эмпирически найденным выражением

$$T_n = \frac{R_H}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (3.2)$$

Термы (3.2) называются бальмеровскими,  $R_H$  – постоянной Ридберга.

### **3.2. Устойчивость атома и спектральные закономерности в свете классической теории**

Законы классической механики и классической электродинамики в применении к атому как к системе, состоящей из ядра и электронов, приводят к следующим выводам:

- такая система была бы неустойчива по отношению к столкновениям с другими атомными системами – она не возвращалась бы после столкновения в свое первоначальное состояние;
- любое возможное движение электронов в атоме сопровождалось бы непрерывной потерей энергии на электромагнитное излучение;
- набор частот этого излучения совпадал бы со спектром гармоник движения электронов. Так, гармонически колеблющийся электрон давал бы одну спектральную линию, периодически (но не гармонически) движущийся – набор линий с кратными частотами:  $v_0, 2v_0, 3v_0, \dots$ . При апериодическом движении спектр излучения был бы непрерывным.

Таким образом, не только спектральные законы, но даже сам факт существования атома как устойчивой системы не находит своего объяснения в классической теории. В полном объеме это объяснение было получено лишь в результате создания и разработки квантовой механики и квантовой электродинамики (1925–1928).

Существенно, однако, что на многие вопросы физики атома можно ответить (а в ряде случаев и получить правильные количественные результаты), не прибегая к использованию математического аппарата последовательной квантовой теории, а опираясь лишь на элементарные квантовые представления, развитые в период ее становления (1900–1925).

### **3.3. Элементарные квантовые представления**

Необходимый объем сведений о квантовых представлениях включает постулаты Бора (формулировки которых приведены в лабораторной работе 2) и боровскую модель круговых орбит.

Обсудим связанные с постулатами Бора ключевые понятия: *стационарные состояния, уровни энергии и переходы из одного стационарного состояния в другое* (называемые далее *квантовыми переходами*).

1. Следует различать понятия «стационарное состояние» и «уровень энергии». Данному уровню энергии может принадлежать как одно, так и несколько стационарных состояний. В первом случае уровень называют *невырожденным*, во втором – *вырожденным* и говорят о *кратности* этого вырождения – числе стационарных состояний, *принадлежащих* данному уровню.

2. Уровни энергии и квантовые переходы конкретной атомной системы (атома, молекулы и т. п.) принято изображать с помощью *диаграммы (схемы) уровней* (рис. 3.1).

На подобных диаграммах значения энергии атома откладывают по оси ординат (снизу вверх и, как правило, в электронвольтах в линейном масштабе). Уровни энергии изображаются горизонтальными прямыми, а квантовые переходы – вертикальными или наклонными стрелками.

3. Стационарное состояние с наименьшей энергией  $E_1$  называется *основным*, или *нормальным*, или *невозбужденным*. Остальные стационарные состояния – *возбужденными*. Разность энергий  $E_2 - E_1 = W_1 = eV_1$  называется *резонансной энергией*, а  $V_1$  – *первым потенциалом возбуждения* ( $e$  – элементарный электрический заряд).

4. Энергия  $E_\infty$  характеризует *границу ионизации*. Она отделяет *связанные* состояния, в которых все электроны локализованы (связаны) в атоме, от *ионизованных*, в которых система состоит из атомного иона и свободного электрона. Связанным состояниям соответствует дискретное множество значений энергии атома  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , сходящееся к границе ионизации  $E_\infty$  (*дискретный энергетический спектр*), а ионизованным – непрерывное множество  $E > E_\infty$  (*сплошной спектр энергии*).

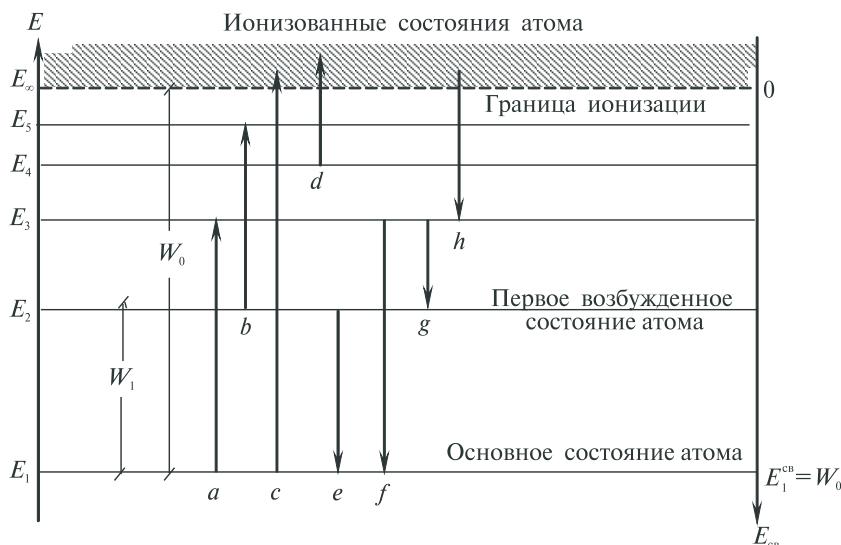


Рис. 3.1

5. Разность  $E_{\infty} - E_n$  равна энергии связи  $E_n^{\text{св}}$  электрона в атоме — минимальной работе, необходимой для удаления электрона из атома, находящегося в стационарном состоянии с энергией  $E_n$ . Энергия связи электрона в невозбужденном атоме, т. е.  $E_1^{\text{св}} = E_{\infty} - E_1 = W_0 = eV_0$  представляет собой *энергию ионизации*, а  $V_0$  — *потенциал ионизации* этого атома.

6. На диаграммах ось энергии связи  $E_{\text{св}}$  направлена сверху вниз, т. е. противоположно оси энергии атома  $E$ . Начало отсчета (нуль) на оси  $E_{\text{св}}$  совпадает с положением границы ионизации, в то время как нуль на шкале энергии атома  $E$  может быть выбран произвольно. Если отсчитывать энергию атома  $E$  тоже от границы ионизации, то для всех связанных состояний значения  $E_n$  будут отрицательны.

7. Абсолютно устойчиво лишь основное состояние — в нем атом может находиться неограниченно долго. Из любого же возбужденного стационарного состояния атом без видимого внешнего воздействия неизбежно перейдет в одно из стационарных состояний с меньшей энергией. Таким образом, *среднее время жизни*  $\tau$  каждого из возбужденных стационарных состояний конечно. Типичное значение  $\tau$  для атомов порядка  $10^{-8}$  с — это очень большой промежуток времени по атомным масштабам.

8. Квантовые переходы подразделяются:

- на *спонтанные и вынужденные*;
- *излучательные и безызлучательные*;
- переходы с увеличением энергии — *процессы возбуждения* и с ее уменьшением — *процессы девозбуждения*;
- переходы между состояниями дискретного спектра энергии, переходы из дискретного в непрерывный (и наоборот) и, наконец, из непрерывного спектра в непрерывный.

9. Во втором постулате Бора речь идет об излучательных переходах. Содержащееся в нем условие частоты *Бора*

$$h\nu = E_i - E_k \quad (3.3)$$

выражает закон сохранения энергии при испускании или поглощении атомом фотона, обладающего энергией  $h\nu$ .

### 3.4. Объяснение основных спектральных закономерностей

На основе постулатов Бора объясняются эмпирические закономерности 1—4 (п. 3.1). Для этого достаточно поставить в соответствие спектральным термам уровни энергии, предположив, что

$$E_n = -hcT_n + \text{const}, \quad (3.4)$$

а спектральным линиям – квантовые переходы. В результате комбинационный принцип Ритца (3.1) станет (при учете связи длины волны и частоты излучения  $\lambda = c/v$ ) следствием условия частот Бора (3.3).

Знак «минус» в (3.4) связан с необходимостью ставить в соответствие более высоким уровням энергии термы с меньшими численными значениями. Если энергия атома отсчитывается от границы ионизации, то в (3.4) следует положить  $\text{const} = 0$ .

Для объяснения третьей закономерности следует также принять во внимание, что при получении спектра поглощения практически все атомы исследуемого вещества находятся в основном состоянии.

В то же время для объяснения закономерности 5 (т. е. для вывода формулы (3.2)) постулатов Бора недостаточно. Мы изучим вначале уровни энергии и спектр атома водорода, основываясь на (3.2) как на эмпирической формуле, а затем вернемся к вопросу о ее выводе.

### 3.5. Уровни энергии и спектр атома водорода

Подставляя эмпирическое выражение (3.2) в (3.4), получаем формулу для уровней энергии атома водорода:

$$E_n = -\frac{A_{\text{H}}}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots, \quad (3.5)$$

где  $A_{\text{H}} = R_{\text{H}}hc$  – основная энергетическая постоянная атомной физики;  $n$  – главное квантовое число.

В соответствии с (3.5) диаграмма уровней энергии атома водорода имеет вид, представленный на рис. 3.2. С помощью диаграммы и формулы (3.5) легко установить:

1. Постоянная  $A_{\text{H}}$  имеет смысл энергии ионизации атома водорода

$$W_0 = E_{\infty} - E_1 = A_{\text{H}} = R_{\text{H}}hc.$$

2. Резонансная энергия (первый потенциал возбуждения) атома водорода составляет

$$W_1 = eV_1 = E_2 - E_1 = \frac{3}{4}A_{\text{H}}.$$

3. Длины волн всех спектральных линий атомарного водорода удовлетворяют соотношению

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = R_{\text{H}} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.6)$$

где  $m = 1, 2, 3, \dots$ ,  $n = m+1, m+2, m+3, \dots$ , которое называется *обобщенной формулой Бальмера*.

На рис. 3.2 квантовые переходы, как это принято, сгруппированы в *спектральные серии*. Каждая серия объединяет переходы с фиксированным

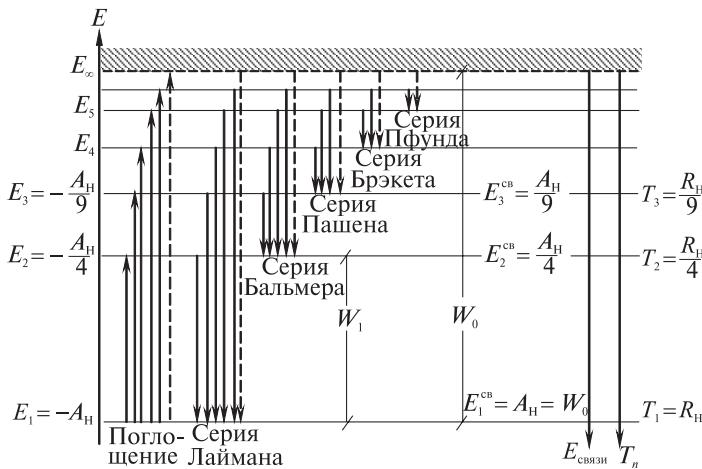


Рис. 3.2

нижним уровнем энергии и переменными верхними уровнями. Определенной серией соответствует свое число  $m$  в формуле (3.6). Первые пять серий названы по именам их первооткрывателей; все линии каждой из этих серий попадают в одну из следующих спектральных областей:

- $m = 1$  Серия Лаймана – далекий ультрафиолет;
- $m = 2$  Серия Бальмера – видимая область и близкий ультрафиолет;
- $m = 3$  Серия Пашена – близкая инфракрасная область;
- $m = 4$  Серия Брэкета – средняя инфракрасная область;
- $m = 5$  Серия Пфунда – далекая инфракрасная область.

В радиоастрономических исследованиях космических газовых туманностей регистрируются линии, соответствующие очень большим значениям  $m$  и  $n$ , например линия, для которой  $\lambda = 15,7$  м,  $n = 701$ ,  $m = 700$ .

4. В спектре поглощения холодного атомарного водорода наблюдается лишь серия Лаймана.

Отметим, что формула для серии Бальмера (3.15) хронологически предшествовала представлениям о термах и комбинационному принципу Ритца и тем более теории Бора.

### 3.6. Боровская модель круговых орбит для водородоподобной системы

Выход формулы (3.5), описывающей уровни энергии атома водорода, и нахождение других характеристик его стационарных состояний были осуществлены Н. Бором в рамках модели круговых орбит. В отличие от по-

стулатов Бора, отражающих наиболее общие квантовые закономерности и подтвержденных дальнейшим ходом развития физики, модельная теория Бора содержала предположения, противоречивость и временный характер которых были ясны Н. Бору с самого начала.

В простейшем варианте этой модели предполагается:

а) электрон движется вокруг ядра, обладающего зарядом  $Ze$ , по круговой орбите радиуса  $r$  со скоростью  $v$ , так что согласно законам классической механики

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}; \quad (3.7)$$

б) стационарным состояниям атома соответствуют те орбиты, для которых момент импульса кратен  $\hbar$ :

$$mv_n r_n = n\hbar, \quad (3.8)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $\hbar = h/(2\pi)$ .

Этих предположений достаточно для того, чтобы найти дискретные – «проквантованные» в рамках данной модели – значения различных физических характеристик стационарных состояний водородоподобных систем: атома водорода ( $Z=1$ ), иона гелия  $\text{He}^+$  ( $Z=2$ ), двукратно ионизированного атома лития  $\text{Li}^{++}$  ( $Z=3$ ) и т. д. Действительно, непосредственно из формул (3.7) и (3.8) получаются наборы значений для радиусов «разрешенных» орбит  $r_n$  и для скоростей электрона  $v_n$ :

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}, \quad a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad (3.9)$$

$$v_n = v_0 \frac{Z}{n}, \quad v_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar}, \quad (3.10)$$

а затем, с помощью (3.9) и (3.10), – для полной энергии системы:

$$E_n = E_n^{\text{кин}} + E_n^{\text{пот}} = \frac{mv_n^2}{2} + \left( -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n} \right) = -A \frac{Z^2}{n^2}, \quad (3.11)$$

$$\text{где } A = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Таким образом, боровская модель круговых орбит позволяет не только вывести формулу (3.5) для уровней энергии атома водорода, но и выразить постоянную Ридберга через фундаментальные константы. При этом совпадение найденного из эксперимента значения  $R_H$  с величиной  $R$ , вычисленной исходя из (3.11)

$$R = \frac{A}{hc} = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c}, \quad (3.12)$$

является очень хорошим. Оно становится еще лучшим (совпадение до седьмого знака), если в (3.12) под  $m$  понимать не массу электрона  $m_e$ , а приведенную массу системы электрон – ядро

$$m = \frac{m_e \cdot M}{m_e + M} = \frac{m_e}{1 + m_e/M}, \quad (3.13)$$

и тем самым принять во внимание движение ядра вокруг центра масс системы ядро – электрон (учесть конечность массы ядра).

В ходе развития квантовой физики представления об орбитах электронов были отвергнуты. Согласно *квантовой механике* – последовательной теории микроявлений, созданной к 1926 г., состояние электрона в атоме следует описывать с помощью волновой функции, определяющей вероятность нахождения электрона в том или ином месте пространства. Уравнения квантовой механики позволяют найти волновые функции и уровни энергии для любой микросистемы (атома, молекулы и т. д.). В случае атома водорода получены точные решения квантовых уравнений, превосходно согласующиеся с экспериментом. Согласно этим решениям формула для уровней энергии (3.11) не требует пересмотра (а только уточнения при учете спиновых и релятивистских поправок), тогда как формулы (3.9) и (3.10) следует понимать лишь как приближенные оценки для среднего расстояния электрона от ядра и для скорости электрона в водородоподобном атоме. При этом величины  $a_0$  и  $v_0$ , наряду с постоянной  $A = W_0 = Rhc$ , остались в качестве естественных масштабов в физике атома. Постоянную  $a_0$  называют (*первым*) *боровским радиусом*, а отношение  $v_0$  к скорости света – *постоянной тонкой структуры* ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}. \quad (3.14)$$

### 3.7. Экспериментальная установка

В данной работе изучается серия Бальмера в спектре испускания атома водорода. Длины волн линий этой серии удовлетворяют соотношению (3.6) при  $m = 2$ , т. е. формуле Бальмера:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (3.15)$$

Квантовое число  $n$  для первых четырех линий серии Бальмера, лежащих в видимой области спектра, принимает значения 3, 4, 5, 6. Эти линии обозначаются как  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ .

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.3. Излучение водорода создается в газоразрядной лампе 1 (типа ТВС-15) при прохождении через нее электрического тока от высоковольтного источника (3000 В). Для наблюдения спектра и измерения длин волн спектральных

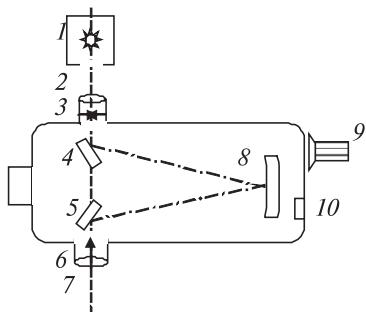


Рис. 3.3

линий используется монохроматор типа МУМ с вогнутой отражательной дифракционной решеткой 8 и входной щелью 3 постоянной ширины 0,05 мм. Вместо выходной щели в монохроматоре установлены окуляр 7 и указатель 6 в виде острия, на которое при сканировании спектра можно выводить нужную спектральную линию.

Водородная лампа 1 устанавливается напротив конденсорной линзы 2, за которой находится входная щель 3 монохроматора. Излучение, прошедшее через щель 3, отражается от зеркала 4 и попадает на дифракционную решетку 8. Разложенное решеткой 8 на монохроматические компоненты излучение отражается от зеркала 5 и поступает в окуляр 7.

Сканирование спектра производится поворотом решетки с помощью рукоятки 9. При этом длина волны спектральной линии, совмещенной с указателем 6, определяется непосредственно по механическому цифровому счетчику 10 с точностью до  $\pm 0,2$  нм.

### 3.8. Измерения и обработка

После включения водородной лампы производят фокусировку окуляра, добиваясь четкой видимости указателя и спектральных линий. Излучение водородной лампы ТВС-15 содержит много спектральных линий, принадлежащих в большинстве молекулярному водороду  $H_2$ .

Однако линии атомарного водорода легко обнаруживаются — они значительно ярче молекулярных линий. Поиск атомарных линий удобнее всего начинать с красной линии  $H_{\alpha}$  серии Бальмера. Следующая — наиболее яркая — зелено-голубая линия  $H_{\beta}$ . Третья линия  $H_{\gamma}$  — фиолетово-синяя. Четвертая линия  $H_{\delta}$  — темно-фиолетовая. Из-за небольшой интенсивности наблюдать ее значительно труднее первых трех.

Внимательно посмотрев весь спектр, схематически зарисовывают линии атомарного водорода, соблюдая интервалы между ними. После этого тщательно измеряют длины волн четырех линий. Результаты измерений и цвет линий указывают на выполняемом рисунке. Длины волн и значения числа  $n$  для каждой из них заносят в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Линия	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>δ</sub>
<i>n</i>				
цвет				
$\lambda$ , нм				
$R_n$ , м <sup>-1</sup>				

Для каждой из четырех ( $n = 3, 4, 5, 6$ ) линий серии Бальмера по формуле (3.15) следует найти значения постоянной Ридберга  $R_n$  и внести их в табл. 3.1. Затем по формулам:

$$\bar{R} = \frac{1}{N} \sum_{n=3}^6 R_n, \quad \sigma_R = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{n=3}^6 (R_n - \bar{R})^2}, \quad (3.16)$$

где  $N = 4$  – число измеренных линий, вычисляют среднее значение постоянной Ридберга  $\bar{R}$  и оценивают  $\sigma_R$  – среднеквадратичное отклонение от  $\bar{R}$ . Экспериментальным результатом является среднее значение постоянной Ридберга с указанием среднеквадратичного отклонения:  $R_H = \bar{R} \pm \sigma_R$ . По найденному значению  $\bar{R}$  вычисляют в электронвольтах: энергетическую постоянную  $A$ , энергии восьми уровней  $E_1, E_2, \dots, E_8$ , а также энергию ионизации атома водорода  $W_0$  и его резонансную энергию  $W_1$ . Заполняют табл. 3.2.

Таблица 3.2

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$E_n$ , эВ								

По данным табл. 3.2 в масштабе 1 эВ/см строят диаграмму уровней энергии атома водорода и отмечают на ней стрелками квантовые переходы, которые соответствуют сериям Лаймана, Бальмера и Пашена.

Используя правило частот Бора, а также соотношение между численными значениями длины волны в нанометрах и энергии фотона в электронвольтах

$$E_\phi(\text{эВ}) \cdot \lambda(\text{нм}) = 1240, \quad (3.17)$$

находят границы спектральных серий Лаймана, Бальмера и Пашена как для длин волн, так и для энергий фотонов. Заполняют табл. 3.3.

Таблица 3.3

Серия	$\lambda_{\max}$ , нм	$E_{\phi \min}$ , эВ	$\lambda_{\min}$ , нм	$E_{\phi \max}$ , эВ
Лаймана				
Бальмера				
Пашена				

Сравнивают полученное экспериментальное значение постоянной Ридберга с ее теоретическим значением для легкого изотопа водорода, вычисленным по формулам (3.12) и (3.13).

По формулам (3.9) и (3.10) оценивают диаметр атома водорода и скорость его электрона для основного состояния и для состояния с квантовым числом  $n = 700$ .

### 3.9. Задания

1. Проведите наблюдение и схематически зарисуйте спектр излучения атома водорода.
2. С максимально возможной точностью измерьте длины волн линий  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\delta}$ . Заполните табл. 3.1.
3. Найдите экспериментальное значение постоянной Ридберга  $R$  и среднеквадратичное отклонение  $\sigma_R$ . Используя полученное значение  $R$ , вычислите: энергетическую постоянную  $A$ , энергию ионизации  $W_0$ , резонансную энергию  $W_1$  и энергию  $E_n$  для восьми ( $n = 1, 2, \dots, 8$ ) стационарных состояний атома водорода. Заполните табл. 3.2.
4. Постройте в масштабе 1 эВ/см диаграмму уровней энергии атома водорода и обозначьте на ней квантовые переходы для серий Лаймана, Бальмера и Пащена. Нанесите на диаграмму значения энергии атома  $E_n$ , энергии связи  $E_{\text{св}}$  и спектральных термов  $T_n$  для  $n = 1, 2, \dots, 8$ .
5. Найдите границы этих трех серий в нанометрах и электронвольтах. Заполните табл. 3.3.
6. Вычислите теоретическое значение постоянной Ридберга для легкого изотопа водорода и сравните его с экспериментально полученным значением.
7. По модели Бора вычислите диаметр атома водорода и скорость движения его электрона для основного состояния и для состояния с  $n = 700$ .

### 3.10. Контрольные вопросы

1. Какой вид имеют бальмеровские термы? Формула Бальмера? Обобщенная формула Бальмера?
2. Как формулируется комбинационный принцип Ритца? Какова его связь с условием частот Бора?
3. Чему равна постоянная Ридберга, как она связана с энергией ионизации атома водорода и с фундаментальными постоянными?
4. Какие важнейшие свойства атома не находят своего объяснения в классической теории?
5. Как формулируются постулаты Бора? Утверждал ли Н. Бор, что атом может существовать лишь в стационарных состояниях?

6. Что такое кратность вырождения уровня энергии?
7. В каких случаях спектр энергии атомной системы дискретен, а в каких непрерывен?
8. Как интерпретируется условие частот Бора на основе представлений о фотонах?
9. К какому типу относится каждый из переходов:  $a, b, c, d, e, f, g, h$ , изображенных на рис. 3.1? Какой из них соответствует наибольшей, а какой — наименьшей длине волны излучения?
10. Какая из величин ( $E_{\text{атома}}$  или  $E_{\text{связи}}$ ) растет вместе с ростом численного значения спектрального терма  $T_n$ ? С ростом главного квантового числа  $n$ ?
11. Какая величина называется резонансной энергией? Резонансным потенциалом? Потенциалом ионизации?
12. При каком выборе начала отсчета на шкале энергии связанным состояниям будут соответствовать отрицательные значения энергии атома?
13. Чем обусловлен знак минус в формуле (3.4)? От чего зависит значение постоянной (const) в этой формуле?
14. Что называется спектральной серией? Почему в поглощении, как правило, наблюдается лишь одна из серий? Какая?
15. С какой стороны (со стороны меньших или больших значений  $\lambda$ ) к дискретным линиям спектральной серии может примыкать участок непрерывного спектра? При каких условиях?
16. Как выводится соотношение (3.17), связывающее длину волны и энергию фотона? Оцените его точность.
17. Какие предположения лежат в основе боровской модели круговых орбит? Оценки каких величин можно сделать в рамках этой модели?
18. Какими представлениями были заменены боровские орбиты в последовательной квантовой теории?
19. Каковы порядки расстояний от ядра до электрона в атоме водорода и для самого сильно связанного электрона в атоме урана? Каковы для этих случаев: а) порядки энергий связи; б) порядки скоростей электрона?
20. Что такое боровский радиус? Что такое постоянная тонкой структуры? Каковы их численные значения?
21. Как в теории боровских орбит учесть конечность массы ядра?
22. Каковы пределы видимого диапазона для длин волн (в нм), для обратных длин волн, для частот, для энергий фотонов (в эВ)?
23. Чему равно время одного оборота электрона по боровской круговой орбите при заданных  $Z$  и  $n$ ? Сравнить время обращения при  $Z = 1, n = 1$  с типичным временем жизни возбужденного состояния атома.
24. Какие атомные системы называются водородоподобными? Приведите примеры таких систем.

## Лабораторная работа 4

### ИЗОТОПИЧЕСКИЙ СДВИГ В СПЕКТРЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

**Цель работы:** наблюдение изотопической структуры спектральных линий серии Бальмера в водородном спектре, полученном методом компьютерного моделирования; измерение длин волн изотопических компонент линий  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , и  $\delta$  для трех изотопов водорода (протия, дейтерия и трития); расчет масс протона, дейтрана и тритона по данным спектральных измерений.

#### 4.1. Учет движения ядра в модели круговых орбит

С помощью модели водородоподобного атома Н. Бора в лабораторной работе 3 были получены формулы, в которых радиус орбиты, скорость электрона и полная энергия атома водорода выражаются через фундаментальные константы. При выводе этих формул атомное ядро полагалось неподвижным, что соответствует его бесконечно большой массе. На самом же деле, хотя масса ядра на три порядка превышает массу электрона, при точных расчетах массу ядра нельзя считать бесконечной.

Для учета конечности массы ядра в рамках модели круговых орбит Бора примем, что электрон и ядро движутся по круговым орбитам вокруг неподвижного центра масс (рис. 4.1). При этом согласно законам классической механики периоды их обращения будут одинаковы, а радиусы орбит, линейные скорости и центростремительные ускорения – обратно пропорциональны их массам:

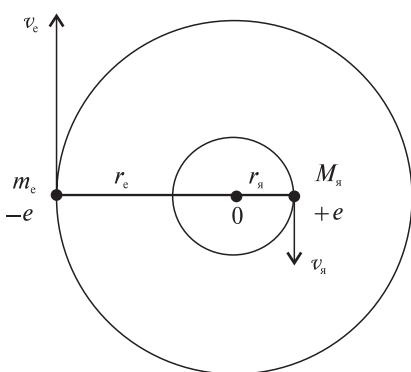


Рис. 4.1

$$\frac{r_{\text{я}}}{r_e} = \frac{v_{\text{я}}}{v_e} = \frac{w_{\text{я}}}{w_e} = \frac{m_e}{M}. \quad (4.1)$$

Центростремительное ускорение создается кулоновской силой взаимного притяжения электрона и ядра. Поэтому для электрона согласно второму закону Ньютона

$$m_e w_e^2 = \frac{m_e v_e^2}{r_e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(r_e + r_{\text{я}})^2}. \quad (4.2)$$

Стационарным состояниям соответствуют те орбиты, для которых момент импульса системы электрон – ядро кратен постоянной Планка  $\hbar$ :

$$m_e v_e r_e + M_a v_a r_a = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.3)$$

С учетом (4.1) формулам (4.2) и (4.3) можно придать вид (4.2а) и (4.3а):

$$m_e v_e^2 r_e (1 + m_e/M_a)^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2, \quad (4.2a)$$

$$m_e v_e r_e (1 + m_e/M_a) = n\hbar. \quad (4.3a)$$

Разделив (4.2а) на (4.3а), получим скорость электрона:

$$v_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar(1 + m_e/M_a)} \frac{1}{n}, \quad (4.4)$$

а подставив (4.4) в (4.3а), – радиус электронной орбиты:

$$r_e = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} n^2. \quad (4.5)$$

Таким образом, радиус орбиты электрона, т. е. расстояние от электрона до неподвижного центра, а следовательно, и размеры атома водорода, определяемые величиной

$$d_H = 2r_e, \quad (4.6)$$

в силу (4.5) останутся точно такими, как при бесконечной массе ядра. Однако расстояние между электроном и ядром  $r$  будет несколько больше, чем радиус орбиты электрона  $r_e$ :

$$\begin{aligned} r &= r_e + r_a = r_e \left(1 + \frac{m_e}{M_a}\right) = \\ &= 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} (1 + m_e/M_a) n^2. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Полная энергия атома  $E$  равна  $K + U$ : сумме кинетических энергий электрона и ядра

$$K = \frac{m_e v_e^2}{2} + \frac{M_a v_a^2}{2} = \frac{m_e v_e^2}{2} (1 + m_e/M_a) \quad (4.8)$$

и потенциальной энергии их электростатического взаимодействия

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_e + r_a} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_e (1 + m_e/M_a)}. \quad (4.9)$$

Подставляя в формулу (4.8) скорость  $v_e$  из (4.4), а в (4.9) – радиус  $r_e$  из (4.5) и суммируя результаты, получим выражение для энергии стационарных состояний атома водорода

$$E_n = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (1 + m_e/M_a)} \frac{1}{n^2}. \quad (4.10)$$

К такому же результату привела бы и замена массы электрона  $m_e$  на приведенную массу  $m$  системы электрон – ядро

$$m_e \rightarrow m = \frac{m_e M_{\text{я}}}{m_e + M_{\text{я}}} = \frac{m_e}{1 + m_e/M_{\text{я}}} \quad (4.11)$$

в формуле для энергии  $E_n$  (3.11), выведенной в лабораторной работе 3 без учета движения ядра.

Если же замену (4.11) произвести в формуле (3.9) для радиуса  $r_n$  орбиты электрона, то получится выражение (4.7) – расстояние между электроном и ядром при учете конечности массы ядра, а не радиус орбиты электрона (4.5) (представляющий собой расстояние от электрона до неподвижного центра его орбиты, не изменяющееся при таком учете).

Вводя энергетическую постоянную  $A$

$$A = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 (1 + m_e/M_{\text{я}})}, \quad (4.12)$$

запишем выражение (4.10) для энергии стационарных состояний в виде

$$E_n = -\frac{A}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots. \quad (4.13)$$

Если движение ядра не учитывать, то согласно (4.12) при  $M = \infty$  энергетическая постоянная будет равна

$$A_{\infty} = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}. \quad (4.14)$$

Подстановка фундаментальных констант в (4.14) дает следующее численное значение постоянной  $A_{\infty}$  – естественного масштаба энергий в атомной физике:

$$A_{\infty} = 13,605692 \text{ эВ.}$$

Учет движения ядра приводит также к более точному выражению для постоянной Ридберга

$$R = \frac{A}{ch} = \frac{A_{\infty}}{ch(1 + m_e/M_{\text{я}})} = \frac{R_{\infty}}{1 + m_e/M_{\text{я}}}, \quad (4.15)$$

$$\text{где } R_{\infty} = \frac{A_{\infty}}{ch} = 1,09737316 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

Именно уточненная постоянная  $R$  входит в обобщенную формулу Бальмера, которая дает длины волн в спектре изотопа с массой ядра  $M_{\text{я}}$

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad m = 1, 2, 3, \dots; \\ n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots. \quad (4.16)$$

## 4.2. Изотопы водорода. Изотопический сдвиг

Наряду с обычным водородом — *протием* — существуют еще два его изотопа, называемых *дейтерием* и *тритием*. Ядром атома протия является протон. Ядро атома дейтерия называют *дейтроном*, а трития — *триトンом*. Дейтрон состоит из протона и нейтрона, тритон — из протона и двух нейтронов. Эти ядра тяжелее ядра протия приблизительно в 2 и 3 раза соответственно. Изотопы водорода обозначают разными буквами: протий — H, дейтерий — D, тритий — T. Протий и дейтерий — стабильные изотопы, а тритий — радиоактивный.

Благодаря большой разности масс атомов дейтерия и протия различие их физических свойств, а также свойств их соединений выражено сильнее, чем для изотопов других химических элементов. Так, плотность *тяжелой воды* D<sub>2</sub>O примерно на 10 % больше плотности обыкновенной воды H<sub>2</sub>O, а температура плавления D<sub>2</sub>O (при нормальном атмосферном давлении) составляет 3,8 °C. В воде и других природных соединениях на каждые 6800 атомов протия приходится в среднем один атом дейтерия.

Тритий подвержен β-распаду с периодом полураспада 12,26 года. Тритий образуется искусственно при бомбардировке ускоренными дейтронами дейтериевой или бериллиевой мишени, а также при облучении лития нейтронами в ядерном реакторе. В ничтожных количествах он образуется также в атмосфере под действием космических лучей. Получившийся таким образом тритий соединяется с кислородом воздуха, образуя *сверхтяжелую воду*, и выпадает на землю вместе с дождями. В природной воде 1 атом трития приходится на 10<sup>18</sup> (миллиард миллиардов!) атомов протия.

Различие в массах ядер изотопов водорода приводит к некоторому различию соответствующих постоянных Ридберга

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + m_e / M_H}, \quad R_D = \frac{R_\infty}{1 + m_e / M_D}, \quad R_T = \frac{R_\infty}{1 + m_e / M_T} \quad (4.17)$$

и длин волн спектральных линий. Согласно (4.16) для любой из линий выполняется

$$\lambda_H = \lambda_\infty \left( 1 + \frac{m_e}{M_H} \right), \quad \lambda_D = \lambda_\infty \left( 1 + \frac{m_e}{M_D} \right), \quad \lambda_T = \lambda_\infty \left( 1 + \frac{m_e}{M_T} \right), \quad (4.18)$$

где  $\lambda_\infty$  определяется соотношением

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = R_\infty \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (4.19)$$

Различие в длинах волн идентичных линий в спектрах различных изотопов одного и того же элемента называется *изотопическим сдвигом*. Изотопический сдвиг в спектрах протия и дейтерия хотя и не очень ве-

лик, но отчетливо обнаруживается с помощью спектральных приборов среднего разрешения.

Из формул (4.18) легко получить выражение для относительной величины изотопического сдвига для протия идейтерия:

$$\frac{\lambda_H - \lambda_D}{\lambda_\infty} = \frac{m_e}{M_H} \left( 1 - \frac{M_H}{M_D} \right). \quad (4.20)$$

Видно, что относительная величина изотопического сдвига в рассматриваемом случае одинакова для всех спектральных линий и приближенно равна  $m_e/(2m_p) \approx 2,7 \cdot 10^{-4}$ .

*Абсолютный изотопический сдвиг* как разность длины волны  $\lambda$  спектральной линии и ее расчетного значения  $\lambda_\infty$ , полученного без учета движения ядра, зависит только от отношения его массы  $M_y$  к массе электрона  $m_e$ . Найдя величину абсолютного изотопического сдвига, это отношение можно вычислить по формуле

$$\frac{M_y}{m_e} = \frac{\lambda_\infty}{\lambda - \lambda_\infty}. \quad (4.21)$$

### 4.3. Компьютерное моделирование спектра атомарного водорода

В лабораторной работе используется специальная компьютерная программа, с помощью которой можно выполнять моделирование с высоким спектральным разрешением спектра излучения смеси трех изотопов водорода. В программу заложено соотношение концентраций протия,дейтерия и трития в смеси 4:2:1.

На рис. 4.2 показан общий вид окон, отображаемых на мониторе при работе с программой. В черном окне представляется участок спектра, визуально наблюдаемого через окуляр виртуального спектрометра. Этот участок содержит 4 первые спектральные линии атомарного водорода, принадлежащие серии Бальмера (линии  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ ). Каждую линию поочередно выводят на указатель в поле зрения спектрометра, всякий раз нажимая на кнопку «Зафиксировать». В результате схематическое изображение этого участка спектра отобразится в промежуточном окне, расположенном ниже.

После того как в промежуточном окне будут зафиксированы все четыре линии, станет доступной функция перехода к высокой разрешающей способности виртуального спектрального прибора. Для просмотра изотопического расщепления каждой спектральной линии в режиме высокого спектрального разрешения необходимо поместить указатель в промежуточном окне на нужную линию и нажать кнопку «Увеличить».

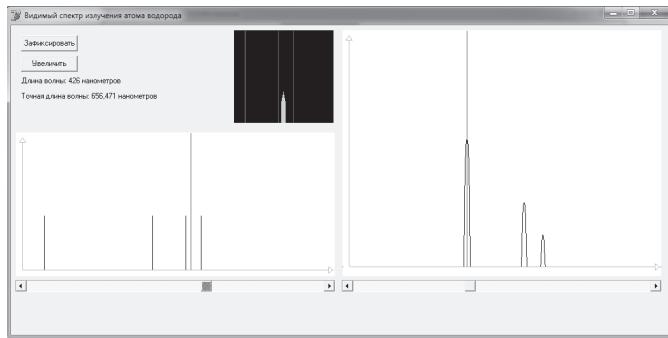


Рис. 4.2

Узкий участок спектра, содержащий одну из линий ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  или  $\delta$ ), отображается с разрешением в тысячную долю нанометра в правом окне. В результате становятся видны раздельно компоненты спектральной линии, принадлежащие трем изотопам, т. е. выявляется изотопическое расщепление. Изотопические компоненты имеют вид стилизованных пиков, высота которых пропорциональна интенсивности. Самая интенсивная линия соответствует протио, а самая слабая – тритию.

Для точного измерения длины волны следует выставить указатель на максимум нужной линии. При этом длина волны отобразится в соответствующей строке.

#### 4.4. Измерения, обработка результатов

В ходе выполнения работы следует провести измерения длин волн трех изотопических компонент линий  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  серии Бальмера в спектре атомарного водорода с точностью до 0,001 нм.

Затем с такой же точностью для этих же линий по формуле (4.19) следует найти значения  $\lambda_{\infty}$  – длин волн, вычисленных без учета движения ядра. При расчетах следует использовать значение постоянной Ридберга  $R_{\infty}$  из (4.15). Полученные значения длин волн  $\lambda_H$  и  $\lambda_{\infty}$  вносят в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Параметры	Линии				Результаты
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
$n$	3	4	5	6	
$\lambda_{\infty}$ , нм					
$\lambda_H$ , нм					

Окончание табл. 4.1

Параметры	Линии				Результаты
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
$\lambda_H - \lambda_\infty$ , нм					$\langle M_H / m_e \rangle \pm \sigma$
$M_H / m_e$					
$\lambda_D$ , нм					
$\lambda_D - \lambda_\infty$ , нм					$\langle M_D / m_e \rangle \pm \sigma$
$M_D / m_e$					
$\lambda_T$ , нм					
$\lambda_T - \lambda_\infty$ , нм					$\langle M_T / m_e \rangle \pm \sigma$
$M_T / m_e$					

Далее находят разности  $\lambda - \lambda_\infty$  для всех изотопических компонент, после чего по формуле (4.21) вычисляют соответствующие значения отношений массы ядер протия,дейтерия и трития к массе электрона. Затем по формулам

$$\langle M_i / m_e \rangle = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (M_i / m_e)_i;$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{12} \sum_{i=1}^4 [(M_i / m_e)_i - \langle M_i / m_e \rangle]^2}$$

вычисляют их среднеарифметические значения и среднеквадратичные ошибки  $\sigma$ . Все найденные значения вносят в табл. 4.1.

## 4.5. Задания

1. Выполнив необходимые измерения, определите длины волн трех изотопических компонент спектральных линий  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ , принадлежащих серии Бальмера.

2. Вычислите отношения масс каждого из трех изотопных ядер водорода к массе электрона. Оцените погрешность полученных результатов.

## 4.6. Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте изотопы водорода.
2. Каково относительное содержание дейтерия в природной воде?
3. Какие свойства отличают тяжелую воду от обыкновенной воды?

4. Как образуется тритий? Каково его содержание в природной воде?
5. При каких условиях возникают спектры испускания и спектры поглощения?
6. Какова связь между формулой Бальмера и правилом частот Бора?
7. Объясните физический смысл постоянной Ридберга. Как она связана: а) с энергией ионизации атома водорода; б) с фундаментальными постоянными?
8. Что такое изотопический сдвиг спектральных линий и какова его основная причина?
9. Как проводится учет движения ядра в атоме водорода в модельной теории Бора?
10. Однаковы ли размеры атомов протия, дейтерия и трития по боровской модели? Однаковы ли их энергии ионизации?
11. Каковы в модельной теории Бора размеры позитрония – водородоподобной системы, состоящей из электрона и позитрона? Чему равно расстояние от электрона до позитрона? Чему равна энергия связи этой системы?

### Константы

Постоянная Планка	$h = 6,626069 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
	$\hbar = 1,0545716 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Скорость света	$c = 299792458 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ (точно)
Элементарный заряд	$e = 1,6021765 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$m_e = 9,109382 \cdot 10^{-31}$ кг
Постоянная тонкой структуры	$\alpha = 7,297352538 \cdot 10^{-3}$
Постоянная Ридберга	$R_\infty = 1,09737315685 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$

## Лабораторная работа 5

### ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

**Цель работы:** изучение статистических закономерностей процесса дифракции электронов с помощью компьютерной модели явления; проверка соотношения де Бройля; знакомство с принципами электронографии; определение межплоскостных расстояний и индексов Миллера кристаллической решетки по компьютерным электронограммам.

#### 5.1. Волны де Бройля

В 1905 г. Эйнштейн показал, что целый ряд явлений (прежде всего, фотоэффект) можно объяснить, рассматривая электромагнитное излу-

чение как поток *квантов света* (названных позже *фотонами*), во многих отношениях похожих на частицы. Фотоны взаимодействуют с веществом как целое, а при частоте излучения  $v$  они обладают энергией  $E_\Phi$  и импульсом  $p_\Phi$ :

$$E_\Phi = hv; \quad (5.1)$$

$$p_\Phi = \frac{hv}{c} = \frac{h}{\lambda}, \quad (5.2)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света;  $\lambda$  – длина волны. В то же время в явлениях интерференции и дифракции проявляются волновые свойства света. Была выдвинута концепция корпускулярно-волнового дуализма – сосуществования корпускулярных и волновых свойств у одного объекта – электромагнитного излучения.

В 1923 г. французский физик Луи де Бройль высказал предположение, что корпускулярно-волновой дуализм присущ также и всем без исключения частицам вещества: электронам, протонам, атомам, молекулам и т. д. Иначе говоря, частице ставится в соответствие некоторый волновой процесс – волна де Бройля, причем длина волны  $\lambda_{Бр}$  связана с импульсом частицы  $p$  тем же соотношением (5.2), которое имеет место для фотонов:

$$\lambda_{Бр} = \frac{h}{p}. \quad (5.3)$$

Найдем длину волны де Бройля для электронов, ускоренных электрическим полем. Пройдя разность потенциалов  $V$ , электроны приобретают кинетическую энергию  $T$

$$T = eV \quad (5.4)$$

и импульс  $p$ , равный в нерелятивистском приближении

$$p = \sqrt{2mT} = \sqrt{2meV}, \quad (5.5)$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона. Подставив (5.5) в (5.3), получаем выражение для длины волны де Бройля электрона, применимое в нерелятивистском случае

$$\lambda'_{Бр} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}. \quad (5.6)$$

Из этой формулы следует, что для электронов с энергиями от 1 до 1000 эВ длина волны де Бройля лежит в пределах от 1 до 0,01 нм, т. е. в интервале длин волн рентгеновских лучей. Поэтому в тех случаях, когда наблюдается дифракция рентгеновских лучей, например при их рассеянии на кристаллах (играющих роль естественной дифракционной решетки), следует ожидать проявления волновых свойств и у электронов соответствующих энергий. Действительно, вскоре после предсказания де Бройля дифракция электронов на кристаллах была обнаружена экспериментально

американскими физиками Дэвиссоном и Джермером, а также независимо от них англичанином Томсоном. Несколько позже наблюдалась дифракция нейтронов, атомов и молекул.

В данной работе исследуется дифракция электронов при энергиях в десятки кэВ, когда их скорость нельзя считать пренебрежимо малой по сравнению со скоростью света. В этих условиях импульс следует вычислять по релятивистским формулам:

$$E^2 = m^2c^4 + p^2c^2; \quad (5.7)$$

$$T = E - mc^2, \quad (5.8)$$

где  $E$  – полная (т. е. включающая энергию покоя) энергия электрона. Исключив  $E$  из (5.7) и (5.8) и учитывая соотношение (5.4), находим

$$p = \sqrt{2meV \left( 1 + \frac{eV}{2mc^2} \right)}. \quad (5.9)$$

Подставив (5.9) в (5.3), получим точное релятивистское выражение для длины волны де Броиля

$$\lambda_{\text{Бр}} = \frac{h}{\sqrt{2meV \left( 1 + \frac{eV}{2mc^2} \right)}} = \frac{\lambda'_{\text{Бр}}}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2mc^2}}}. \quad (5.10)$$

Выражая длину волны де Броиля в нанометрах, а напряжение – в киловольтах, запишем формулу (5.10) в виде

$$\lambda_{\text{Бр}} (\text{нм}) = C_1 / \sqrt{V(1 + C_2 V)}, \quad (5.11)$$

где введены две константы:

$$C_1 = \frac{h \cdot 10^9}{\sqrt{2me \cdot 10^3}} \text{ нм}(\text{кВ})^{\frac{1}{2}}; \quad C_2 = \frac{e \cdot 10^3}{2mc^2} (\text{кВ})^{-1}. \quad (5.12)$$

Отметим, что фундаментальные постоянные  $e$ ,  $m$  и  $c$  в (5.12) выражены в единицах СИ.

## 5.2. Вероятностная интерпретация волн де Броиля

Теоретическое объяснение опытов по дифракции электронов (как и других частиц) сопряжено с проблемами принципиального характера. Их разрешение в конечном счете привело к созданию квантовой механики, являющейся основой современной физики.

Прежде всего необходимо дать ответ на вопрос: как совместить между собой существование неделимого электрона и явление дифракции? Мож-

но предположить, что интерференция и дифракция связаны с взаимодействием большого количества электронов, одновременно участвующих в процессе. Но тогда дифракционная картина зависела бы от интенсивности электронного пучка, и при интенсивности настолько малой, что электроны проходили бы через дифракционное устройство поодиночке, дифракция вовсе исчезла бы. Однако эксперименты показали, что, как бы ни была мала интенсивность падающего пучка электронов, дифракционная картина остается одной и той же при условии, что время экспозиции берется достаточно большим. Это означает, что каждый электрон участвует в явлениях интерференции независимо от остальных. Можно сказать, что *каждый электрон интерферирует сам с собой*.

Волновая теория, распространенная на волны де Броиля, определяет положение светлых и темных полос в предположении, что количество электронов распределяется в пространстве пропорционально интенсивности этой волны, которая равна квадрату ее амплитуды. Поэтому, учитывая независимость процесса интерференции от количества участвующих в нем электронов, следует считать, что интенсивность волны де Броиля в данном месте пропорциональна *вероятности* того, что электрон окажется именно там. Другими словами, *в волне де Броиля изменяется во времени и пространстве некоторая величина, квадрат которой пропорционален вероятности нахождения частицы в том или ином месте*.

Созданная к 1927 г. квантовая (волновая) механика придала представлениям о волнах де Броиля точный смысл. В квантовой механике состояние частицы описывается волновой функцией  $\Psi(x, y, z, t)$  – вообще говоря, комплексной функцией координат и времени. Эта функция подчиняется волновому уравнению (уравнению Шрёдингера) и позволяет вычислить вероятность  $dW$  нахождения частицы в объеме  $dV$  в окрестности точки с координатами  $x, y, z$ :

$$dW = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV. \quad (5.13)$$

Таким образом,

$$\frac{dW}{dV} = |\Psi(x, y, z, t)|^2, \quad (5.14)$$

так что квадрат модуля волновой функции имеет смысл *плотности вероятности*.

### 5.3. Дифракция электронов

Как уже говорилось, электроны, подобно рентгеновским лучам, испытывают дифракцию на кристаллах. Дифракция проявляется в том, что

электроны отражаются от кристалла не в любых, а в строго определенных направлениях, которые можно найти с помощью формулы Вульфа – Брэгга

$$2d \sin \theta = n \lambda_{\text{Бр}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (5.15)$$

Эту формулу поясняет рис. 5.1, где угол  $\theta$  – угол скольжения, т. е. угол между направлением падающего пучка электронов и кристаллографической плоскостью;  $d$  – межплоскостное расстояние, т. е. расстояние между соседними параллельными кристаллографическими плоскостями. Целое число  $n$  носит название порядка дифракции. Из рис. 5.1 видно, что отраженный пучок отклоняется от направления падающего пучка на угол  $2\theta$ .

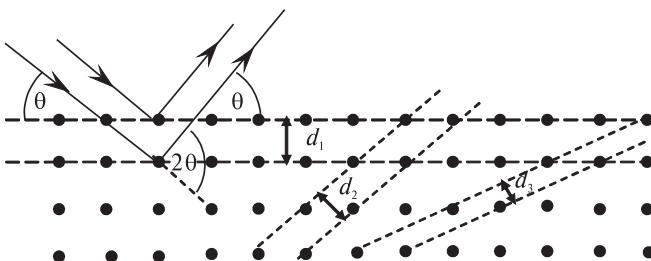


Рис. 5.1

Существенно, что в кристалле имеется не одно, а целый набор разных межплоскостных расстояний, величина которых зависит от положения соответствующих кристаллографических плоскостей (см. рис. 5.1). Каждое из этих межплоскостных расстояний может проявить себя в явлении дифракции.

Будучи электрически заряженными, электроны взаимодействуют с веществом в сотни тысяч раз сильнее, чем рентгеновские лучи. Поэтому образцами для наблюдения дифракции электронов обычно служат пленки толщиной  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  см, тогда как для наблюдения дифракции рентгеновских лучей используют образцы толщиной порядка 1 мм.

#### 5.4. Эксперимент по дифракции электронов

Широкое распространение получил метод наблюдения дифракции электронов, предложенный в 1927 г. Дж. П. Томсоном. Этот метод лежит в основе устройства одного из современных вариантов электронографа.

В принципе, метод Томсона достаточно прост. Электронная пушка (рис. 5.2.) формирует тонкий пучок электронов, ускоренных напряжением в несколько десятков киловольт. Электроны проходят через исследуемый

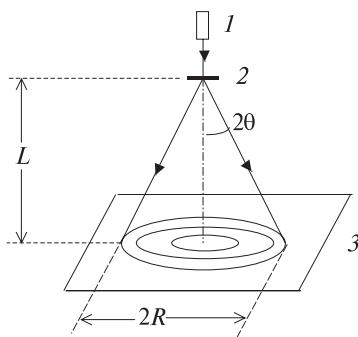


Рис. 5.2

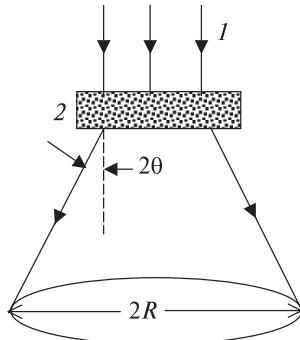


Рис. 5.3

тонкопленочный образец 2, а затем регистрируются с помощью флуоресцирующего экрана или фотопластиинки 3. В результате на фотопластиинке образуется дифракционная картина в виде концентрических колец, которая носит название электронограммы.

Кольцевую структуру электронограммы поясняет рис. 5.3. Чаще всего тонкопленочный образец 2 имеет поликристаллическую структуру, т. е. состоит из множества хаотически ориентированных микроскопических кристалликов.

Электроны 1 отражаются от тех кристаллографических плоскостей, которые ориентированы в пространстве таким образом, что для них выполняется условие Вульфа – Брэгга (5.15). В результате отраженные электроны будут лететь в направлениях, которые лежат на конической поверхности с углом раскрытия  $2\theta$ . На линии пересечения этой конической поверхности с плоскостью фотопластиинки и образуется дифракционное кольцо. Поскольку условие Вульфа – Брэгга может реализовываться для нескольких различных значений межплоскостного расстояния  $d$  и порядка дифракции  $n$ , то электронограмма обычно содержит несколько колец. Число колец и их диаметры зависят от структуры кристалла.

Легко найти соотношение, связывающее радиус дифракционного кольца  $R$  с соответствующим межплоскостным расстоянием. Из рис. 5.2 видно, что

$$R = L \cdot \operatorname{tg} 2\theta,$$

где  $L$  – расстояние от образца до фотопластиинки. Обычно угол  $2\theta$  мал, вследствие чего

$$\operatorname{tg} 2\theta \approx \sin 2\theta \approx 2\theta, \quad R \approx L \cdot 2\theta, \quad \theta \approx \frac{R}{2L}.$$

Подставив это значение угла  $\theta$  в условие Вульфа – Брэгга, получаем искомую формулу

$$d \approx n \frac{L}{R} \lambda_{\text{Бр}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.16)$$

В некоторых случаях электронограммы состоят из отдельных пятен, симметрично расположенных по концентрическим окружностям. Подобные пятнистые электронограммы получаются для пленок с упорядоченным расположением микрокристалликов. Обычно такие пленки возникают при кристаллизации вещества из пара на подогретой металлической подложке. Электронограммы от аморфных (некристаллических) пленок имеют вид сильно размытых сплошных концентрических колец.

### 5.5. Статистический характер дифракции электронов

Вернемся к вопросу о статистическом (вероятностном) характере процесса дифракции. Пусть регистрация электронов, испытавших рассеяние на кристалле, производится с помощью фотопластинки. Отдельный электрон оставляет на фотопластинке пятнышко. Если электронов мало, то фотопластинка будет напоминать мишень, простреленную небольшим количеством пуль, а расположение пятнышек на ней будет казаться совершенно случайным. Закономерность выявится лишь тогда, когда на фотопластинку попадет достаточное количество электронов. При этом оказывается, что пятнышки концентрируются преимущественно в тех местах, где должны получаться дифракционные максимумы волн де Броиля. Совокупность пятнышек и образует дифракционную картину, получающуюся на опыте. Существенно, что дифракционная картина окажется одинаковой независимо от того, образуется ли она постепенно электронами, последовательно проходящими по одному через кристалл, или сразу (т. е. за малый промежуток времени) интенсивным пучком электронов, в котором содержится то же число частиц.

Как уже отмечалось, независимость вида дифракционной картины от плотности потока электронов свидетельствует о том, что каждый отдельный электрон в результате взаимодействия с кристаллом интерферирует сам с собой. Механизм этой – квантовой – интерференции следующий. Исходная волновая функция электрона (падающая волна де Броиля) рассеивается на всех частичках, входящих в кристалл. Рассеянные кристаллом вторичные  $\Psi$ -волны в некоторых направлениях усиливают, в некоторых – гасят друг друга. При этом вероятность попадания электрона в то или иное место фотопластинки пропорциональна квадрату модуля суммы всех вторичных  $\Psi$ -волн в данном месте.

## 5.6. Электронография

Дифракция электронов является физической основой электронографии – метода изучения структуры вещества, основанного на рассеянии ускоренных электронов исследуемым образцом. Электронография широко применяется для изучения атомной структуры кристаллов, аморфных тел и жидкостей, а также молекул в газах и парах.

Электронографические исследования проводятся на специальных приборах – электронографах. В них в условиях высокого вакуума электроны ускоряются электрическим полем, фокусируются в узкий интенсивный пучок, а образующиеся после прохождения через образец дифрагированные пучки либо фотографируются (давая электронограммы), либо регистрируются фотоэлектрическим устройством. По существу, в электронографах реализуется схема дифракции, приведенная на рис. 5.2.

Интенсивность и пространственное распределение дифрагированных пучков находятся в строгом соответствии с атомной структурой образца, размерами и ориентацией отдельных кристалликов и другими структурными параметрами. Вся эта информация может быть извлечена из получаемых электронограмм. Благодаря несравненно более сильному, чем для рентгеновских лучей, взаимодействию электронов с веществом, а также из-за возможности создания интенсивных пучков, экспозиция для получения электронограммы обычно составляет около секунды, что позволяет исследовать структурные превращения, например кристаллизацию.

Электронография позволила исследовать атомные структуры огромного числа веществ, существующих лишь в мелокристаллическом состоянии. Она обладает также преимуществом перед рентгеновским структурным анализом в определении положения легких атомов в присутствии тяжелых. Одна из простейших задач электронографии – определение межплоскостных расстояний, а также индексов Миллера кристалла по радиусам дифракционных колец на электронограмме тонкопленочного образца.

Как уже отмечалось, межплоскостные расстояния  $d$  зависят от положения плоскости в кристалле (см. рис. 5.1). Положение плоскости в кристалле принято задавать тремя целыми числами  $(h, k, l)$ , которые носят название индексов Миллера. Эти числа обратно пропорциональны длинам отрезков, отсекаемых плоскостью на осях координат. В случае кубической решетки соотношение, связывающее межплоскостные расстояния с индексами Миллера, имеет вид

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (5.17)$$

где  $a$  – длина ребра элементарной кубической ячейки.

## **5.7. Компьютерное моделирование дифракции электронов**

Наблюдение процесса дифракции электронов в реальном эксперименте практически неосуществимо в условиях учебной лаборатории. Однако компьютерные методы дают возможность моделировать этот процесс для различных мишеней в широком диапазоне энергий и интенсивностей пучка.

В данной лабораторной работе моделируется описанный выше интерференционно-вероятностный механизм формирования электронограммы применительно к методу Томсона (см. рис. 5.2), причем электроны пропускаются по одному через тонкопленочный образец. Компьютерная программа, предназначенная для этой цели, действует следующим образом. Генератор случайных чисел последовательно выдает полярные координаты заданного количества точек, каждая из которых соответствует попаданию на экран электрона, испытавшего дифракцию на тонкопленочном образце. После каждого срабатывания генератора случайных чисел осуществляется коррекция радиальной координаты, в результате чего точка попадания электрона, отображаясь на экране графического дисплея, оказывается либо в центральном кружке, либо в одном из колец электронограммы. Точки в центральном кружке отвечают электронам, которые при прохождении через образец испытали дифракцию нулевого порядка, когда вторичные  $\Psi$ -волны имеют ту же фазу, что и падающая на образец  $\Psi$ -волну.

По мере увеличения количества выпущенных «электронов-точек» на экране монитора все более отчетливо проступают дифракционные кольца, соответствующие структуре реальной электронограммы (в данном случае электронограммы железа). В программе учтено также влияние ускоряющего напряжения на масштаб электронограммы в соответствии с фундаментальным соотношением де Броиля (5.3) и формулой (5.16).

Вместе с электронограммой на экране отображается масштабная линейка, позволяющая измерять радиусы дифракционных колец. Цена деления линейки 1 мм. Все линейные размеры компьютерной электронограммы такие же, как у реальной электронограммы, полученной на электронографе с расстоянием от образца до фотопластинки  $L = 757$  мм.

Предусмотрена работа компьютерной программы в двух режимах. В первом режиме можно многократно получать электронограммы с заданным числом выпускаемых электронов, а также добавлять к сформированной на экране электронограмме новые порции электронов. Второй режим позволяет непосредственно получить результаты итогового распределения электронов по кольцам.

## 5.8. Задания

### 1. Изучение статистического характера дифракции электронов.

**А.** При напряжении  $V = 40$  кВ проведите наблюдение за формированием электронограммы, задавая количество выпускаемых электронов  $k_0$  от 10 до 10 000 и изменения темп вылета электронов.

**Б.** Выполните п. А при значениях ускоряющего напряжения  $V = 60$  кВ и  $V = 120$  кВ. Объясните различия наблюдавшихся электронограмм.

**В.** Исследуйте, как зависит относительное количество электронов  $k_1/k, k_2/k, k_3/k, \dots$ , (где  $k = k_1 + \dots + k_N$ ), попавших в  $n$ -е кольцо от общего количества выпущенных электронов  $k_0$ . Для этого проведите ряд опытов при числе электронов  $k_0 = 10 \div 1000$  и шаге 5–50. Результаты запишите, оформив в виде табл. 5.1.

Таблица 5.1

$k_0$	$\lg k_0$	$k_1/k$	$k_2/k$	$k_3/k$	...	$k_N/k$	$k$
10							
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
1000							

Изучите ход графиков на экране монитора и сделайте выводы. По данным табл. 1 постройте на миллиметровой бумаге графики зависимости  $k_n/k$  от логарифма  $k_0$  для двух колец и проанализируйте их ход с точки зрения теории вероятностей.

### 2. Проверка соотношения де Броиля для зависимости длины волны от ускоряющего напряжения.

Из формулы (5.16) следует, что радиус дифракционного кольца  $R$  пропорционален длине волны де Броиля. Поэтому, если действительно справедливо выражение (5.10), то радиус  $R$  должен зависеть от ускоряющего напряжения  $V$  по закону

$$R \sim 1/\sqrt{V(1+C_2 V)}.$$

Именно это соотношение и следует проверить.

**А.** Получите на экране компьютера достаточно четкие электронограммы (в масштабе  $\times 4$ ) при ускоряющих напряжениях 30, 37, 47, 61, 83 и 120 кВ и измерьте в миллиметрах радиусы второго и третьего дифракционных колец.

**Б.** Рассчитайте для использованных напряжений величину  $1/\sqrt{V(1+C_2 V)}$ , а также длину волны де Броиля по формуле (5.11), предварительно вычислив константы  $C_1$  и  $C_2$  по формулам (5.12). Результаты запишите, оформив в виде табл. 5.2.

Таблица 5.2

$V, \text{ кВ}$	30	37	47	61	83	120
$1/\sqrt{V(1 + C_2 V)}, \text{ кВ}^{-1/2}$						
$R_2, \text{ мм}$						
$R_3, \text{ мм}$						
$\lambda_{\text{Бр}}, \text{\AA}$						

**В.** На одних и тех же координатных осях постройте графики зависимости  $R$  от  $1/\sqrt{V(1 + C_2 V)}$  для каждого кольца.

**Г.** Проанализируйте ход графиков и сделайте выводы относительно справедливости формулы де Бройля.

### 3. Определение межплоскостных расстояний и индексов Миллера

**А.** Получите на экране компьютера электронограмму железа (в масштабе  $\times 4$ ) при 6 значениях ускоряющего напряжения, перечисленных в упражнении 2, и измерьте в миллиметрах радиусы первых пяти дифракционных колец.

Таблица 5.3

Кольцо №	$n$	$\lambda_1$		.....	$\lambda_6$		$\langle d \rangle, \text{\AA}$	$\sigma_{\langle d \rangle}, \text{\AA}$	$h, k, l$
		$R, \text{ мм}$	$d, \text{\AA}$		$R, \text{ мм}$	$d, \text{\AA}$			
1				...					
.....	...	...	...	...	...	...	...	...	...
5				...					

**Б.** По формуле (5.16) вычислите межплоскостные расстояния кристалла железа для каждого кольца, используя значение постоянной «виртуального электронографа»  $L = 757 \text{ мм}$ . При этом учтите, что порядок дифракции кольца № 4  $n = 2$ . Для всех остальных колец порядок дифракции  $n = 1$ . В качестве окончательного значения межплоскостного расстояния примите среднее арифметическое значение  $\langle d \rangle$ , полученное для кольца с данным номером при 6 значениях ускоряющего напряжения. По формуле

$$\sigma_{\langle d \rangle} = \sqrt{\sum (d_i - \langle d \rangle)^2 / (N - 1)N}$$

оцените среднеквадратичную погрешность. Результаты измерений и вычислений запишите, оформив в виде табл. 5.3.

**В.** С помощью формулы (5.17) вычислите индексы Миллера  $h, k, l$  кристалла железа (кристаллическая решетка железа является кубической). Длина ребра элементарной ячейки кристалла железа равна  $a_{\text{Fe}} = 2,87 \text{ \AA}$ .

Последовательность вычислений такова. Сначала определяют сумму квадратов  $h^2 + k^2 + l^2$  и округляют результат до ближайшего целого числа. Затем подбирают такую комбинацию трех целых чисел (включая 0), чтобы сумма их квадратов оказалась равной этому округленному значению. Данные три числа и будут индексами Миллера.

## 5.9. Контрольные вопросы

1. Какие экспериментальные факты приводят к представлениям о корпускулярно-волновом дуализме света и вещества?
2. От чего зависит длина волны де Броиля? Выведите выражение для зависимости  $\lambda_{Бр}$  от ускоряющего напряжения  $V$  для электрона (нерелятивистский и релятивистский случаи).
3. В каких условиях проявляются волновые свойства электронов?
4. Как можно совместить существование неделимого электрона и явление дифракции?
5. В чем состоит вероятностная интерпретация волновой функции?
6. Выведите условие Вульфа – Брэгга. Что такое порядок дифракции?
7. Почему для наблюдения дифракции электронов используют тонкопленочные образцы?
8. Расскажите о методе Томсона наблюдения дифракции электронов.
9. Объясните происхождение кольцевых, пятнистых и размытых электронограмм.
10. Выведите соотношения для диаметра колец на электронограмме.
11. В чем проявляется статистический характер дифракции электронов?
12. Как реализуется компьютерное моделирование дифракции электронов?
13. Каковы принципы и практическое значение электронографии?

## Глава 2

---

# СТАЦИОНАРНОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА

### ОПИСАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

#### Уравнение Шрёдингера

Для выполнения лабораторных работ 6 и 7 необходимо знакомство с основами квантовой механики. Остановимся на тех ее положениях, которые непосредственно связаны с содержанием данных работ.

В них изучается поведение микрочастицы (электрона) в определенных внешних условиях. Это означает, что потенциальная энергия электрона  $U$ , обусловленная его взаимодействием с окружающими объектами, является известной функцией координат:  $U = U(x, y, z) = U(\vec{r})$ . Требуется найти эволюцию состояния электрона во времени. В отличие от классической механики, состояние частицы в квантовой механике нельзя задавать, указывая ее координаты и компоненты скорости (или импульса). Состоянию частицы в момент времени  $t_0$  в квантовой механике ставят в соответствие *волновую функцию*  $\Psi(\vec{r}, t_0)$  – функцию координат, вообще говоря, комплексную. Соответственно, эволюцию состояния описывает функция координат и времени  $\Psi(\vec{r}, t)$ . Волновую функцию  $\Psi(\vec{r}, t)$  можно найти, решая дифференциальное уравнение в частных производных

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U \Psi, \quad (1)$$

называемое времененным уравнением Шрёдингера, где  $i$  – мнимая единица;  $\hbar = h / 2\pi$  ( $h$  – постоянная Планка);  $\nabla^2$  – оператор Лапласа (имеющий в декартовых координатах вид  $\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ );  $m$  – масса частицы. Уравнение (1) при заданном потенциале  $U(\vec{r})$  имеет бесконечное

множество решений, соответствующих множеству возможных начальных состояний электрона. Если задано и начальное состояние электрона  $\Psi(\vec{r}, 0)$ , его эволюция  $\Psi(\vec{r}, t)$  определяется уравнением (1) однозначно.

## Уравнение Шрёдингера для стационарных состояний

Среди решений уравнения (1) особый интерес представляют волновые функции вида

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i\omega t}, \quad \omega = \text{const}, \quad (2)$$

описывающие состояния, называемые *стационарными*. Легко проверить, что волновая функция вида (2) будет решением уравнения Шрёдингера (1), если  $\psi(\vec{r})$  удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi, \quad (3)$$

где  $E = \hbar\omega$ . Постоянная  $E$  в (3) имеет смысл полной энергии частицы. Таким образом, в стационарных состояниях  $E = \text{const}$ , а зависимость волновой функции  $\Psi(\vec{r}, t)$  от времени описывается сомножителем  $\exp(-i\omega t) = \exp(-iEt/\hbar)$ , осциллирующим с частотой  $\omega$ .

Уравнение (3) называется *уравнением Шрёдингера для стационарных состояний*, или *стационарным уравнением Шрёдингера*. Существенно, что стационарное уравнение Шрёдингера имеет физически приемлемые решения, не для любых значений  $E$ , а лишь для некоторого множества  $\{E_n\}$ . Находя такие решения, мы одновременно получаем и набор возможных значений энергии стационарных состояний электрона при заданных внешних условиях. О нахождении множества  $\{E_n\}$  говорят как об определении *энергетического спектра*, или *уровней энергии*, или как о *квантовании энергии* частицы. Физически приемлемыми в рассматриваемом круге задач считаются функции  $\psi(\vec{r})$ , однозначные и ограниченные во всей области их определения. Можно показать, что удовлетворяющие стационарному уравнению Шрёдингера (3) однозначные ограниченные функции будут непрерывными и гладкими (т. е. имеющими непрерывную первую производную) даже в тех точках, где  $U(\vec{r})$  претерпевает конечный разрыв (скакок).

## Волновая функция и заключенная в ней информация

Как уже говорилось, волновая функция описывает состояние частицы. Это означает, что в  $\Psi(\vec{r}, t)$  заключена информация о распределениях ве-

роятностей для всех физических величин (координат, проекций импульса, момента импульса и т. д.), относящихся к частице, для момента времени. В частности, *плотность вероятности* в точке с координатами  $x, y, z$  в момент времени  $t$  (т. е. вероятность нахождения частицы в малом объеме в окрестности указанной точки, деленная на этот объем) пропорциональна квадрату модуля волновой функции

$$|\Psi|^2 = \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (4)$$

(звездочка обозначает комплексное сопряжение). Важную информацию о движении частицы дает выражющийся через  $\Psi(\vec{r}, t)$  вектор

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \overline{\text{grad}}\Psi^* - \Psi^* \overline{\text{grad}}\Psi), \quad (5)$$

называемый *вектором плотности потока вероятности*. Он указывает направление наиболее быстрого перемещения вероятности и дает скорость этого перемещения. Смысл величин (4) и (5) раскрывается в эксперименте, когда производится  $N$  измерений над электроном в одном и том же состоянии. Тогда при больших значениях  $N$  должно выполняться:

$$\Delta N'/N \sim |\Psi|^2, \Delta N''/N \sim j,$$

где  $\Delta N'$  – число электронов, обнаруженных в единичном объеме вблизи точки  $(x, y, z)$ ;  $\Delta N''$  – результирующее число электронов, прошедших за единицу времени в направлении вектора  $\vec{j}$  сквозь перпендикулярную ему единичную площадку.

В связи с приведенной интерпретацией выражений (4) и (5) волновую функцию  $\Psi(\vec{r}, t)$  называют также *амплитудой вероятности*.

Отметим, что для стационарных состояний выражения (4) и (5) не зависят от времени и что для вещественных  $\psi(\vec{r})$  вектор  $\vec{j}$  равен нулю.

## Оптическая аналогия

Анализируя квантово-механическую задачу, полезно сопоставлять ее, с одной стороны, с аналогичной задачей классической механики, а с другой, – с некоторой оптической задачей. В классической механике аналогом, очевидно, будет задача о частице такой же массы, движущейся в силовом поле, характеризуемом той же потенциальной энергией  $U(\vec{r})$ , что и в исходной квантовой. Выяснив характер движения классической частицы, можно лучше понять особенности ее квантово-механического поведения. Оптическим аналогом для квантово-механической задачи с  $E = \text{const}$  будет, как можно показать, задача о распространении монохроматической световой волны в неоднородной среде, для которой показатель преломления  $n$  изменяется по закону

$$n = \sqrt{1 - \frac{U(\vec{r})}{E}}. \quad (6)$$

Отметим, что длину волны при этом можно оценивать по соотношению де Броиля  $\lambda = h / p_{\text{кл}}$ , где  $p_{\text{кл}} = \sqrt{2m(E-U)}$  – импульс частицы, вычисленный согласно классической механике.

Аналогия с оптикой позволяет во многих случаях, не решая уравнение Шрёдингера, предвидеть и объяснить качественно поведение  $\psi$ -функции, а следовательно и частицы.

### Одномерные квантово-механические задачи

Среди квантово-механических задач выделяются своей простотой одномерные, т. е. такие, в которых  $U = U(x)$ , а волновую функцию  $\Psi(\vec{r}, t)$  можно считать зависящей только от  $x$  и  $t$ . В этих задачах волновые функции стационарных состояний имеют вид

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-i\omega t}, \quad (7)$$

а стационарное уравнение Шрёдингера сводится к уравнению в обыкновенных производных:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi = 0. \quad (8)$$

Уравнение (8) решается особенно просто, когда ось  $x$  можно разбить на области, в каждой из которых потенциал  $U(x)$  принимает постоянные значения, а на границах соседних областей испытывает скачок. Такой потенциал называется *прямоугольным* из-за прямых углов на его графике. Строго говоря, такие потенциалы не реализуемы, поскольку им соответствуют бесконечные силы в точках скачков потенциальной энергии. Все же прямоугольные потенциалы дают грубое представление о многих реальных системах, позволяя получать полезные результаты крайне простыми математическими методами.

В области, где потенциал  $U$  постоянен, при  $E > U$  стационарное уравнение Шрёдингера (8) сводится к уравнению

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0,$$

где  $k = \sqrt{2m(E-U)/\hbar^2} = \text{const}$ , а его общее решение имеет вид

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (9)$$

где  $A$  и  $B$  – произвольные постоянные.

При этом в соответствии с (9) и (7) зависящая от времени волновая функция  $\Psi(x, t)$  будет равна выражению

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} + Be^{-i(kx+\omega t)},$$

в котором первое слагаемое описывает волну, бегущую вправо, а второе – влево. При переходе от одной области к другой  $U$  изменяется и, следовательно, изменяется длина волны. Существенно, что на границе между областями, как уже отмечалось,  $\psi(x)$  и ее первая производная  $d\psi/dx$  должны быть непрерывны. Это приводит к двум уравнениям связи между амплитудными коэффициентами  $A$  и  $B$  для соседних областей.

### Движение электрона в области потенциальной ступеньки

Рассмотрим случай, когда потенциал испытывает только один скачок (*потенциальная ступенька*) (рис. 1). Предположим, что электроны с некоторой энергией  $E$  приходят слева. Согласно классической механике электроны должны беспрепятственно проходить точку  $x = 0$ , поскольку в этой точке они испытывают действие силы, направленной в сторону своего движения (ускоряющей силы).

Используем прежде всего оптическую аналогию. Согласно (6) при  $x = 0$  происходит скачкообразное изменение показателя преломления  $n$ , а при падении света на поверхность раздела двух сред с различными  $n$  часть волны отражается от нее, а часть проходит во вторую среду. Поэтому следует ожидать отражения в точке  $x = 0$  и для  $\psi$ -волны, а следовательно, отличной от нуля вероятности отражения электрона при падении на скачок потенциала как справа, так и слева.

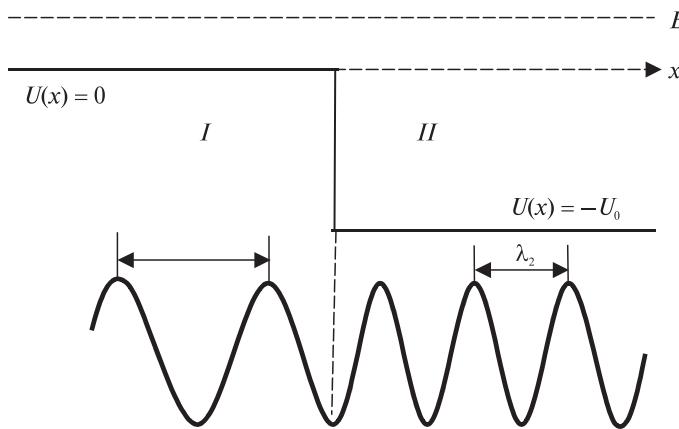


Рис. 1

Подтвердим эти предположения строгим расчетом на основе стационарного уравнения Шредингера (8). В области I (см. рис. 1), слева от скачка потенциала (т. е. при  $x < 0$ ), волновая функция  $\psi_1(x)$  согласно (9) будет суммой двух слагаемых:

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x},$$

где  $k_1 = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ ;  $\lambda_1 = 2\pi/k_1 = h/\sqrt{2mE}$ , первое из которых соответствует падающему потоку электронов, а второе – потоку, отраженному от скачка. В области II за скачком потенциала (т. е. при  $x > 0$ ) для случая, когда электроны падают только слева, решение содержит лишь одно слагаемое, соответствующее прошедшей волне:

$$\psi_2(x) = Ce^{ik_2 x},$$

где  $k_2 = \sqrt{2m(E+U_0)/\hbar^2}$ ;  $\lambda_2 = 2\pi/k_2 = h/\sqrt{2m(E+U_0)}$ . Постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$  не могут быть заданы произвольно, поскольку их связывают условия непрерывности волновой функции и ее первой производной в точке  $x = 0$ :  $\psi_1(0) = \psi_2(0)$  и  $\psi'_1(0) = \psi'_2(0)$ , где  $\psi'(x) \equiv d\psi/dx$ . Из этих условий легко найти, что коэффициенты  $B$  и  $C$  – амплитуды отраженной и прошедшей волн – связаны с амплитудой падающей волны  $A$  следующим образом:

$$B = A(k_1 - k_2)/(k_1 + k_2); \quad C = 2Ak_1/(k_1 + k_2). \quad (10)$$

Поскольку  $k_2 > k_1$ , амплитуды отраженной и падающей волн имеют противоположные знаки. Это означает, что для падающей слева волны ее фаза при отражении от скачка потенциала изменяется на  $\pi$  – происходит «потеря» полуволны.

Плотность потока электронов  $\Gamma$  может быть выражена через их концентрацию  $n_e$  и скорость  $v$ :  $\Gamma = n_e v$ . Поскольку  $n_e \sim |\psi|^2$ , а  $v \sim p \sim k$ , то  $\Gamma \sim k|\psi|^2$ . Доля электронов, которые проходят вправо, т. е. коэффициент прохождения  $D_e$  равен отношению плотности прошедшего потока к плотности падающего:

$$D_e = k_2 |\psi_{\text{прош}}|^2 / (k_1 |\psi_{\text{пад}}|^2) = k_2 |C|^2 / (k_1 |A|^2) = 4k_1 k_2 / (k_1 + k_2)^2.$$

Аналогично рассчитывается и коэффициент отражения:

$$R_e = |\psi_{\text{отр}}|^2 k_1 / (|\psi_{\text{пад}}|^2 k_1) = |B|^2 k_1 / (|A|^2 k_1) = (k_1 - k_2)^2 / (k_1 + k_2)^2.$$

Те же выражения получаются в результате подсчета коэффициентов  $D_e$  и  $R_e$  по формулам:

$$D_e = |j_x \text{ прош} / j_x \text{ пад}|; \quad R_e = |j_x \text{ отр} / j_x \text{ пад}|,$$

вытекающим непосредственно из определения вектора плотности потока вероятности  $\vec{j}$  (5).

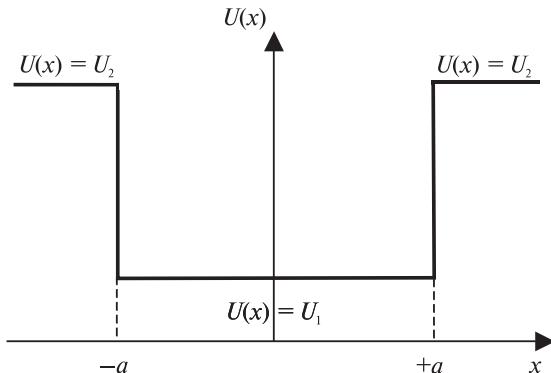


Рис. 2

Легко проверить также, что  $D_e$  и  $R_e$  не изменятся, если электроны с энергией  $E$  направить из области  $\Pi$  в область  $I$ . Отметим, однако, что в этом случае отражение будет происходить без изменения фазы, поскольку в выражении (10) для амплитуды отраженной волны  $B$  волновые числа  $k_1$  и  $k_2$  поменяются местами.

Следует подчеркнуть, что свойство отражения частиц от скачков потенциала  $V$  при  $E > U$  является чисто квантово-механическим эффектом. Оно вытекает из волновых свойств материи и не имеет места в классической физике.

В заключение сформулируем квантово-механическую задачу, позволяющую на примере одномерной прямоугольной симметричной потенциальной ямы (рис. 2) простыми методами рассмотреть квантование энергии электрона и дать качественное объяснение эффекта Рамзауэра.

В этой задаче потенциальная энергия электрона  $U(x)$  задается в виде

$$U(x) = \begin{cases} U_1, & x \leq a, \\ U_2, & x \geq a, \end{cases}$$

где  $U_2 > U_1$ .

Величина  $L = 2a$  — ширина ямы,  $U_0 = U_2 - U_1$  — ее глубина.

В зависимости от полной энергии электрона  $E$ , возникают три случая:

- а)  $E > U_2$ ;
  - б)  $U_1 \leq E \leq U_2$ ;
  - в)  $E < U_1$ .
- Легко убедиться, что в случае в) уравнение (8) вообще не имеет приемлемых решений (кроме тривиального  $\psi(x) \equiv 0$ ).

Случай а) детально рассматривается в лабораторной работе 6, а случай б) — в лабораторной работе 7.

## **Лабораторная работа 6**

### **ЭФФЕКТ РАМЗАУЭРА**

**Цель работы:** экспериментальное наблюдение эффекта Рамзауэра в ксеноне; определение критических значений энергии электронов, соответствующих минимуму и максимуму прозрачности ксенона; изучение квантовой природы эффекта Рамзауэра; нахождение глубины и ширины потенциальной ямы, моделирующей взаимодействие электрона с атомом ксенона; определение потенциала ионизации атома ксенона.

#### **6.1. В чем состоит эффект Рамзауэра?**

Когда пучок электронов пропускают через тяжелые благородные газы, при некоторых энергиях электронов рассеивающая способность газов сильно падает, в результате чего электроны проходят через газ практически беспрепятственно (как будто через пустоту). Этот эффект был открыт в 1921 г. К. Рамзауэром и впоследствии был назван его именем. Иначе говоря, эффект Рамзауэра состоит в *резонансной «прозрачности»* тяжелых благородных газов для электронов. Резонансной потому, что прозрачность наступает лишь при строго определенной кинетической энергии электронов.

Эффект Рамзауэра играет существенную роль в процессах, происходящих в плазме газовых разрядов. Объяснение этого эффекта оказалось возможным лишь в рамках квантовой механики.

#### **6.2. Упругое рассеяние электронов на атомах**

Основной характеристикой процесса упругого рассеяния является его *эффективное сечение*  $\sigma$ , которое характеризует вероятность упругого столкновения электрона с отдельным атомом. Величину  $\sigma$  можно считать равной площади круга с центром в ядре атома, при попадании в который электрон отклоняется от первоначального направления. Эффективное сечение упругого рассеяния связано простым соотношением с коэффициентом ослабления электронного пучка при его прохождении через газ:

$$k = \sigma n, \quad (6.1)$$

где  $n$  – число атомов в единице объема газа. Можно показать, что уменьшение интенсивности пучка  $I$  при его прохождении через слой газа толщиной  $x$  является экспоненциальным:

$$I(x) = I(0)e^{-kx}. \quad (6.2)$$

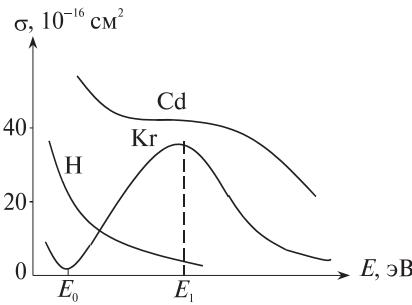


Рис. 6.1

С помощью этих формул по измеренной величине ослабления электронного тока  $I(x)/I(0)$  можно найти значение эффективного сечения  $\sigma$  для медленных электронов были выполнены К. Рамзаэром. Оказалось, что оно сильно зависит от кинетической энергии электронов  $E$  (рис. 6.1).

Для большинства атомов и молекул  $\sigma$  монотонно убывает с увеличением энергии электронов. Однако у тяжелых благородных газов (Ar, Xe) кривые имеют резко выраженный глубокий минимум, в котором эффективное сечение рассеяния близко к нулю. Именно в этом и состоит эффект Рамзаэра, а положение и глубина минимума на кривой  $\sigma(E)$  являются его основными количественными характеристиками.

Эффект Рамзаэра не может быть объяснен классической теорией рассеяния, которая предсказывает монотонное уменьшение эффективного сечения с увеличением скорости (а следовательно, и кинетической энергии) электронов, обусловленное уменьшением времени их взаимодействия с атомом. Для полноценного объяснения результатов экспериментов потребовалось привлечение квантовой механики. Именно объяснение необычного характера рассеяния медленных электронов и положило начало квантовой теории атомных столкновений.

### 6.3. Объяснение эффекта Рамзаэра с помощью оптической аналогии

Движению электронов в квантовой механике ставится в соответствие некоторый волновой процесс — волна де Бройля, или  $\psi$ -волну. Соответственно, взаимодействие электронного пучка с атомами газа рассматривается как рассеяние на них первичной «падающей» волны де Бройля. Вторичные  $\psi$ -волны, образующиеся при рассеянии этой волны на различных частях атома, интерферируют, а количество рассеявшимся в том или ином направлении электронов оказывается пропорциональным ква-

драту модуля амплитуды результирующей рассеянной  $\psi$ -волны. Может получиться так, что при определенном соотношении между длиной волны электрона и характерными размерами атома рассеянные  $\psi$ -волны в результате интерференции ослабят друг друга — возникнут благоприятные условия для практически беспрепятственного прохождения электронов сквозь газ, т. е. для эффекта Рамзауэра.

Как в классической, так и в квантовой механике процессы рассеяния определяются в конечном счете потенциальной энергией взаимодействия рассеиваемой частицы и рассеивателя (в нашем случае — электрона и атома). Правильное качественное представление об энергии их взаимодействия можно составить, учитывая два основных фактора: для электронов, пролетающих «вне» атома, — появление у атома наведенного электрического дипольного момента, обращенного положительным полюсом к электрону (рис. 6.2), а для электронов, проходящих «сквозь» атом, — уменьшение экранирования ядра электронами оболочки.

Обе эти причины способствуют притяжению электрона к атому, что соответствует появлению потенциальной ямы, имеющей размеры порядка размеров атома (рис. 6.3). За пределами ямы потенциальная энергия взаимодействия электрона очень быстро выходит на постоянное значение, обычно принимаемое за нуль. При таком выборе начала отсчета энергии потенциальная энергия внутри ямы будет отрицательной. В рассматриваемом приближении реальный ход потенциала внутри ямы заменяют некоторым постоянным значением, равным  $U = -U_0$ , где  $U_0$  — эффективная глубина ямы.

Разумеется, потенциальная яма имеет не отвесные, а погодие стенки. Однако крутизна стенок увеличивается с возрастанием атомного номера и особенно сильно — для атомов благородных газов, отличающихся наиболее компактной электронной структурой и резкой внешней границей. Именно по этой причине эффект Рамзауэра лучше всего проявляется в аргоне, криптоне и ксеноне. Для них можно использовать модель сферически симметричной потенциальной ямы с отвесными стенками

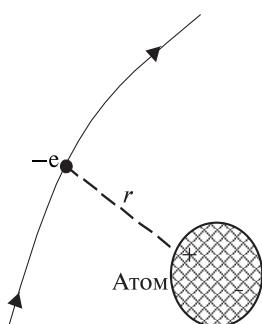


Рис. 6.2

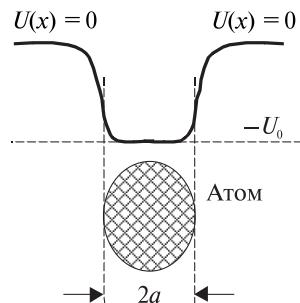


Рис. 6.3

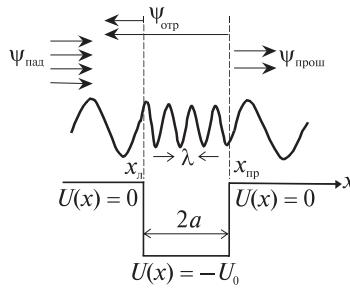


Рис. 6.4

и считать, что интерферирующие вторичные  $\psi$ -волны, которые определяют вероятность рассеяния электронов, образуются в результате отражения падающей волны де Бройля от стенок этой ямы. Переходя к еще более грубой модели — одномерной прямоугольной яме (рис. 6.4), получаем, что результат интерференции непосредственно определяется соотношением между шириной потенциальной ямы  $2a$  и длиной  $\psi$ -волны для электронов «внутри» ямы  $\lambda$ .

Согласно де Бройлю длина волны, соответствующей электрону с импульсом  $p$ , равна

$$\lambda_{\text{Бр}} = \frac{h}{p}, \quad (6.3)$$

что при малых (нерелятивистских) энергиях дает

$$\lambda_{\text{Бр}} = \frac{h}{\sqrt{2mK}}, \quad (6.3a)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $m$  — масса;  $K$  — кинетическая энергия электрона. Пока электрон находится за пределами потенциальной ямы, его кинетическая энергия  $K$  совпадает с полной энергией  $E$ , и длина волны равна  $\lambda_0$ :

$$\lambda_0 = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \quad (6.4)$$

Внутри потенциальной ямы кинетическая энергия электрона будет больше:

$$K = E - (-U_0) = E + U_0, \quad (6.5)$$

а длина  $\psi$ -волны  $\lambda$  внутри ямы — меньше, чем вне ее (см. рис. 6.4):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E + U_0)}} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 + \frac{U_0}{E}}}. \quad (6.6)$$

Если провести аналогию с оптикой, знаменатель в последней формуле можно интерпретировать как показатель преломления  $n_{\text{пп}}$  для  $\psi$ -волн:

$$n_{\text{пп}} = \sqrt{1 + \frac{U_0}{E}}. \quad (6.7)$$

Таким образом, на передней стенке ямы  $\psi$ -волна переходит в область с большим показателем преломления, а на задней – с меньшим. Как и в оптике, на границе областей с разными показателями преломления происходит отражение волны, причем при отражении от передней стенки имеет место скачок фазы на  $\pi$  («потеря полуволны»), а при отражении от задней стенки фаза не изменяется. К такому же результату приводит и более строгое квантово-механическое рассмотрение, основанное на уравнении Шрёдингера (см. ниже).

Из-за потери полуволны при отражении от передней стенки условие, при выполнении которого отраженные  $\psi$ -волны погасят друг друга, имеет вид

$$\lambda = 4a, \quad (6.8)$$

что равносильно требованию, чтобы дебройлевская длина волны электрона внутри потенциальной ямы была равна удвоенной ширине этой ямы. При выполнении условия (6.8) электроны не испытывают рассеяния – имеет место *резонансная прозрачность* газа для электронов соответствующей энергии. Из (6.6) и (6.8) следует, что для беспрепятственного пролета сквозь газ электрон должен обладать кинетической энергией  $E_0$ , удовлетворяющей соотношению

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2m(E_0 + U_0)}} = 4a. \quad (6.9)$$

Если же на удвоенной ширине ямы укладывается на полволны больше, чем определено условием (6.8), то происходит полная компенсация фазового скачка на передней стенке и, следовательно, интерференционное усиление отраженных  $\psi$ -волн. Это означает, что при выполнении условия

$$\frac{3}{2}\lambda = 4a \quad (6.10)$$

должен иметь место максимум упругого рассеяния. Соответственно, кинетическая энергия электрона  $E_1$  при максимуме рассеяния должна удовлетворять равенству

$$\frac{3}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E_1 + U_0)}} = 4a. \quad (6.11)$$

Из формул (6.9) и (6.11) легко получить соотношение, связывающее характерные значения энергии  $E_0$  и  $E_1$ , а также найти глубину потенциальной ямы  $U_0$ :

$$U_0 = 0,8E_1 - 1,8E_0. \quad (6.12)$$

Зная  $U_0$ , с помощью формулы (6.9) можно оценить радиус атома  $a$ .

Эти простые соображения и объясняют в общих чертах эффект Рамзауэра. Нужно, однако, иметь в виду, что модель одномерной прямоугольной ямы является весьма упрощенной. Недостатки этой модели видны уже из того, что опыт дает лишь один максимум прозрачности вместо целого ряда максимумов

$$n\lambda = 4a, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (6.13)$$

предсказываемых по этой модели.

Точное квантово-механическое рассмотрение эффекта Рамзауэра для модели одномерной прямоугольной ямы также приводит к условию резонансной прозрачности (6.8).

С опытом еще лучше согласуется более точная модель трехмерной потенциальной ямы, но ее рассмотрение сопряжено с достаточно сложными вычислениями и требует изучения соответствующих разделов квантовой механики.

Следует отметить, что оптическим аналогом эффекта Рамзауэра является действие просветляющих оптических покрытий. Некоторое отличие состоит в том, что поскольку показатель преломления просветляющей пленки имеет промежуточное значение между показателями преломления воздуха и стекла, условия отражения на обеих поверхностях оказываются одинаковыми. В результате толщина  $d$  просветляющей пленки будет удовлетворять условию  $2d = \lambda/2$ , а не соотношению (6.8).

В следующем разделе проводится квантово-механическое рассмотрение эффекта Рамзауэра для модели одномерной прямоугольной ямы, которое демонстрирует общий подход к решению подобных задач с помощью уравнения Шрёдингера.

#### **6.4. Квантово-механическое рассмотрение рассеяния электронов на одномерной прямоугольной потенциальной яме**

В квантовой механике движению электрона (и вообще микрочастицы) ставится в соответствие волновой процесс, описываемый некоторой *волновой функцией*  $\Psi(x, y, z, t)$ . Квадрат модуля волновой функции  $|\Psi(x, y, z, t)|^2$  равен вероятности обнаружить электрон в единице объема в окрестности точки  $[x, y, z]$ , т. е. имеет смысл плотности вероятности. В тех случаях, ког-

да полная энергия электрона при движении не изменяется, зависимость волновой функции от времени принимает вид

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-i\omega t}, \quad (6.14)$$

где

$$\omega = \frac{E}{\hbar}; \quad \hbar = \frac{\hbar}{2\pi}. \quad (6.15)$$

При этом пространственная часть волновой функции  $\psi(x, y, z)$  должна удовлетворять *стационарному уравнению Шрёдингера* – линейному дифференциальному уравнению в частных производных второго порядка, имеющему вид

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + [E - U(x, y, z)] \psi(x, y, z) = 0, \quad (6.16)$$

и определенным граничным условиям. Специфика рассматриваемой задачи определяется потенциальной энергией  $U(x, y, z)$ .

В одномерном случае уравнение Шрёдингера упрощается:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} + [E - U(x)] \psi(x) = 0. \quad (6.17)$$

Для области, где  $E > U$  (т. е. для области, где частица «имеет право» находиться согласно классической механике), уравнение Шрёдингера удобно записать в виде

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + k^2 \psi(x) = 0, \quad k = \sqrt{\frac{2m(E - U)}{\hbar^2}}. \quad (6.18)$$

При постоянстве потенциала  $U$  общее решение уравнения (6.18) можно представить либо как

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (6.19a)$$

где  $A, B$  – произвольные постоянные, либо (что эквивалентно в силу тождества  $\exp(ikx) = \cos kx + i \sin kx$ ) в виде

$$\psi(x) = C \sin kx + D \cos kx \quad (6.19b)$$

с постоянными  $C$  и  $D$ .

Следовательно, в этом случае зависящая от времени волновая функция  $\psi(x, t)$  согласно (6.14) и (6.19a) будет равна

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} + B e^{-i(kx + \omega t)}, \quad (6.20)$$

где первое слагаемое описывает волну, распространяющуюся вправо, а второе – волну, бегущую влево, причем  $k$  имеет смысл волнового числа. Поскольку волновое число связано с длиной волны соотношением

$k = 2\pi/\lambda$ , то согласно определению  $k$ , принятому в (6.18), длина волны в решении (6.19) будет, как и следует, дебройлевской длиной волны:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m(E-U)}} = \frac{\hbar}{p_{\text{кл}}}. \quad (6.21)$$

Входящие в (6.21) параметры  $E - U$  и  $p_{\text{кл}}$  равны соответственно кинетической энергии и модулю импульса, какими они были бы у частицы в этих условиях согласно классической механике. Таким образом,  $\psi$ -волна (6.20), распространяющаяся в области с постоянной потенциальной энергией, при  $E > U$  представляет собой наложение двух бегущих в противоположные стороны монохроматических волн де Броиля.

При переходе к области с другим значением потенциальной энергии  $U$  длина волны  $\lambda$  изменяется (см. рис. 6.4). Существенно, что даже в тех случаях, когда изменение потенциальной энергии происходит «скакком», волновая функция  $\psi$  и ее первая производная  $\psi' = d\psi/dx$  сохраняют непрерывность. Это следует из уравнения Шредингера с учетом того, что волновая функция  $\psi$  всюду ограничена. Действительно, согласно уравнению (6.17) при конечных  $E$ ,  $U$  и  $\psi$  вторая производная  $\psi'' = d^2\psi/dx^2$  будет тоже ограничена (хотя и не обязательно непрерывна). Однако  $\psi''$  может быть ограниченной, только если непрерывна первая производная  $\psi' = d\psi/dx$ . В свою очередь, для того чтобы первая производная  $\psi'$  существовала повсюду, непрерывной должна быть сама  $\psi$ -функция.

Таким образом, при квантово-механическом рассмотрении процесса рассеяния электронов на одномерной прямоугольной потенциальной яме (рис. 6.4) на каждой из ее стенок должно соблюдаться как условие непрерывности функции  $\psi$ , так и условие непрерывности первой производной  $\psi'$  (условие гладкости волновой функции).

Пусть электроны, обладающие энергией  $E$ , летят к яме слева. Тогда справа от ямы будет только прошедшая  $\psi$ -волну, распространяющаяся в положительном направлении оси  $x$ , что соответствует первому экспоненциальному члену в решении (6.19а). Примем амплитуду этой волны равной единице. Тогда справа от ямы

$$\psi_{\text{прош}}(x) = e^{ik_0 x}, \quad k_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (6.22)$$

Найдем волновую функцию  $\psi_{\text{внутр}}$  в пределах потенциальной ямы. Эта функция полностью определяется уравнением Шредингера и граничными условиями на правой стенке ямы. Вычисления существенно упрощаются, если на этой стенке поместить начало координат. Тогда  $x_{\text{пп}} = 0$ ,  $x_{\text{л}} = -2a$  (см. рис. 6.4), и с помощью (6.19б) несложно получить

$$\psi_{\text{внутр}}(x) = \cos kx + \frac{ik_0}{k} \sin kx, \quad k = \frac{\sqrt{2m(E+U_0)}}{\hbar}. \quad (6.23)$$

В правильности решения (6.23) можно убедиться, проверив, что функция  $\psi_{\text{внутр}}(x)$  при  $-2a < x < 0$  удовлетворяет уравнению Шрёдингера (6.17) (в котором  $U(x) = -U_0$ ) и что на правой стенке выполняются граничные условия  $\psi_{\text{внутр}}(0) = \psi_{\text{прош}}(0)$ ,  $\psi'_{\text{внутр}}(0) = \psi'_{\text{прош}}(0)$ .

Решение слева от потенциальной ямы будет, вообще говоря, суммой двух волн – падающей и отраженной:  $\psi_{\text{слева}}(x) = \psi_{\text{пад}}(x) + \psi_{\text{отр}}(x)$ , где

$$\psi_{\text{пад}}(x) = Ae^{ik_0 x}, \quad (6.24)$$

$$\psi_{\text{отр}}(x) = Be^{-ik_0 x}. \quad (6.25)$$

Амплитудные коэффициенты  $A$  и  $B$  этих волн могут быть найдены из граничных условий на левой стенке:  $\psi_{\text{слева}}(-2a) = \psi_{\text{внутр}}(-2a)$ ,  $\psi'_{\text{слева}}(-2a) = \psi'_{\text{внутр}}(-2a)$ , имеющих вид

$$Ae^{-2ik_0 a} + Be^{2ik_0 a} = \cos 2ka - \frac{ik_0}{k} \sin 2ka, \quad (6.26)$$

$$Ae^{-2ik_0 a} - Be^{2ik_0 a} = \cos 2ka + \frac{k}{ik_0} \sin 2ka. \quad (6.27)$$

Заметим, что проведенный расчет автоматически учитывает много-кратные отражения  $\psi$ -волн от обеих стенок ямы.

Для ответа на вопрос об условиях прохождения электронов без рассеяния достаточно найти амплитудный коэффициент отраженной волны  $B$ . Вычитая из (6.26) уравнение (6.27), получим

$$2Be^{2ik_0 a} = -\left(\frac{ik_0}{k} + \frac{k}{ik_0}\right) \sin 2ka. \quad (6.28)$$

Отсюда видно, что лишь при выполнении условия

$$\sin 2ka = 0, \quad (6.29)$$

или

$$2ka = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (6.30)$$

коэффициент  $B$  будет равен нулю и, следовательно, отраженная от потенциальной ямы  $\psi$ -волну будет отсутствовать.

Переходя в (6.30) к длине волны  $\lambda = 2\pi/k$ , характеризующей поведение  $\psi$ -функции в пределах потенциальной ямы, находим

$$n\lambda = 4a, \quad (6.31)$$

что совпадает с полученным с помощью оптической аналогии условием резонансной прозрачности (6.13).

## 6.5. Экспериментальное исследование эффекта Рамзауэра

В данной работе эффект Рамзауэра на атомах ксенона исследуется с помощью тиратрона ТГЗ-0,1/1,3. Тиратрон представляет собой трех- или четырехэлектродную вакуумную лампу с введенным внутрь небольшим количеством инертного газа (чаще всего ксенона) при давлении около 30 Па (0,2 Тор). Он содержит оксидный нагреваемый катод, анод и управляющие сетки. До появления соответствующих полупроводниковых приборов тиратроны применяли в выпрямителях переменного тока, а также в генераторах релаксационных колебаний. В обычных рабочих режимах в тиратроне возникает несамостоятельный дуговой разряд. Для исследования эффекта Рамзауэра подбирают такой рабочий режим, чтобы разряд в тиратроне не возникал, а ток был чисто электронным.

Геометрия электродов и их расположение у тиратрона ТГЗ-0,1/1,3 приведены на рис. 6.5, где изображено сечение тиратрона плоскостью, перпендикулярной к электродам. Катод К и анод А помещены внутрь первой сетки (С1), имеющей вид коробка с перегородками, в которых проделаны щели, параллельные катоду и аноду. Вторая сетка (С2) в виде двух параллельных плоскостей помещена между щелями первой сетки. Благодаря такой конструкции при подаче положительного напряжения на соединенные вместе сетки в тиратроне формируется узкий пучок электронов, испускаемых катодом и летящих на анод. Часть электронов испытывает на своем пути упругие столкновения с атомами ксенона, отклоняется от первоначального направления и выбывает из пучка, что сказывается на величине анодного тока  $I_a$ . При этом чем больше эффективное сечение рассеяния электронов  $\sigma$ , тем меньшим будет анодный ток. Изменяя напряжение на сетках, можно получить вольт-амперную характеристику, которая в общих чертах соответствует закону убывания эффективного сечения с ростом энергии электронов, но имеет и явные отклонения от него (рис. 6.6).

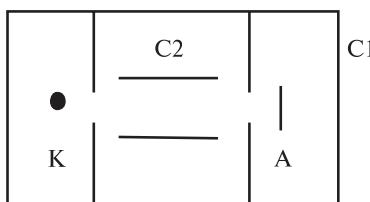


Рис. 6.5

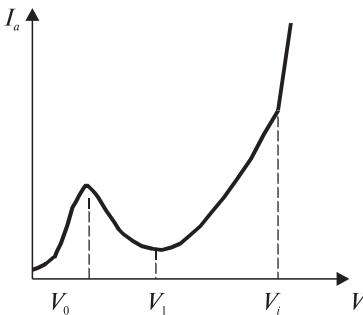


Рис. 6.6

Так, при  $V = V_0$  наблюдается максимум тока, который отвечает резонансной прозрачности ксенона и минимуму эффективного сечения при энергии электронов  $E_0 = eV_0$ , и минимум тока, отвечающий максимуму эффективного сечения при энергии электронов  $E_1 = eV_1$ .

Наконец, при некотором значении  $V_i$  ускоряющего напряжения (существенно большем, чем  $V_1$ ) на вольт-амперной характеристике появляется крутой излом (см. рис. 6.6). Он связан с началом процесса ионизации атомов ксенона электронным ударом. Действительно, ударная ионизация приводит к образованию положительных ионов, частично компенсирующих объемный отрицательный заряд, находящийся возле катода. В результате запирающее действие этого заряда существенно уменьшается, и ток начинает заметно превышать значение, предписываемое формулой Богуславского – Ленгмюра  $I \sim U^{3/2}$  (законом «трех вторых»). Отсюда следует, что, измерив напряжение  $V_i$ , мы можем найти энергию ионизации  $E_i$  атома ксенона:  $E_i = eV_i$ .

Отметим, что значения энергий  $E_0$ ,  $E_1$  и  $E_i$  в электронвольтах численно совпадают с напряжениями  $V_0$ ,  $V_1$  и  $V_i$ , выраженными в вольтах.

Таким образом, изучение вольт-амперной характеристики тиратрона с ксеноновым наполнением позволяет выявить основные закономерности эффекта Рамзауэра, найти значения энергии  $E_0$  и  $E_1$ , при которых эффективное сечение рассеяния электронов на атомах ксенона проходит через минимум и максимум, а также определить энергию ионизации  $E_i$  этого атома.

## 6.6. Экспериментальная установка. Измерения

Экспериментальная установка позволяет наблюдать вольт-амперную характеристику тиратрона на экране осциллографа, а также получать данные для построения графика этой характеристики.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 6.7. Установка состоит из основного блока (выделен на рисунке штрих-пунктиром) и осциллографа 8. Основной блок содержит тиратрон, в котором и происходят столкновения электронов с атомами ксенона. В этом блоке находятся также: источник тока для питания цепи накала тиратрона, источник регулируемого постоянного напряжения, генераторы пилообразного напряжения и импульсов-меток, цифровые измерители тока и напряжения.

Вид лицевой панели основного блока показан на рис. 6.8. Ручки управления обозначены на нем теми же буквами, что и на принципиальной схеме.

Осциллографический режим реализуется, когда переключатель  $B$  (см. рис. 6.7 и 6.8) находится в положении  $a$ . В этом режиме генератор  $I$  совместно с буферным каскадом  $2$  формирует последовательность пилообразных

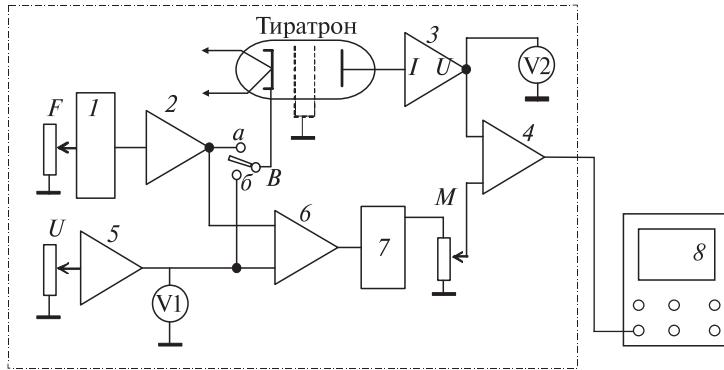


Рис. 6.7

импульсов отрицательной полярности, подаваемых на катод тиаратрона, сетки которого находятся под нулевым потенциалом. Частота следования импульсов может регулироваться в пределах от 100 до 300 Гц.

Электроны, испускаемые катодом, попадают в ускоряющее поле, линейно возрастающее во времени, а затем резко спадающее до нуля в течение каждого периода. Анодный ток, создаваемый пролетевшими сквозь сетку электронами, линейно преобразуется каскадом 3 в напряжение, которое через сумматор 4 подается на вход осциллографа. Осциллограф работает в режиме внутренней синхронизации, а его усиление по оси  $Y$  и частота горизонтальной развертки подбираются таким образом, чтобы получить на экране устойчивое изображение вольт-амперной характеристики тиаратрона (при этом может потребоваться подстройка потенциометром  $F$ ).

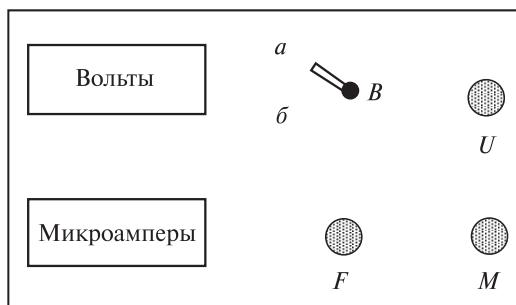


Рис. 6.8

С помощью перемещаемой метки можно измерять напряжение в любой точке вольт-амперной характеристики. Метка создается следующим образом. Регулируемое многооборотным потенциометром  $U$  (см. рис. 6.7 и 6.8) напряжение постоянного тока (в пределах 0–13 В) через буферный каскад 5 подается на один из входов компаратора 6. Величина этого напряжения измеряется цифровым вольтметром V1. На второй вход компаратора 6 поступает пилообразное напряжение с выхода каскада II. В момент равенства напряжений на обоих входах компаратора блок 7 выдает короткий положительный импульс, амплитуду которого можно регулировать потенциометром  $M$ . Этот импульс накладывается с помощью сумматора 4 на сигнал анодного тока тиратрона и отображается на экране осциллографа вертикальным пичком-меткой. Для измерения напряжения в любой точке вольт-амперной характеристики достаточно с помощью потенциометра  $U$  подвести метку в эту точку и снять показание вольтметра V1.

Чтобы получить данные, необходимые для построения графика вольт-амперной характеристики, следует перевести переключатель  $B$  в положение  $b$ . В этом режиме вольтметр V1 измеряет напряжение между катодом и сетками тиратрона, которое можно плавно изменять потенциометром  $U$ , а микроамперметр V2 будет показывать анодный ток в микроамперах.

Измерения начинают после 10-минутного прогрева установки.

Сначала необходимо добиться оптимального отображения вольт-амперной характеристики на экране осциллографа. Затем, перемещая метку, следует измерить характерные напряжения  $V_0$ ,  $V_1$  и  $V_i$ . После этого, переведя переключатель  $B$  в положение  $b$ , приступают к снятию данных, необходимых для построения графика статической вольт-амперной характеристики. Увеличивая потенциометром  $U$  напряжение на сетке, снимают показания вольтметра V1 и микроамперметра V2. В области более быстрого изменения тока отсчеты следует делать чаще. Данные заносят в таблицу, по которой и строится график вольт-амперной характеристики. Из этой (статической) вольт-амперной характеристики также находят три значения характерных напряжений, указанных выше.

Наличие контактной разности потенциалов между катодом и сеткой тиратрона завышает полученные из вольт-амперной характеристики напряжения на несколько десятых долей вольта (как и в работе по определению потенциала ионизации атома ртути). Поэтому контактную разность необходимо учитывать введением соответствующей поправки, которая приводится на рабочем месте для каждого экземпляра тиратрона.

Для вычисления параметров потенциальной ямы, соответствующей взаимодействию электрона с атомом ксенона, а также для нахождения энергии ионизации следует использовать средние арифметические значения каждой из величин  $E_0$ ,  $E_1$  и  $E_i$ , найденные двумя способами.

## 6.7. Задания

1. Выполните осциллографическое исследование эффекта Рамзауэра для атомов ксенона, в ходе которого определите критические значения энергии электронов  $E_0$  и  $E_1$ , а также энергию ионизации  $E_i$  (с учетом контактной разности потенциалов).

2. Произведите измерения, необходимые для построения статической вольт-амперной характеристики. Постройте вольт-амперную характеристику и с ее помощью определите значения энергии электронов  $E_0$ ,  $E_1$  и  $E_i$ .

3. Используя средние арифметические значения  $E_0$  и  $E_1$ , найденные двумя способами, по формулам (6.12) и (6.9) вычислите глубину  $U_0$  и радиус  $a$  ямы, моделирующей потенциальную энергию взаимодействия электрона с атомом ксенона.

Найдите среднее значение энергии ионизации атома ксенона.

## 6.8. Контрольные вопросы

1. В чем состоит эффект Рамзауэра?
2. Поясните понятие эффективного сечения упругого столкновения и его связь с коэффициентом ослабления электронного пучка.
3. Каков ход графика зависимости эффективного сечения рассеяния электронов в ксеноне и водороде от их энергии? Какой ход графика предсказывает классическая физика?
4. Какова основная идея квантового описания рассеяния электронов на атомах?
5. Почему электроны притягиваются к нейтральным атомам?
6. Как зависит сила притяжения между электроном и атомом от расстояния  $r$  между ними при достаточно больших  $r$ ?
7. Объясните, почему взаимодействие электрона с атомом моделирует потенциальная «яма», а не потенциальный «горб».
8. Каким соотношением определяется длина волны де Бройля?
9. Как вводится показатель преломления для волн де Бройля?
10. В каких случаях происходит скачок фазы при отражении волны де Бройля от потенциальной ступеньки?
11. Какие условия для минимума и максимума рассеяния электронов газом следуют из модели прямоугольной потенциальной «ямы»?
12. Выведите соотношение между глубиной потенциальной ямы и характерными энергиями электронов  $E_0$ , и  $E_1$ .
13. Какая модель более строго описывает эффект Рамзауэра по сравнению с моделью одномерной прямоугольной ямы?
14. Какое явление представляет собой оптический аналог эффекта Рамзауэра?

15. Что такое волновая функция и каков ее смысл?
16. Какой вид имеет волновая функция для стационарных состояний?
17. Какой вид имеет стационарное уравнение Шрёдингера?
18. Какой вид имеют решения стационарного уравнения Шрёдингера для классически разрешенной области с постоянным потенциалом?
19. Чему равно волновое число для  $\psi$ -функции в классически разрешенной области с постоянным потенциалом?
20. Какие граничные условия должны выполняться в точках, где  $U(x)$  испытывает скачок?
21. Какой вид принимает уравнение Шрёдингера для областей вне и внутри одномерной прямоугольной потенциальной ямы?
22. Какой вид имеют решения уравнения Шрёдингера за потенциальной ямой, внутри ямы и перед ней в задаче об одномерном рассеянии?
23. Выведите выражение для амплитуды  $\psi$ -волны, отраженной от потенциальной ямы, и получите условие резонансной прозрачности.
24. Что такое тиратрон, как он устроен и где применяется?
25. Какие особенности конструкции тиратрона приводят к тому, что упругое рассеяние электронов существенно влияет на величину анодного тока?
26. Объясните особенности вольт-амперной характеристики тиратрона, связанные с эффектом Рамзауэра.
27. Как и почему ионизация атомов влияет на ход вольт-амперной характеристики тиратрона?
28. Как осуществляется осциллографический метод исследования эффекта Рамзауэра?

## **Лабораторная работа 7**

### **СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНА В ОДНОМЕРНЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЯМАХ**

**Цель работы:** численное решение одномерного стационарного уравнения Шрёдингера на компьютере; отбор физически приемлемых решений; изучение влияния формы и параметров потенциальной ямы на уровни энергии и волновые функции связанных состояний.

#### **7.1. Уравнение Шрёдингера и его решения**

Стационарное уравнение Шрёдингера является уравнением на собственные значения оператора Гамильтона  $\hat{H}$

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x), \quad (7.1)$$

где для одномерных задач

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x). \quad (7.2)$$

Таким образом, волновая функция  $\psi(x)$  согласно (7.1) и (7.2) удовлетворяет дифференциальному уравнению второго порядка

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi(x) = 0, \quad (7.3)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса;  $U(x)$  – потенциальная;

$E$  – полная энергия частицы (электрона).

Специфика конкретной физической задачи заключена в потенциальной функции  $U(x)$ . Иначе говоря, одна физическая задача отличается от другой видом потенциальной функции  $U(x)$ , включаемой в уравнение Шредингера.

Решить дифференциальное уравнение Шредингера – значит найти множество удовлетворяющих ему волновых функций  $\psi(x)$ . В принципе, уравнение Шредингера может быть решено при любых значениях полной энергии  $E$ , но не все такие математические решения физически приемлемы. Физический смысл имеют лишь те решения, для которых волновая функция  $\psi(x)$  является *однозначной, ограниченной, непрерывной и гладкой*. В частности, требование ограниченности связано с *вероятностной интерпретацией* волновой функции, согласно которой выражение  $|\psi(x)|^2 dx$  имеет смысл вероятности обнаружения частицы в промежутке от  $x$  до  $x + dx$ . Это и делает решения, для которых волновая функция  $\psi(x)$  неограниченно возрастает при  $x \rightarrow \pm\infty$ , неприемлемыми.

При решении квантово-механических задач условие физической приемлемости играет существенную роль.

Значения энергии  $E$ , при которых стационарное уравнение Шредингера имеет физически приемлемые решения, – *уровни энергии* – являются собственными значениями оператора Гамильтона. Соответствующие волновые функции являются *собственными функциями* этого оператора.

Можно доказать, что в случае *финитного (ограниченного) движения* энергия  $E$  не может быть произвольной, т. е. спектр энергии оказывается дискретным. Случай финитного движения соответствует связанный частице, например электрону в атоме или нуклону в ядре. В то же время при *инфinitном движении* физически приемлемые решения стационарного уравнения Шредингера получаются для некоторого непрерывного интервала значений энергии  $E$ , так что спектр энергии оказывается сплошным. Инфинитное движение, в частности, совершают электрон, оторванный от атома в результате ионизации.

Таким образом, из уравнения Шредингера вытекает важнейшая особенность поведения атомных систем, резко отличающая их от систем, подчиняющихся законам классической механики: *существование дискретных уровней энергии*.

Отметим также, что волновые функции стационарных состояний, принадлежащих дискретному спектру энергии, можно нормировать на единицу, т. е. путем умножения на нормировочный множитель добиться выполнения условия нормировки вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (7.4)$$

## 7.2. Линейный гармонический осциллятор

Линейный гармонический осциллятор представляет собой частицу, находящуюся в силовом поле с потенциальной энергией

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}, \quad (7.5)$$

где  $k$  – коэффициент упругости (или жесткости). Согласно классической механике в таком силовом поле на частицу действует сила  $F_x = -kx$ , и при отклонении от положения равновесия частица совершает гармонические колебания с частотой

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (7.6)$$

где  $T$  – период колебаний;  $m$  – масса частицы. Колебания возможны при  $E > U_{\min} = 0$ , т. е. при любой большей нуля полной энергии.

Согласно квантовой механике поведение частицы определяется уравнением Шрёдингера. Стационарное уравнение Шрёдингера для линейного гармонического осциллятора в соответствии с (7.3) и (7.5) имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{kx^2}{2} \right) \psi(x) = 0. \quad (7.7)$$

Множество физически приемлемых решений  $\psi_n(x)$  уравнения (7.7) и соответствующих им уровняй энергии  $E_n$  можно найти аналитически. Графики волновых функций  $\psi_n(x)$  изображены на рис. 7.1. Осью абсцисс для каждого из этих графиков служит соответствующий уровень энергии. Для уровней энергии линейного гармонического осциллятора получается простая формула

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.8)$$

Волновая функция  $\psi_n$ , соответствующая  $n$ -му уровню, представляет собой произведение функции Гаусса  $\exp(-y^2/2)$  на полином Чебышева – Эрмита  $P_n(y)$  степени  $n$ :

$$\psi_n(y) = C_n P_n(y) \exp(-y^2/2),$$

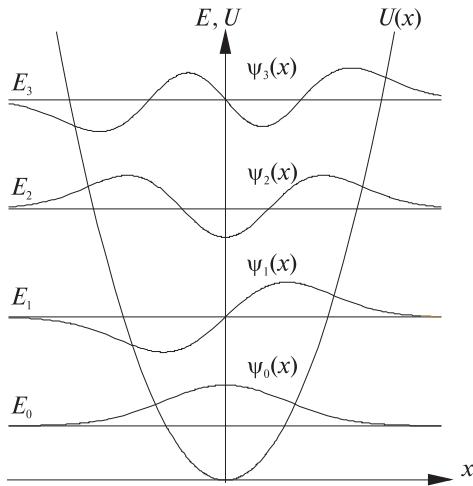


Рис. 7.1

где  $y = (m\omega/\hbar)^{1/2} x$ ;  $C_n$  – нормирующий множитель. Для первых трех состояний полиномы  $P_n(y)$  имеют вид:

$$P_0=1; P_1(y)=y; P_2(y)=2y^2-1.$$

Гауссов сомножитель обеспечивает стремление волновой функции к нулю при  $x \rightarrow \pm\infty$ . Полином  $P_n(y)$  имеет  $n$  корней, следовательно, столько же узлов имеет волновая функция. Таким образом, в классически разрешенной области (т. е. при  $E > U$ ) волновая функция носит осциллирующий характер, а в классически запрещенной области (где  $E < U$ ) она быстро приближается к нулю (см. рис. 7.1).

С помощью формулы (7.8) можно оценить точность используемого в данной лабораторной работе численного метода решения стационарного уравнения Шрёдингера на компьютере.

### 7.3. Прямоугольная симметричная потенциальная яма

Данная задача описывает поведение частицы массы  $m$  в силовом поле, которое характеризуется следующим образом: в области шириной  $L$  потенциальная энергия  $U(x)$  постоянна и равна нулю, а на краях этой области скачкообразно возрастает до значения  $U_0$  и остается равной  $U_0$  во всем остальном пространстве (рис. 7.2, a).

Такая прямоугольная симметричная потенциальная яма имеет глубину  $U_0$  и ширину  $L = 2a$ . Картина уровней энергии и волновых функций будет особенно простой, если  $U_0 \rightarrow \infty$  (яма с бесконечно высокими стенками,

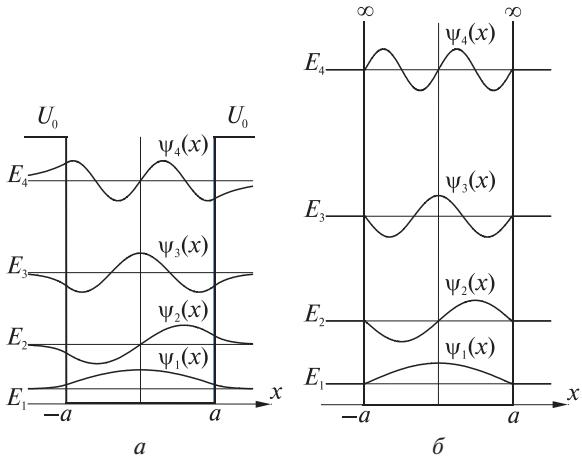


Рис. 7.2

рис. 7.2, б). Как показано ниже, в этом случае уровни энергии определяются выражением

$$E_n^{\circ} = E_1 n^2, \quad (7.9a)$$

где

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad n=1, 2, 3 \dots \quad (7.9b)$$

При этом вне бесконечной ямы волновые функции равны нулю, а внутри ее описываются формулами:

$$\psi_n(x) = A_n \cos \frac{\pi n x}{L}, \quad n = 1, 3, 5, \dots; \quad (7.10a)$$

$$\psi_n(x) = A_n \sin \frac{\pi n x}{L}, \quad n = 2, 4, 6, \dots, \quad (7.10b)$$

где  $A_n$  – нормировочный множитель. Графики волновых функций (7.10a) и (7.10b) изображены на рис. 7.2, б. Осью абсцисс для каждого из этих графиков служит соответствующий уровень энергии.

Для вывода соотношений (7.9), (7.10) следует найти физически приемлемые решения уравнения Шрёдингера для данной задачи. В силу непроницаемости бесконечно высоких стенок, для таких решений волновые функции отличны от нуля только внутри ямы, а на ее стенках удовлетворяют граничным условиям  $\psi(-a) = 0, \psi(a) = 0$ .

Для области  $-a < x < a$ , т. е. внутри ямы,  $U(x) = 0$ , и уравнение Шрёдингера (7.3) принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x) = 0. \quad (7.11)$$

Не трудно убедиться, что удовлетворяющим граничному условию на левой стенке  $\psi(-a) = 0$  решением уравнения (7.11) является функция

$$\psi(x) = A \sin[k(x + a)], \quad (7.12)$$

где

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (7.13)$$

имеет смысл *волнового числа*,  $A = \text{const}$ . Однако равенство нулю волновой функции на правой стенке, т. е. выполнение условия,  $\psi(a) = 0$ , возможно лишь для тех значений волнового числа  $k = k_n$ , которые удовлетворяют соотношению

$$k_n L = \pi n, \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (7.14)$$

Именно при таких значениях  $k_n$  получаются физически приемлемые решения уравнения Шрёдингера (собственные функции). Согласно (7.12), (7.14) они имеют вид (7.10а) при  $n = 1, 3, 5, \dots$  и (7.10б) — при  $n = 2, 4, 6, \dots$

Наконец, подстановка  $k_n$  из (7.14) в (7.13) дает собственные значения энергии (уровни энергии)  $E_n$ , определяемые выражениями (7.9а), (7.9б).

Картинки уровней и волновых функций для потенциальных ям конечной и бесконечной глубины в некоторых деталях отличаются друг от друга. Решение на компьютере позволяет детально проследить за этими различиями.

В случае ям конечной глубины волновая функция внутри ямы остается синусоидальной, но на стенке ямы не обращается в нуль, а за пределами ямы (т. е. при  $|x| > a$ ) экспоненциально убывает по мере удаления от стены. Это означает, что происходит проникновение связанной частицы в классически запрещенную область. Мерой глубины проникновения  $\delta$  принято считать расстояние, на котором плотность вероятности нахождения частицы в классически запрещенной области уменьшается в  $e = 2,718\dots$  раз. С помощью уравнения Шрёдингера для  $\delta$  получается выражение

$$\delta = \hbar / \sqrt{8m(U_0 - E_n)}. \quad (7.15)$$

Глубина проникновения оказывается тем большей, чем выше расположены энергетические уровни (см. рис. 7.2, а).

Возможность выхода за пределы ямы можно рассматривать как эффективное увеличение ширины ямы. Согласно формулам (7.9) при увеличении ширины ямы значения энергий  $E_n$  уменьшаются. Следовательно, уровни энергии в яме конечной глубины должны лежать ниже соответствующих уровней бесконечно глубокой ямы, а их понижение тем значительнее, чем больше номер уровня (см. рис. 7.2). Эти качественные соображения полностью подтверждаются расчетами.

Часть полученных результатов будет относиться также к асимметричной потенциальной яме половинной ширины, с бесконечно высокой левой стенкой (рис. 7.3). Поскольку волновая функция должна обращаться

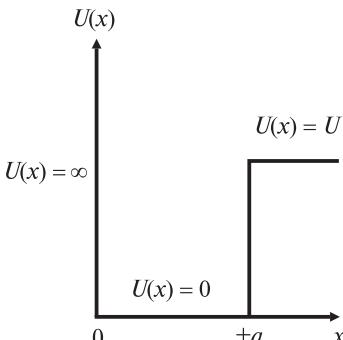


Рис. 7.3

в нуль на левой стенке (т. е. при  $x = 0$ ), граничным условиям на ней удовлетворяют лишь те решения для симметричной ямы, которым соответствуют нечетные волновые функции. Именно эти состояния (и соответствующие им уровни энергии) реализуются в асимметричной яме.

В отличие от симметричной ямы, для которой всегда есть хотя бы одно связанное состояние, асимметричная яма не может удержать частицу, если ее глубина меньше некоторого критического значения  $U_{\text{кр}}$ . Критическую глубину можно найти из условия, что при  $E = U_0 = U_{\text{кр}}$  на ширине ямы размещается четверть длины волны де Бройля:

$$a = \frac{1}{4} \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mU_{\text{кр}}}}. \quad (7.16)$$

Отсюда следует

$$U_{\text{кр}} = \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}. \quad (7.17)$$

Одномерная асимметричная прямоугольная потенциальная яма представляет реальный практический интерес, поскольку к ней сводится целый ряд трехмерных задач, моделирующих движение частицы в центральном силовом поле (например, задача о дейtronе).

## 7.4. Решение уравнения Шрёдингера с помощью компьютера

В данной работе с помощью компьютера реализуется численное решение стационарного уравнения Шрёдингера. Численный метод решения является универсальным и может быть осуществлен для любой потенциальной функции, в то время как аналитически решаются лишь немногие задачи.

Численное решение проводится в такой системе единиц, в которой «перечеркнутая» постоянная Планка и масса частицы полагаются равными единице, т. е.

$$\hbar = m = 1.$$

В этих единицах (назовем их *условными*) стационарное уравнение Шрёдингера принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + 2[E - U(x)]\psi(x) = 0. \quad (7.18)$$

Используя численные методы, с помощью компьютера можно найти функцию  $\psi(x)$ , аппроксимирующую (с требуемой точностью) непрерывное, гладкое и однозначное решение уравнения (7.18) в достаточно большом интервале значений  $x$ . Для этого кроме массы частицы  $m$ , потенциальной энергии  $U(x)$  и полной энергии  $E$  необходимо задать численные значения волновой функции  $\psi(x)$  и ее производной  $\frac{d\psi}{dx} = \psi'(x)$  в точке  $x = x_1$  на границе этого интервала:

$$\psi(x_1) = \psi_1, \quad \psi'(x_1) = \psi'_1.$$

Существенно, однако, что при произвольно выбранных граничных значениях волновой функции  $\psi_1$ , ее производной  $\psi'_1$  и полной энергии  $E$  эти решения будут практически всегда неограниченно растущими при  $x \rightarrow \infty$  или при  $x \rightarrow -\infty$ .

Можно строго доказать, что в случае финитного движения в симметричной потенциальной яме  $U(x) = U(-x)$  все физически приемлемые решения уравнения Шрёдингера будут либо четными  $\psi(x) = \psi(-x)$ , либо нечетными  $\psi(x) = -\psi(-x)$ . Это делает возможным (и удобным практически) использование следующих граничных условий:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \psi_0 \neq 0, & \psi'(x) &= 0 \text{ (для четных решений),} \\ \psi(x) &= 0, & \psi'(x) &= \psi'_0 \neq 0 \text{ (для нечетных решений).} \end{aligned}$$

После этого ограниченность или расходимость  $\psi(x)$  будет всецело зависеть от полной энергии  $E$ , что и позволяет найти те ее значения, которые соответствуют физически приемлемым волновым функциям (т. е. найти уровни энергии).

Программа позволяет визуализировать процесс поиска физически приемлемых решений уравнения Шрёдингера и спектра энергии. В окне вывода отображаются:

- потенциальная кривая  $U(x)$ ;
- положение уровня полной энергии  $E$  (на фоне кривой  $U(x)$ );
- графики волновых функций  $\psi(x)$  или их квадратов  $|\psi(x)|^2$ , построенные с использованием уровней энергии  $E$  в качестве осей абсцисс.

Оси абсцисс имеют градуировку, позволяющую определять протяженность тех или иных участков на графиках. Цена деления в градуировке составляет 0,1 условной единицы длины.

**Поиск физически приемлемых решений** состоит в нахождении методом проб и ошибок таких значений энергии  $E$ , при которых график волновой функции не расходится в заданных пределах изменения координаты. Существенно, что при отклонении  $E$  от собственного значения в большую или меньшую сторону волновая функция расходится (т. е. неограниченно возрастает) в разных направлениях (вверх либо вниз). В процессе поиска собственных значений энергии (или уровней энергии) находят «вилку», т. е. такие два значения  $E$ , при которых волновая функция будет расходиться в разных направлениях. Ширину этой «вилки» сужают настолько, чтобы она сравнялась с требуемой точностью собственного значения  $E$ .

Чтобы перейти к выполнению лабораторной работы, необходимо ответить на несколько *проверочных вопросов*. Если вы ответили неправильно хотя бы на один вопрос, то вы не сможете выполнять работу до тех пор, пока не найдете и не исправите ошибку.

Программа может работать в *двах режимах*: ручном и автоматическом. Параметры потенциальных ям могут быть введены или изменены только в ручном режиме. В *ручном режиме*, наблюдая за ходом графика волновой функции, путем проб и ошибок находят «вилку», т. е. два значения энергии, между которыми лежит собственное значение  $E$ , а затем сужают эту «вилку» до требуемой точности. В *автоматическом режиме* программа, действуя по тому же принципу, сама находит все собственные значения энергии  $E$  и строит соответствующие им волновые функции. Найденные собственные значения энергии выводятся в таблицу.

Чтобы автоматический режим стал доступен, нужно найти три уровня энергии  $E$  в ручном режиме. Ввод параметров новых потенциальных ям может быть выполнен только в ручном режиме. При этом сохраняется возможность проведения вычислений и в автоматическом режиме.

При сравнении результатов компьютерных решений с результатами, содержащимися в формулах, полученных аналитически, в них также следует принять  $\hbar = m = 1$ .

Для ввода значения энергии  $E$  следует набрать некоторое вещественное число и нажать клавишу Enter. Аналогично осуществляется ввод остальных параметров.

**Меню «Настройки»** состоит из названных ниже команд:

- **«Квадрат волновой функции»** строит графики квадрата волновой функции.
- **«Сравнить с бесконечно глубокой ямой»** отображает две ямы: конечной и бесконечной глубины вместе с волновыми функциями (команда доступна только в автоматическом режиме).
- **«Сравнить с ямами удвоенной глубины и ширины»** отображает три ямы вместе с волновыми функциями для сравнения (команда доступна только в автоматическом режиме).
- **«Размещать окно в экране»** позволяет изменять размеры окна вывода следующей за ней командой.
- **«Размеры окна»** изменяет размер окна.
- **«Масштабировать на все окно»** при снятии флагка с этой команды изображение будет выводиться на экран с фиксированным коэффициентом масштабирования по вертикали.

**Меню «Работа»** позволяет осуществлять переход между частями лабораторной работы. Ко второй части («Прямоугольная потенциальная яма») можно переходить лишь после выполнения первой части («Линейный гармонический осциллятор»).

## 7.5. Задания

1. Для линейного гармонического осциллятора с заданным коэффициентом жесткости  $k$  (значение  $k$  задает преподаватель) найдите уровни энергии и волновые функции основного и нескольких ближайших к нему возбужденных состояний. Вначале следует в ручном режиме найти три значения энергии, при которых волновая функция не расходится. Остальные уровни можно найти в автоматическом режиме.

Используя градуировку осей абсцисс на экране компьютера, определите длину  $\Delta x_n$  участка графика  $\psi_n^2(x)$  в классически запрещенной области (от стенки ямы до места, где функция  $\psi_n^2(x)$  уменьшится примерно в три раза). Проделайте это для всех уровней энергии.

Сравните найденные собственные значения  $E_n'$  с рассчитанными по формуле (7.8)

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

положив в ней  $\hbar = 1$ ,  $m = 1$ , и оцените погрешность использованного численного метода решения уравнения Шрёдингера. Полученные данные занесите в табл. 7.1.

Таблица 7.1

$k =$				
$n$	$E_n$	$E_n'$	$ E_n' - E_n $	$\Delta x_n$
...				
3				
2				
1				

Зарисуйте графики собственных функций и их квадратов вместе с графиком параболической потенциальной ямы. Проанализируйте полученные результаты.

2. Проведите численные решения уравнения Шрёдингера для связанных состояний трех прямоугольных потенциальных ям: базовой ямы, ямы в два раза большей глубины и ямы в два раза большей ширины (параметры базовой ямы задает преподаватель). Найдите все дискретные уровни энергии  $E_n$  (в условных единицах) и соответствующие волновые функции  $\psi_n(x)$  для этих ям. Для каждого уровня определите (в условных единицах) длину  $\Delta x_n$  участков от стенки ямы до места, где функция  $\psi_n^2(x)$  уменьшится примерно в три раза. По формулам (7.9а) и (7.9б) (приняв  $\hbar = 1$ ,  $m = 1$ ) вычислите уровни энергии  $E_n^\circ$  для бесконечно глубоких ям соответствующей ширины. Полученные результаты занесите в табл. 7.2.

Таблица 7.2

	$U_0 = U_{\text{баз}}$				$a = a_{\text{баз}}$				$U_0 = 2U_{\text{баз}}$				$a = a_{\text{баз}}$				$U_0 = U_{\text{баз}}$				$a = 2a_{\text{баз}}$			
$n$	$E_n$	$E_n^\infty$	$U_0 - E_n$	$\Delta x_n$	$E_n$	$E_n^\infty$	$U_0 - E_n$	$\Delta x_n$	$E_n$	$E_n^\infty$	$U_0 - E_n$	$\Delta x_n$	$E_n$	$E_n^\infty$	$U_0 - E_n$	$\Delta x_n$	$E_n$	$E_n^\infty$	$U_0 - E_n$	$\Delta x_n$				
...																								
3																								
2																								
1																								

Для каждой ямы зарисуйте несколько графиков собственных функций  $\psi_n(x)$  и их квадратов  $|\psi_n(x)|^2$ , расположив графики друг над другом и отметив на них координаты стенок ямы.

3. Постройте в едином масштабе диаграммы уровней энергии для всех трех ям и выясните, как влияют на положение уровней ширина и глубина ямы. Сравните найденные значения уровней энергии с уровнями энергии бесконечно глубокой ямы той же ширины. Дайте качественное объяснение их различия.

4. Выясните характер зависимости глубины проникновения частицы в классически запрещенную область от положения уровня энергии. С этой целью для ямы с наибольшим количеством уровней энергии постройте график зависимости длины «хвостов»  $\Delta x_n$  от разности  $U_0 - E_n$  и объясните его ход. Сравните результаты своих измерений длины «хвостов»  $\Delta x_n$  со значениями глубины проникновения  $\delta$ , вычислив их по формуле (7.15) (в которой следует положить  $\hbar = 1, m = 1$ ).

5. По значениям ширины изученных ям, заданных в условных единицах, найдите их ширину в нанометрах. Считайте, что в яме находится электрон и что глубина ямы и уровни энергии, выраженные в электровольтах, численно совпадают с соответствующими их значениями в условных единицах энергии.

6. Из условия нормировки (7.4) с помощью выражений (7.10а), (7.10б) найдите значения амплитудных коэффициентов  $A_n$  для ямы со стенками бесконечной высоты.

7. Выясните связь между номером уровня энергии и числом узлов соответствующей волновой функции для всех рассмотренных случаев.

8. Используя полученные результаты, найдите уровни энергии для трех соответствующих асимметричных прямоугольных потенциальных ям с бесконечно высокой левой стенкой.

Проводя в ручном режиме численные решения уравнения Шредингера для симметричных ям базовой и удвоенной ширины, найдите их минимальную глубину, при которой появляется второй уровень энергии. Сравните найденные значения с критической глубиной соответствующих асимметричных ям, вычисленной по формуле (7.17) (положив в ней  $\hbar = 1, m = 1$ ).

## 7.6. Контрольные вопросы

1. Какому дифференциальному уравнению и каким условиям должна удовлетворять волновая функция стационарного состояния электрона?
2. В каких случаях спектр энергии дискретен, а в каких – непрерывен?
3. В чем состоит вероятностная интерпретация волновой функции?
- В каком случае волновую функцию можно нормировать на единицу?
4. Что такое собственные функции и собственные значения оператора?
- Какой смысл они имеют для оператора Гамильтона  $\hat{H}$ ?
5. Какой вид имеет оператор Гамильтона: а) для одномерных задач; для линейного гармонического осциллятора; б) для прямоугольной потенциальной ямы?
6. Какую механическую систему называют линейным гармоническим осциллятором?
7. Какой формулой описывается расположение уровней энергии: а) в прямоугольной потенциальной яме со стенками бесконечной высоты; б) в параболической потенциальной яме?
8. Как из уравнения Шрёдингера вывести формулы (7.9) и (7.10)?
9. Каковы аналитические выражения для собственных функций оператора Гамильтона линейного гармонического осциллятора?
10. Какой вид имеют волновые функции стационарных состояний частицы в прямоугольных потенциальных ямах бесконечной и конечной глубины?
11. От чего зависит глубина проникновения в классически запрещенную область для частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме?
12. Как изменяется эффективная ширина прямоугольной потенциальной ямы с ростом полной энергии частицы?
13. Какие особенности отличают решения для асимметричной потенциальной ямы с бесконечно высокой стенкой от решений для ямы конечной глубины?
14. Поясните понятие критической глубины асимметричной потенциальной ямы с бесконечно высокой стенкой.
15. В чем состоит процедура нахождения волновых функций и уровней энергий с помощью персонального компьютера?
16. Какие значения принимает волновая функция и ее первая производная в центре симметричной потенциальной ямы?
17. Как ведут себя разности энергий соседних уровней энергии для линейного гармонического осциллятора и для прямоугольной потенциальной ямы? Как зависит их густота от ширины и глубины ямы, от массы частицы, от коэффициента жесткости  $k$ ?

## Глава 3

# КВАНТОВЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

---

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ АТОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ

### Магнитный момент в электродинамике

Понятие магнитного момента возникло в классической теории электромагнетизма. Его можно пояснить следующим образом.

На магнитную стрелку, помещенную в однородное магнитное поле с индукцией  $\vec{B}$ , действует момент силы  $N$ :

$$N = \mu B \sin \theta, \quad (1)$$

который стремится повернуть ее так, чтобы уменьшился угол  $\theta$  между северным магнитным полюсом стрелки и вектором  $\vec{B}$ . Коэффициент пропорциональности  $\mu$  по аналогии с понятием электрического дипольного момента можно считать модулем *магнитного момента* (электрический диполь испытывает подобное ориентирующее действие со стороны электрического поля). Величина магнитного момента зависит исключительно от свойств магнитной стрелки – ее размеров и степени намагниченности. Из соотношения (1) и общепринятого соглашения относительно выбора направления вектора  $\vec{B}$  следует, что магнитный момент также является вектором, причем его направление показывает северный конец магнитной стрелки. Тогда момент силы  $\vec{N}$ , действующий на стрелку, можно представить как векторное произведение  $\vec{\mu}$  и  $\vec{B}$ :

$$\vec{N} = [\vec{\mu} \times \vec{B}]. \quad (2)$$

Оказывается, что подобным образом ведет себя во внешнем магнитном поле и проволочный виток площади  $S$  с током  $I$ . Действующий на него момент силы оказывается равным

$$N = ISB \sin \theta, \quad (3)$$

где  $\theta$  есть угол между вектором  $\vec{B}$  и единичным вектором нормали  $\vec{n}$  к плоскости витка (образующим правовинтовую систему с током  $I$ ). Из сравнения формул (2) и (3) следует, что виток обладает магнитным моментом

$$\vec{\mu} = I S \vec{n}. \quad (4)$$

Можно показать, что объект с магнитным моментом  $\vec{\mu}$  приобретает во внешнем магнитном поле  $\vec{B}$  дополнительную потенциальную энергию

$$E_{\text{mag}} = -(\vec{\mu} \cdot \vec{B}), \quad (5)$$

зависящую от ориентации магнитного момента относительно магнитного поля.

## Орбитальный магнитный момент микрочастицы

Причиной появления магнитного момента у атомов и молекул является прежде всего замкнутое движение входящих в их состав электронов (внутренний электрический ток). Магнитный момент, имеющий такое происхождение, называют *орбитальным магнитным моментом*.

Не трудно показать, что орбитальный магнитный момент  $\vec{\mu}$  связан простым соотношением с орбитальным моментом импульса частицы  $\vec{L}$

$$\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}] = m[\vec{r} \times \vec{v}], \quad (6)$$

где  $m$  — масса частицы;  $\vec{r}$  — ее радиус вектор;  $\vec{p}$  — импульс,  $\vec{v}$  — скорость. Для определенности рассмотрим электрон с массой  $m_e$  и зарядом  $-e$ , движущийся в атоме по круговой орбите радиуса  $r$ . В этом случае

$$\vec{L} = m_e r v \vec{n}, \quad (7)$$

где  $\vec{n}$  — единичный вектор нормали к плоскости орбиты. Такая система аналогична витку с током  $I$ , который равен заряду электрона, умноженному на частоту вращения:

$$I = -e \frac{v}{2\pi r}, \quad (8)$$

а ее орбитальный магнитный момент  $\vec{\mu}_l$  определяется соотношением

$$\vec{\mu}_l = I \pi r^2 \vec{n}.$$

Подставив сюда (8) и учтя (7), получаем

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -\gamma_e \vec{L}. \quad (9)$$

Итак, магнитный орбитальный момент электрона направлен противоположно механическому орбитальному моменту и связан с ним постоянным множителем  $\gamma_e$ , причем

$$\gamma_e = \frac{e}{2m_e}. \quad (10)$$

К такому же результату приводит и строгое квантово-механическое рассмотрение. Множитель  $\gamma_e$  носит название **магнитомеханического** или **гиромагнитного отношения** электрона.

Аналогичным образом протон, обладающий массой  $m_p$  и зарядом  $+e$ , при своем орбитальном движении внутри атомного ядра создает орбитальный магнитный момент

$$\vec{\mu}_p = \gamma_p \vec{L}. \quad (11)$$

В этом случае ввиду положительности заряда протона его моменты  $\vec{\mu}_p$  и  $\vec{L}$  совпадают по направлению, а гиromагнитное отношение равно

$$\gamma_p = \frac{e}{2m_p}. \quad (12)$$

Очевидно, проекции магнитного и механического орбитальных моментов на произвольно выбранное направление (ось  $OZ$ ) также связаны между собой гиromагнитным отношением:

$$\mu_{l_z} = -\gamma_e L_z \text{ (для электрона);} \quad (13)$$

$$\mu_{l_z} = \gamma_p L_z \text{ (для протона).} \quad (14)$$

## Квантование механического и магнитного моментов

Из квантовой механики известно, что орбитальный момент импульса и его проекция квантуются, т. е. могут принимать только дискретный ряд значений, определяемый правилами квантования:

$$|L| = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad L_z = \hbar m_l, \quad (15)$$

где  $\hbar = h/2\pi$  – постоянная Планка;  $l$  – *орбитальное квантовое число*  $m_l$ . Орбитальное квантовое число может принимать одно из целых значений:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots .$$

При фиксированном значении  $l$  *магнитное орбитальное квантовое число*  $m_l$  принимает одно из  $2l+1$  значений:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Из соотношений (13), (14) и (15) следует, что квантуются также и соответствующие магнитные моменты. Для электрона имеет место

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad \mu_{l_z} = -\mu_B m_l. \quad (16)$$

Квантовой единицей измерения магнитных моментов, создаваемых электронами, является магнетон Бора  $\mu_B$ :

$$\mu_B = \gamma_e \hbar = \frac{e \hbar}{2m_e}. \quad (17)$$

Формулы квантования магнитных моментов, создаваемых орбитальным движением протонов, имеют вид

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_N \sqrt{l(l+1)}, \quad \mu_{l_z} = \mu_N m_l, \quad (18)$$

где  $\mu_N$  – естественная единица измерения ядерных магнитных моментов, называемая *ядерным магнетоном*:

$$\mu_N = \gamma_p \hbar = \frac{e \hbar}{2m_p}. \quad (19)$$

Величина ядерного магнетона на 3 порядка меньше магнетона Бора:

$$\frac{\mu_N}{\mu_B} = \frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}.$$

## Спин микрочастицы

Наряду с орбитальным магнитным моментом частица может иметь магнитный момент, обусловленный внутренним свойством самой частицы, называемым английским словом «спин» (вращаться, вертеться). **Спин** – собственный момент импульса элементарной частицы, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы в пространстве. Спиновый момент импульса  $\vec{S}$ , как и орбитальный момент, может принимать только квантованные значения, определяемые соотношениями, аналогичными (15):

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad S_z = \hbar m_s. \quad (20)$$

Для электрона, протона, нейтрона и нейтрино *спиновое квантовое число* « $s$ » (обычно его называют просто спином) равно  $s = \frac{1}{2}$ , а *магнитное спиновое квантовое число*  $m_s$  принимает два значения:

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}.$$

Естественно ожидать, что магнитный спиновый момент электрона должен быть равен произведению его механического момента на гиро-

магнитное отношение  $\gamma_e$ . Если бы это было так, то для проекции этого момента получилось бы

$$|\mu_{sz}| = \frac{1}{2} \gamma_e \hbar = \frac{1}{2} \mu_B.$$

Однако уже опыт Штерна – Герлаха (1921) показал, что в действительности

$$|\mu_{sz}| \approx \mu_B,$$

т. е. магнитный спиновый момент примерно в 2 раза больше ожидаемого. Это можно записать так:

$$\mu_{sz} = -g_e \mu_B m_s, \quad (21)$$

где введена постоянная  $g_e$ , называемая *g-фактором* электрона. Его значение, прекрасно согласующееся с точными современными экспериментами, было рассчитано методами квантовой электродинамики:

$$g_e = 2,00231930437.$$

Если проекция магнитного спинового момента электрона практически совпадает по величине с магнетоном Бора  $\infty_B$ , то для ядерных частиц (протона и нейтрона) эта проекция превышает ядерный магнетон  $\infty_N$  в несколько раз. Их *g*-факторы можно ввести по аналогии с (21):

$$\mu_{sz} = g_p \mu_N m_s. \quad (22)$$

Протон имеет одинаковые направления магнитного и механического спиновых моментов, и поэтому его *g*-фактор положителен. В то же время *g*-фактор нейтрона отрицателен, что говорит о противоположном направлении этих моментов.

## **Механический и магнитный моменты атомного ядра**

Механический момент атомного ядра в общем случае обусловлен как орбитальным движением, так и спинами всех его протонов и нейтронов. Что касается магнитного момента ядра, то он представляет собой сумму магнитных орбитальных моментов протонов и магнитных спиновых моментов протонов и нейтронов (поскольку нейтроны не имеют электрического заряда, их орбитальное движение не создает магнитного момента). *Полный момент импульса ядра*  $\vec{I}$  квантуется по обычному закону

$$|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad I_z = \hbar m_I, \quad (23)$$

где  $I$  – спиновое квантовое число ядра, которое имеет для разных ядер в зависимости от их структуры одно из значений:

$$I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots .$$

Магнитное спиновое число ядра  $m_I$  принимает  $2I+1$  значений

$$m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I. \quad (24)$$

Вводя ядерный  $g$ -фактор  $g_I$ , можно представить полный магнитный момент ядра и его проекцию в виде

$$|\vec{\mu}_I| = g_I \mu_N \sqrt{I(I+1)}, \quad \mu_{Iz} = g_I \mu_N m_I, \quad (25)$$

## Магнитный момент электронной оболочки атома

Если атом имеет несколько электронов, то полные механический и магнитный моменты его электронной оболочки определяются векторной суммой моментов отдельных электронов с учетом их квантования. При этом в случае легких атомов реализуется так называемая нормальная связь, когда полные моменты находят суммированием результирующих орбитальных и спиновых моментов.

Модуль результирующего механического орбитального момента  $\vec{L}$  может принимать только квантованные значения:

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)}, \quad (26)$$

где  $L$  – орбитальное квантовое число атома.

Модуль результирующего механического спинового момента  $\vec{S}$  также квантуется:

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}, \quad (27)$$

где  $S$  – спиновое квантовое число всей электронной оболочки атома.

Полный механический момент электронной оболочки атома  $\vec{J}$  определяется равенством

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (28)$$

а его модуль квантуется по закону

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (29)$$

где  $J$  – квантовое число полного момента, принимающее одно из следующих значений:

$$J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S. \quad (30)$$

Полный магнитный момент электронной оболочки  $\vec{\mu}$  равен векторной сумме  $\vec{\mu}_L$  и  $\vec{\mu}_S$ :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\gamma_e (\vec{L} + g_e \vec{S}) \approx -\gamma_e (\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (31)$$

В большинстве физических ситуаций проявляет себя не вектор  $\vec{\mu}$ , а его составляющая  $\vec{\mu}_J$  вдоль вектора  $\vec{J}$ , которую можно представить аналогично выражению (21) в виде

$$\vec{\mu}_J = -g\gamma_e \vec{J}. \quad (32)$$

Здесь  $g$  имеет смысл  $g$ -фактора электронной оболочки атома и носит название *фактора Ланде*. Фактор Ланде может быть выражен через квантовые числа атома  $L, S, J$ :

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (33)$$

Проекция вектора  $\vec{\mu}_J$  на произвольное направление (ось  $OZ$ ) квантуется по обычному закону

$$\mu_{Jz} = -g\gamma_e \hbar m_J = -g\mu_B m_J, \quad (34)$$

причем магнитное квантовое число  $m_J$  может принимать одно из значений

$$m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J. \quad (35)$$

### **Спин-орбитальное взаимодействие в атоме водорода**

Электрон, обладающий электрическим зарядом и спиновым магнитным моментом, находясь в атоме водорода (а также в водородоподобном ионе), участвует как в электростатическом (кулоновском), так и в магнитном взаимодействии с ядром. Энергия  $E_n$  стационарных состояний атома водорода (а также водородоподобного иона)

$$E_n = -\frac{Z^2 A}{n^2}; \quad A = 13,6 \text{ эВ}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (36)$$

в основном определяется кулоновским взаимодействием, а магнитное взаимодействие приводит лишь к незначительному (тонкому) расщеплению уровней энергии. Поскольку добавки к энергии зависят от величин и взаимной ориентации орбитального и спинового моментов импульса электрона, то магнитное взаимодействие носит название *спин-орбитального*.

Понять происхождение спин-орбитального взаимодействия легче всего, если перейти в систему отсчета, в которой электрон поконится (т. е. в систему, движущуюся вместе с электроном). В этой системе ядро будет казаться движущимся вокруг электрона и, следовательно, будет создавать магнитное поле  $\vec{B}_L$ , действующее на спиновый магнитный момент электрона  $\vec{\mu}_S$ . Возникающие вследствие этого добавки к энергии атома пропорциональны энергии взаимодействия момента

$\vec{\mu}_S$  с полем  $\vec{B}_L$ , равной  $-(\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}_L)$  (т. е. их скалярному произведению, взятым со знаком минус). Поскольку проекция магнитного момента  $\vec{\alpha}_S$  на направление  $\vec{B}_L$  может принимать два значения, спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению уровней энергии на два близких подуровня, т. е. к дублетной структуре уровней. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие зависит не только от величины, но и от взаимной ориентации моментов  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$ . В конечном счете добавка энергии к  $E_n$  однозначно определяется величиной квантового числа  $j$ , которое принимает два значения  $j = l - \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}$ .

Такое рассмотрение позволяет оценить порядок величины спин-орбитального расщепления уровней энергии и показать, что оно является релятивистским эффектом. Более точный расчет тонкой структуры уровней осуществляется на основе релятивистского волнового уравнения – уравнения Дирака (изучаемого в курсе теоретической физики). При этом автоматически учитывается вклад и от спин-орбитального взаимодействия, и от релятивистской зависимости энергии от импульса. Расчет приводит к следующей формуле для поправки к энергии атома водорода и водородоподобных ионов:

$$\Delta E_{n,j} = -\frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \frac{Z^2 A}{n^2}, \quad (37)$$

где  $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  – постоянная тонкой структуры, определяющая масштаб расщепления уровня;  $Z$  – заряд ядра;  $n$  – главное квантовое число;  $j$  – квантовое число полного момента.

Существенно, что суммарная поправка  $\Delta E_{n,j}$  не зависит явно от орбитального квантового числа  $l$ . Таким образом, при одинаковых значениях  $n$  и  $j$  компоненты тонкой структуры для состояний с разными  $l$  совпадают. На рис. 1 показано тонкое расщепление уровней при  $n = 1, 2$  и  $3$ , а пунктирными линиями – положение уровней без учета обеих поправок. Как следует из (37), тонкое расщепление уменьшается с ростом  $n$  примерно как  $\frac{1}{n^3}$  и поэтому существенно лишь для низких уровней.

С помощью формулы (37) легко найти расстояние  $\delta E_{j', j''}$  между двумя уровнями, относящимися к одному и тому же значению  $l$ . Для них квантовое число  $j$  принимает два значения:  $j' = l + \frac{1}{2}$  и  $j'' = l - \frac{1}{2}$ , так что

$$\delta E_{j', j''} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)} A. \quad (38)$$

С учетом тонкой структуры положение уровней энергии водородоподобных ионов выражается формулой

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{n,j} = -\frac{Z^2 A}{n^2} \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (39)$$

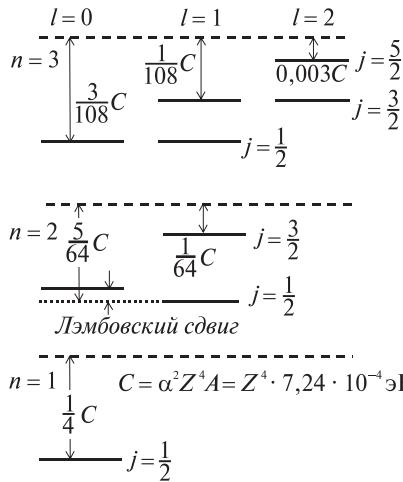


Рис. 1

Более детальные исследования тонкой структуры уровней энергии атома водорода и иона гелия показали наличие отступлений от теории Дирака. Оказалось, что пары уровней, которые по теории Дирака должны совпадать, в действительности обладают различной энергией. В 1947 г. У. Лэмб и Р. Ризерфорд методами радиоспектроскопии обнаружили и измерили смещение вверх уровня  $2S_{1/2}$  относительно уровня  $2P_{1/2}$  (рис. 1), которое получило название *лэмбовский сдвиг*. Величина этого смещения составляет примерно 0,1 расстояния между уровнями  $2P_{3/2}$  и  $2P_{1/2}$ . Для уровней  $nS_{1/2}$  при  $n > 2$  сдвиг тоже существует, однако по абсолютной величине он значительно меньше, как и все расстояния между уровнями тонкой структуры.

Лэмбовскому сдвигу было дано физическое объяснение и в рамках квантовой электродинамики выполнен расчет, прекрасно согласующийся с экспериментом.

## Состояния электронов в сложном атоме

Для атомов, содержащих много электронов, уравнение Шрёдингера представляет собой сложное дифференциальное уравнение, которое не может быть решено в общем виде. По этой причине методы его решения

базируются на какой-либо приближенной модели. Теория и эксперимент показывают, что для нахождения приближенных решений пригодна модель, в которой сохраняется представление об индивидуальном состоянии электрона в атоме, а состояние атома в целом определяется совокупностью состояний всех электронов с учетом их взаимодействия. Такой подход получил название **одночастичного приближения**. При этом каждый электрон движется в некотором эффективном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами, и для него можно записать одночастичное уравнение Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},\sigma)+U_{\text{эф}}(\vec{r},\sigma)\psi(\vec{r},\sigma)=\epsilon\psi(\vec{r},\sigma), \quad (40)$$

где  $\psi(\vec{r},\sigma)$  – одночастичная волновая функция электрона, зависящая от его пространственных и спиновой координат;  $\epsilon$  – полная энергия электрона в эффективном поле  $U_{\text{эф}}(\vec{r},\sigma)$ .

В общем случае эффективное поле допускает разбиение на три слагаемых

$$U_{\text{эф}}(\vec{r},\sigma)=U_{\text{эл}}(r)+U'_{\text{эл}}(\vec{r})+U_{\text{маг}}(\vec{r},\sigma), \quad (41)$$

где  $U_{\text{эл}}(r)$  – часть потенциальной энергии электрона, зависящая лишь от его расстояния от центра атома и описывающая, таким образом, центральное электростатическое взаимодействие данного электрона с ядром и остальными электронами (в общем случае не кулоновское). Второе слагаемое потенциальной энергии  $U'_{\text{эл}}(\vec{r})$  зависит не только от модуля  $r$ , но и от угловых координат электрона и отвечает нецентральной части электростатического взаимодействия между электронами – так называемому остаточному электростатическому взаимодействию. И наконец, слагаемое  $U_{\text{маг}}(\vec{r},\sigma)$  включает в себя спин-орбитальное взаимодействие магнитных моментов электрона, а также взаимодействие магнитных моментов электрона с моментами других электронов и ядра. Это взаимодействие также является нецентральным.

В основу систематики одночастичных состояний электронов в атоме кладется **приближение центрального поля**. В этом приближении считают, что

$$U_{\text{эл}}(r) \gg U'_{\text{эл}}(\vec{r}) \text{ и } U_{\text{эл}}(r) \gg U'_{\text{маг}}(\vec{r},\sigma) \quad (42)$$

и состояние электрона находят решением уравнения Шрёдингера с центрально-симметричной потенциальной энергией  $U_{\text{эл}}(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+U_{\text{эл}}(r)\psi(\vec{r})=\epsilon\psi(\vec{r}). \quad (43)$$

Слагаемые  $U'_{\text{эл}}(\vec{r})$  и  $U_{\text{маг}}(\vec{r},\sigma)$  учитывают на последующих этапах решения как малые поправки.

Примером атомов, для которых уже приближение центрального поля дает хорошие результаты, являются атомы щелочных элементов, в ко-

торых эффективное поле для валентного электрона создается ядром и замкнутыми электронными оболочками. В этом случае эффективное поле с большой точностью будет чисто центральным.

Как известно, в центральном поле интегралами движения являются полная энергия электрона, его орбитальный момент импульса и проекция момента импульса. Этим интегралам движения отвечают главное квантовое число  $n$ , орбитальное квантовое число  $l$  и магнитное квантовое число  $m_l$ . К ним добавляется магнитное спиновое число  $m_s$ , определяющее пространственную ориентацию спинового момента.

Перечисленные квантовые числа могут принимать следующий ряд значений:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots; \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n - 1 \text{ (при заданном } n\text{);} \\ m_l &= 0, \pm 1, \dots, \pm l \text{ (при заданном } l\text{);} \\ m_s &= \pm \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Таким образом, однозначное определение состояния отдельного электрона в приближении центрального поля требует указания четырех квантовых чисел:  $n, l, m_l, m_s$ . Четверка квантовых чисел может быть и другой, например  $n, l, j, m_j$ . Одночастичные волновые функции, являющиеся решением уравнения (43), зависят параметрически от выбранной четверки:

$$\Psi = \Psi_{n, l, m_l, m_s}(\vec{r}). \quad (44)$$

При этом собственные значения энергии электрона в отличие от атома водорода зависят не только от  $n$ , но и от  $l$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_{n, l}.$$

При заданном  $n$  уровни лежат тем выше, чем больше  $l$ . Для валентных электронов зависимость от  $l$  сравнима с зависимостью  $n$ . Энергия атома  $E$  в этом приближении однозначно определяется набором энергий  $\varepsilon_{n, l}$  всех его электронов.

## Принцип Паули и электронная структура сложного атома

О распределении электронов в атоме по одночастичным состояниям с различными  $n$  и  $l$  говорят как об *электронной конфигурации*. Задание электронной конфигурации требует, таким образом, перечисления значений  $n$  и  $l$  для каждого из электронов атома. При этом орбитальное квантовое число принято «шифровать» соответствующей строчной буквой ( $s, p, d$  и т. д.), перед которой помещают значение главного квантового

числа. Если в атоме имеется несколько электронов с одинаковыми  $n$  и  $l$ , их количество указывают в виде показателя степени, например,  $2s^2$ ,  $4p^5$  и т. д.

Казалось бы, следует ожидать, что все электроны атома будут находиться в состоянии с минимальной энергией, т. е. в состоянии  $1s$ . Фактически, однако, по мере увеличения порядкового номера элемента происходит последовательное заполнение все более высоких по энергии электронных состояний. Объяснение этого было дано на основе принципа Паули, открытого в 1925 г.

**Принцип Паули** – фундаментальный принцип квантовой теории, утверждающий, что две тождественные частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Применительно к атому это означает, что любые его два электрона должны различаться хотя бы одним из четырех квантовых чисел.

Вследствие действия принципа Паули количество электронов с одинаковыми значениями квантовых чисел  $n$  и  $l$  не может превышать  $2(2l+1)$ . Такие электроны образуют *оболочку*. Оболочка с максимальным числом электронов называется замкнутой. Замкнутая  $s$ -оболочка содержит два электрона,  $p$ -оболочка – 6 электронов,  $d$ -оболочка – 10 электронов,  $f$ -оболочка – 14 электронов и т. д. Электроны одной оболочки называют *эквивалентными*. В приближении центрального поля эквивалентные электроны имеют одинаковую энергию.

Электроны с одним и тем же  $n$  образуют электронный *слой*, состоящий из оболочек с  $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ . В соответствии с принципом Паули в слое могут находиться не более чем  $2n^2$  электрона. В ближайшем к ядру электронном слое ( $n=1$ ) могут находиться 2 электрона, в следующих слоях – 8 ( $n=2$ ), 18 ( $n=3$ ), 32 ( $n=4$ ) и т. д. Приведенная терминология не является единственной. Часто совокупность электронов с одинаковыми парами  $n$  и  $l$  называют подоболочкой, а с одинаковыми  $n$  – оболочкой.

Принцип Паули объясняет также периодическую повторяемость физических и химических свойств атомов. При переходе от одного атома к другому, у которого заряд ядра  $Z$  на единицу больше, очередной электрон заполняет незанятое состояние с минимальной энергией. Последовательность застройки электронных оболочек хорошо следует так называемому *правилу Клечковского*: оболочки заполняются в порядке возрастания суммы  $n+l$ ; при равных  $n+l$  оболочки заполняются в порядке возрастания  $n$ .

## Электростатическое расщепление уровней энергии атома

Данной электронной конфигурации отвечает один единственный уровень энергии лишь в приближении центрального электростатического поля. Учет нецентральной части эффективного поля, осуществляемый

в последующих приближениях, приводит к его расщеплению на целый ряд подуровней с различной энергией.

Из экспериментальных данных следует, что для легких и средних атомов нецентральная часть электростатического взаимодействия  $U'_{\text{эл}}(\vec{r})$  много больше спин-орбитального  $U_{\text{маг}}(\vec{r}, \sigma)$ , т. е.  $U'_{\text{эл}}(\vec{r}) \gg U_{\text{маг}}(\vec{r}, \sigma)$ . Поэтому на втором этапе можно учитывать лишь член  $U'_{\text{эл}}(\vec{r})$ , а член  $U_{\text{маг}}(\vec{r}, \sigma)$  принять во внимание на заключительном этапе расчета. Такой порядок решения задачи о сложном атоме реализуется в *приближении Рассела – Сандерса*. Его также называют приближением *нормальной связи* или *LS-связи*.

Учет  $U'_{\text{эл}}(\vec{r})$  в рамках этого приближения приводит к появлению подуровней, положение которых зависит от суммарного орбитального момента  $\vec{L}$  и суммарного спинового момента  $\vec{S}$  всех ( $N$ ) электронов атома:

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \dots + \vec{L}_N = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i; \quad \vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots + \vec{S}_N = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i. \quad (45)$$

Эти суммарные моменты квантуются по общим правилам:

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)}; \quad |\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}, \quad (46)$$

где  $L$  и  $S$  – орбитальное и спиновое квантовые числа атома. Уровни энергии  $E_{LS}$ , соответствующие определенным значениям  $L$  и  $S$ , называются спектральными термами. Для обозначения термов используют заглавные буквы латинского алфавита:

$$\begin{array}{ccccccc} L & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ S & P & D & F & G & H & \end{array}$$

Подсчет квантовых чисел  $L$  и  $S$  в случае конфигурации, состоящей из неэквивалентных электронов, достаточно прост и основывается на общем квантово-механическом правиле сложения моментов. При сложении орбитальных моментов двух элементов квантовое число  $L$  может принимать одно из значений:

$$L = |l_1 - l_2|, \quad |l_1 - l_2| + 1, \dots, \quad l_1 + l_2, \quad (47)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  – орбитальные квантовые числа электронов. Аналогично и при сложении спинов:

$$S = |s_1 - s_2|, \quad |s_1 - s_2| + 1, \dots, \quad s_1 + s_2. \quad (48)$$

Сложение производится сначала для двух электронов, затем добавляется третий, затем четвертый и т. д.

Зависимость энергии от  $L$  имеет простое физическое объяснение. Разным значениям  $L$  соответствует различная ориентация орбитальных моментов электронов и различная форма их вероятностных «облаков». Поэтому в состояниях с разными  $L$  электроны в среднем находятся на разных расстояниях друг от друга, что и приводит к различию в энергии электростатического отталкивания. При этом нужно иметь в виду, что

энергия взаимодействия электронов с ядром и энергия взаимодействия электронов друг с другом имеют разные знаки. Поэтому электростатическое взаимодействие электронов приводит к сдвигу уровней энергии вверх (значение энергии по абсолютной величине при этом уменьшается).

Зависимость энергии от  $S$  не так наглядна. Она имеет чисто квантовое происхождение и обусловлена *обменным взаимодействием* – характерным для квантовой механики взаимным влиянием тождественных частиц. В данном термине слово «обменные» выбрано потому, что в силу неразличности две тождественные частицы находятся в обоих состояниях сразу, т. е. как бы обмениваются состояниями. Обменное взаимодействие между электронами непосредственно связано с принципом Паули, который ограничивает возможность двум электронам с параллельными спинами находиться в перекрывающихся допустимых областях пространства. Это означает, что между электронами, спины которых параллельны, возникает некое подобие дополнительного отталкивания, приводящее к увеличению среднего расстояния между ними. Именно поэтому электростатическое взаимодействие таких электронов в атоме оказывается ослабленным по сравнению с тем, каким оно было бы без учета их неразличности, и тем значительнее, чем больше квантовое число  $S$ . Обычно  $S$  оказывает более сильное по сравнению с  $L$  влияние на энергию атома.

Из детального расчета следует, что при максимально возможном количестве одинаково ориентированных спинов (т. е. при максимальном спиновом квантовом числе атома  $S$ ) пространственное перекрывание волновых функций электронов оказывается наименьшим в том случае, когда возможно большее количество электронов будет иметь одинаково ориентированные орбитальные моменты (что соответствует максимально-му орбитальному квантовому числу атома  $L$ ). Естественно, что при этом расстояния между электронами в атоме окажутся наибольшими, энергия их электростатического взаимодействия наименьшей, а уровень энергии атома – самым низким.

Приведенные соображения делают понятным эмпирически найденное *правило Хунда*, предназначеннное для нахождения спектрального терма основного состояния атома: *наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным для данной электронной конфигурации значением  $S$  и наибольшим (возможным при этом  $S$ ) значением  $L$ .*

## Спин-орбитальное взаимодействие и мультиплетное расщепление

Если, наконец, учесть и спин-орбитальное взаимодействие, то, как и в случае атома водорода, терм с энергией  $E_{LS}$  окажется расщепленным на ряд подуровней, соответствующих различным значениям полного момен-

та импульса атома  $\vec{J}$ . Данное расщепление обычно невелико по сравнению с электростатическим и носит название *тонкого* или *мультиплетного*.

Полный момент импульса атома является интегралом движения, и его значение определяется квантовым числом полного момента атома  $J$ :

$$|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}. \quad (49)$$

Проекция полного момента на произвольное направление (ось  $OZ$ ) выражается через магнитное квантовое число полного момента  $m_J$ :

$$J_z = \hbar m_J, \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J. \quad (50)$$

В соответствии с общим правилом сложения моментов, число  $J$  может принимать значения (при заданных  $L$  и  $S$ ):

$$J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S. \quad (51)$$

В случае  $L \geq S$  возможны  $2S+1$  различных значений  $J$ , т. е. за счет спин-орбитального взаимодействия терм расщепляется на  $2S+1$  различных близко расположенных подуровней энергии  $E_{LSJ}$ . Число  $2S+1$  называется *мультиплетностью* терма. В случае  $L > S$  число компонент в мультиплете равно  $2L+1$ , однако и в этом случае, по определению, мультиплетность терма равна  $2S+1$ . Если мультиплетность терма равна 1, терм называют синглетным, 2 – дублетным, 3 – триплетным, 4 – квартетным и т. д.

Условное полное обозначение компоненты терма атома имеет вид  $2S+1 L_J$ , где значение  $L$  шифруется одной из заглавных букв  $S, P, D, F$  и т. д., а справа внизу указывается значение числа  $J$ . Например, символы  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$  обозначают компоненты дублетного терма с  $L=1$ ,  $S=\frac{1}{2}$  и  $J=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ .

## Уровни энергии атома при нормальной связи

Расположение уровней энергии для двух электронных конфигураций –  $2p^2$  и  $2p\ 3s$ , – характерное для нормальной связи, приведено на рис. 2.

Если бы эффективное электростатическое поле атома, в котором движется каждый электрон, было чисто центральным, то каждой электронной конфигурации атома отвечал бы один единственный уровень энергии. Если учесть и нецентральную часть, обусловленную электростатическим взаимодействием между электронами, этот уровень расщепляется на ряд термов, характеризуемых разными значениями орбитального  $L$  и спинового  $S$  квантовых чисел атома. Расстояние между термами  $LS$  одной конфигурации, как правило, значительно меньше, чем между термами



Рис. 2

различных конфигураций. И наконец, вследствие спин-орбитального взаимодействия каждый терм, за исключением синглетных термов ( $S = 0$ ) и  $S$ -термов ( $L = 0$ ), приобретает тонкую (или мультиплетную) структуру. Расстояния между компонентами этой структуры, в свою очередь, заметно меньше, чем расстояние между соседними термами.

Анализ экспериментальных данных показывает, что область применения нормальной связи ( $LS$ -связи) ограничена в основном низкими уровнями энергии легких и средних атомов. В тяжелых атомах (т. е. атомах с большим  $Z$ ) реализуется другой предельный случай связи, когда магнитное спин-орбитальное взаимодействие для отдельного электрона значительно превышает электростатическое взаимодействие между электронами. Этот тип связи, который называют  $jj$ -связью, приводит к иной классификации термов многоэлектронных атомов. В тяжелых атомах вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия понятия орбитального и спинового моментов электрона в отдельности теряют смысла, а сохраняющейся величиной является полный момент электрона. Поэтому при  $jj$ -связи орбитальный и спиновый моменты  $\vec{L}_i$  и  $\vec{S}_i$  каждого электрона складываются в полный момент электрона  $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$ . После этого учет нецентральной части электростатического взаимодействия осуществляется путем сложения полных моментов отдельных электронов в полный момент атома:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{J}_i,$$

где  $N$  – общее число электронов.

Существенно, что за небольшим исключением реальные спектры атомов удается приближенно систематизировать по схемам  $LS$ - или  $jj$ -связи (или их комбинаций).

## Правила отбора для излучательных переходов

Атом излучает свет в тех случаях, когда при переходе из одного стационарного состояния в другое у него появляется электрический дипольный момент, осциллирующий с боровской частотой

$$v = \frac{E_n - E_m}{h}.$$

Это имеет место далеко не для всех пар стационарных состояний. Иначе говоря, излучательные переходы происходят лишь между некоторыми из них. Оказывается, излучательные переходы в одноэлектронном атоме возможны, если орбитальные квантовые числа начального и конечного состояний атома отличаются на единицу, т. е.

$$\Delta l = \pm 1, \quad (52)$$

а квантовые числа для полного момента этих состояний либо также отличаются на единицу, либо имеют одинаковые (но не равные нулю одновременно) значения:

$$\Delta j = \pm 1, 0. \quad (53)$$

Излучательные переходы при иных изменениях квантовых чисел  $l$  и  $j$  не осуществляются (*запрещены*). Главное квантовое число при этом может изменяться на любую величину либо совсем не изменяться. Соотношения (52) и (53) называются *правилами отбора* по орбитальному квантовому числу и квантовому числу полного момента соответственно.

Правило отбора по  $j$  является следствием закона сохранения момента импульса: начальный момент импульса излучающей системы  $\vec{J}$  должен совпадать с суммой

$$\vec{J} = \vec{J}' + \vec{J}_\phi, \quad (54)$$

где  $\vec{J}'$  – момент этой системы в конечном состоянии;  $\vec{J}_\phi$  – момент фотона. Если учесть, что спиновое квантовое число дипольного фотона (т. е. фотона, испускаемого при переходе с изменением электрического дипольного момента)  $j_\phi = 1$ , то квантово-механическое правило сложения моментов приводит к соотношению между квантовыми числами полного момента излучающего атома в начальном и конечном состояниях, которое совпадает с формулой (48):

$$j = j' - 1, 0, j' + 1. \quad (55)$$

Для объяснения правила отбора по орбитальному квантовому числу необходимо привлечь еще и квантово-механический *закон сохранения четности*, в соответствии с которым *четность состояния замкнутой системы не изменяется*. Состояние системы электронов, протонов и нейтронов называется четным и  $P = +1$ , если волновая функция системы не изме-

няется при изменении знаков координат всех частиц. В случае нечетных состояний волновая функция при такой операции умножается на минус единицу и  $P = -1$ .  $P$  носит название *пространственной четности*.

Закон сохранения четности, по существу, является проявлением зеркальной симметрии всех известных законов природы, вследствие чего любой процесс, происходящий в природе, может протекать и так, как он выглядит в зеркале.

Для испускания фотона атомом из закона сохранения четности следует, что четности  $P$  и  $P'$  начального и конечного состояний атома должны быть связаны с четностью фотона  $P_\phi$  соотношением

$$P = P' \cdot P_\phi. \quad (56)$$

Отсюда при четности фотона  $P_\phi = -1$  (что, как можно доказать, имеет место для электрических дипольных переходов) излучательные переходы в атомах возможны лишь между состояниями противоположной четности.

Четность состояния одноэлектронного атома однозначно связана с орбитальным квантовым числом

$$P = (-1)^l. \quad (57)$$

Отсюда с учетом сохранения момента импульса и следует правило отбора по орбитальному квантовому числу (52).

Приведенные правила отбора могут быть обобщены и на случай многоэлектронного атома. Для него электрические дипольные излучательные переходы разрешены при выполнении условий

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad J + J' \geq 1 \quad (58)$$

$$\text{четный терм} \leftrightarrow \text{нечетный терм}, \quad (59)$$

где  $J$  – квантовое число полного момента атома. Условие  $J + J' \geq 1$ , дополняющее правило отбора по квантовому числу полного момента, означает очевидный запрет на переходы  $J = 0 \rightarrow J' = 0$ .

Согласно (59) переходы возможны лишь между термами различной четности. Четность состояния многоэлектронного атома определяется через орбитальные квантовые числа всех его электронов:

$$P = (-1)^{l_1} (-1)^{l_2} \dots (-1)^{l_N}, \quad (60)$$

где  $N$  – число электронов. Таким образом, состояние атома четно, если арифметическая сумма орбитальных квантовых чисел всех его электронов  $\sum_{i=1}^N l_i$  равна четному числу и нечетно в противном случае.

Правила отбора (58) и (59) являются абсолютно строгими и не связаны с какими-либо приближениями. В том случае, когда спин-орбитальное взаимодействие мало (т. е. при нормальной связи) при электрическом

дипольном переходе спиновый момент не изменяется. Это приводит к правилу отбора по спиновому квантовому числу атома

$$\Delta S = 0. \quad (61)$$

Согласно (61) возможны переходы только между термами одной мультиплетности, а переходы с изменением  $S$  – *интеркомбинационные* переходы – в указанном приближении запрещены.

Правила отбора (58) и (61) по  $J$  и  $S$  приводят к действующему при нормальной связи правилу отбора по орбитальному квантовому числу атома  $L$

$$\Delta L = 0; \pm 1; L + L' \geq 1. \quad (62)$$

Отметим, что переходы с  $\Delta L = 0$  запрещены для атомов, у которых испускание света связано с переходами только одного электрона, например для атома водорода и щелочных элементов.

Если приведенные правила отбора не выполняются, то электрическое дипольное излучение невозможно. В этом случае может испускаться квадрупольное или магнитодипольное излучение, возникающее вследствие колебаний в процессе квантового перехода электрического квадрупольного или магнитного моментов атома. Вероятность таких переходов, однако, примерно в  $10^5$  раз меньше вероятности электрических дипольных переходов. Эти переходы принято называть *запрещенными*. Интенсивность спектральных линий, связанных с запрещенными переходами, очень мала.

## Лабораторная работа 8

### ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

**Цель работы:** наблюдение явления электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в слабых полях; исследование зависимости величины сигнала ЭПР от взаимной ориентации постоянного и высокочастотного магнитных полей; исследование зависимости резонансной частоты ЭПР от индукции постоянного магнитного поля; определение  $g$ -фактора электрона; измерение горизонтальной и вертикальной составляющих магнитного поля Земли.

#### 8.1. Физическая природа магнитного резонанса

В магнитном поле происходит расщепление вырожденных уровней энергии атомов на невырожденные подуровни вследствие того, что магнитные моменты атомов могут ориентироваться по отношению к магнит-

ному полю разными способами. Это приводит, во-первых, к магнитному расщеплению спектральных линий, соответствующих переходам между различными уровнями энергии и, во-вторых, к появлению вынужденных излучательных переходов между подуровнями данного уровня энергии.

Расщепление спектральных линий и уровней энергии в магнитном поле называют *явлением Зеемана*.

Вынужденные переходы между зеемановскими подуровнями данного уровня энергии называют *магнитным резонансом*. Эти переходы происходят под действием электромагнитного излучения боровской частоты  $\nu = (E_n - E_m)/h$ , т. е. при наличии резонанса. Частоты данных переходов лежат в радиочастотной области спектра и изучаются радиоспектроскопическими методами.

Впервые магнитный резонанс наблюдали в 1938 г. И. Раби и его сотрудники в молекулярных пучках. Сначала были обнаружены резонансные переходы, обусловленные ядерными магнитными моментами протона и дейтерона, а затем (в 1940 г.) резонансные переходы, обусловленные электронными магнитными моментами атомов.

Для наблюдения магнитного резонанса в молекулярных пучках необходимо применять очень сложную экспериментальную технику. Поэтому исследования этого явления стали широко развиваться лишь после открытия Е. Завойским (1944) *электронного парамагнитного резонанса* — поглощения микроволнового излучения веществом за счет переходов между зеемановскими подуровнями, связанными с электронными магнитными моментами частиц вещества (определяющими парамагнитные свойства вещества, откуда и название «парамагнитный резонанс»).

В 1945 г. американские исследователи (Э. Парсэлл и др.) открыли ядерный парамагнитный резонанс (ЯМР) — поглощение веществом электромагнитного излучения в области коротких радиоволн, обусловленное ядерными магнитными моментами.

Содержание п. 8.2 базируется на материале, рассмотренном в гл. 3 (с. 92–98). Проработайте его, прежде чем переходить к изложенному ниже.

## 8.2. Расщепление уровня энергии частицы с электронным магнитным моментом

Как известно, частица с магнитным моментом  $\vec{\mu}$  приобретает в магнитном поле  $\vec{B}$  дополнительную энергию  $E_{\text{mag}}$ , определяемую формулой

$$E_{\text{mag}} = -(\vec{\mu} \cdot \vec{B}).$$

Если ось  $OZ$  направлена по вектору  $\vec{B}$ , то выражение для  $E_{\text{маг}}$  упрощается:

$$E_{\text{маг}} = -\mu_z B. \quad (8.1)$$

Поскольку проекция магнитного момента квантуется, то и энергия  $E_{\text{маг}}$  приобретает ряд дискретных значений. Они добавляются к энергии  $E$ , которую имела частица при  $B = 0$ . Таким образом, происходит расщепление энергетического уровня  $E$  на ряд подуровней  $E + E_{\text{маг}}$ .

Пусть частица (атом или молекула) обладает лишь электронным магнитным моментом, проекция которого может принимать значения

$$\mu_{Jz} = -g\mu_B m_J,$$

где  $g$  – множитель Ланде ( $g$ -фактор);  $\mu_B$  – магнетон Бора, определяемый соотношением

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e},$$

где  $m_e$  – масса электрона. Тогда дополнительная энергия (8.1) окажется равной

$$E_{\text{маг}} = g\mu_z B m_J, \quad (8.2)$$

где магнитное квантовое число  $m_J$  принимает значения

$$m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J.$$

Следовательно, происходит расщепление энергетического уровня  $E$  на  $2J+1$  эквидистантных подуровней энергии. Пример такого расщепления приведен на рис. 8.1 для случая атома с квантовым числом полного момента  $J=3/2$ .

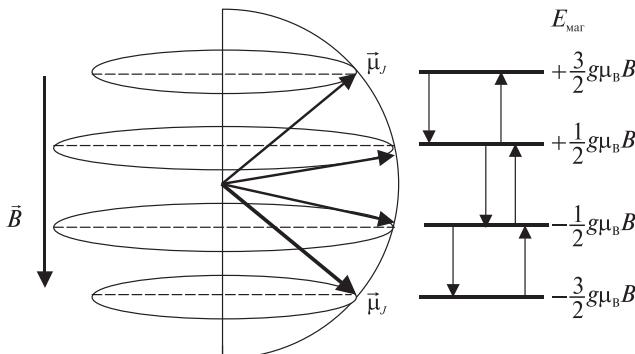


Рис. 8.1

Каждому подуровню энергии соответствует определенная ориентация магнитного момента  $\bar{J}_J$  по отношению к вектору магнитной индукции  $\bar{B}$ . При этом вектор  $\bar{J}_J$  совершает прецессию, описывая коническую поверхность, ось которой совпадает с направлением  $\bar{B}$ . Поскольку набор углов между векторами  $\bar{J}$  и  $\bar{B}$  составляет дискретный ряд из  $2J+1$  значений, то об этом говорят как о *пространственном квантовании*.

Спонтанные излучательные переходы между магнитными подуровнями энергии маловероятны из-за ограничений, связанных с законом сохранения четности. Однако могут происходить вынужденные переходы между соседними подуровнями под действием внешнего электромагнитного поля, если частота этого поля удовлетворяет правилу частот Бора  $\hbar\omega = g\mu_B B |\Delta m_J|$ .

Для соседних подуровней  $|\Delta m_J| = 1$  условие вынужденного перехода приобретает вид

$$\omega_{\text{ЭПР}} = g \frac{\mu_B}{\hbar} B. \quad (8.3)$$

Соотношение (8.3) определяет циклическую частоту ЭПР. При этом следует иметь в виду, что с равной вероятностью реализуются обе разновидности вынужденных переходов, соответствующие как испусканию, так и поглощению фотона. Излучательные переходы между более далекими уровнями не происходят: они запрещены правилом отбора по магнитному квантовому числу.

Частота ЭПР, выражаясь в герцах, может быть легко получена из формулы (8.3):

$$v_{\text{ЭПР}} = g \frac{\mu_B}{h} B. \quad (8.4)$$

Не трудно убедиться, что при типичном значении магнитной индукции  $B = 0,1$  Тл частота ЭПР имеет порядок  $10^4$  МГц, что соответствует длине волны  $\lambda = 3$  см. В этом диапазоне работает большинство ЭПР-спектрометров. При магнитной индукции около  $1$  Гс ( $10^{-4}$  Тл) частота ЭПР имеет порядок  $10$  МГц. Именно этот случай исследуется в данной лабораторной работе.

### 8.3. Классическая модель гироскопа применительно к электронному парамагнитному резонансу

Для более детального описания магнитного резонанса можно воспользоваться классической моделью гироскопа. В постоянном магнитном поле момент импульса частицы, обладающей магнитным моментом, испытывает прецессию, подобную той, которую совершает волчок под действием силы тяжести.

Эта прецессия возникает в результате появления «опрокидывающего» момента силы

$$|\vec{N}| = \mu_J B \sin \theta \quad (8.5)$$

и состоит в том, что вектор магнитного момента  $\vec{\mu}_J$ , а также связанный с ним вектор момента импульса  $\vec{J}$  описывают коническую поверхность, ось которой направлена вдоль вектора магнитной индукции  $\vec{B}$ , причем угол  $\theta$  между осью и вектором  $\vec{J}$  остается неизменным (см. рис. 8.2). Угловая скорость  $\omega_{\text{пр}}$  этого движения и является циклической частотой прецессии.

Частоту прецессии легко найти. За малый промежуток времени  $\Delta t$  вектор момента импульса  $\vec{J}$  повернется на угол  $\omega_{\text{пр}} \cdot \Delta t$ , а его изменение окажется равным  $|\Delta \vec{J}| = (J \sin \theta) \omega_{\text{пр}} \cdot \Delta t$  (рис. 8.2). Отсюда для скорости изменения момента импульса получаем

$$\frac{|\Delta \vec{J}|}{\Delta t} = \omega_{\text{пр}} J \sin \theta,$$

что в соответствии с законами динамики для вращательного движения должно равняться моменту силы (8.5). Следовательно, циклическая частота прецессии (с учетом формул (32), (17)) равна

$$\omega_{\text{пр}} = \frac{\mu_J}{J} B = g \frac{\mu_B}{\hbar} B. \quad (8.6)$$

Подвернем теперь прецессирующий магнитный момент действию слабого циркулярно поляризованного переменного электромагнитного поля, магнитный вектор которого  $\vec{B}_v$  вращается в плоскости, перпендикулярной оси прецессии (рис. 8.3). Такое переменное поле  $\vec{B}_v$  способно изменить ориентацию магнитного момента лишь в том случае, если частота поля (а следовательно, и частота вращения вектора  $\vec{B}_v$ ) совпадает

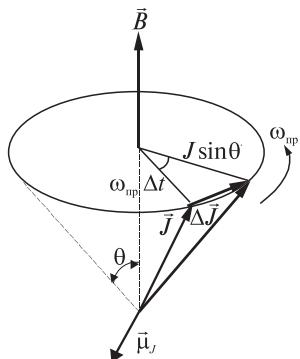


Рис. 8.2

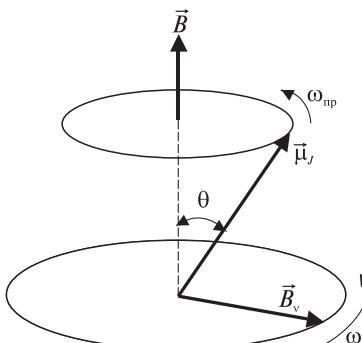


Рис. 8.3

с частотой прецессии  $\omega_{\text{пр}}$ . Это напоминает хорошо известное явление резонанса, происходящее при совпадении частоты вынуждающей силы с собственной частотой колебательной системы. В данном случае собственной частотой является частота прецессии, а вынуждающую силу создает магнитная компонента переменного электромагнитного поля.

Отсюда следует, что термин «магнитный резонанс» физически вполне оправдан, а резонансная частота  $\omega_{\text{ЭПР}}$  определяется очевидным соотношением, которое совпадает с выражением (8.3), полученным с помощью правила частот Бора:

$$\omega_{\text{ЭПР}} = \omega_{\text{пр}} = g \frac{\mu_B}{\hbar} B. \quad (8.7)$$

Если же частота прецессии и частота переменного поля различны (или направления вращения противоположны даже при совпадении частот), то взаимная ориентация векторов  $\Pi_J$  и  $\vec{B}_v$  будет непрерывно изменяться, а результирующее воздействие поля  $\vec{B}_v$  на магнитный момент будет отсутствовать.

На практике вместо циркулярно поляризованного переменного магнитного поля применяют линейно поляризованное. Как известно, его можно представить в виде суммы двух магнитных полей, вращающихся в противоположных направлениях. Соответствующее резонансное воздействие на магнитные моменты осуществит та из двух составляющих, которая вращается в направлении их прецессии.

#### 8.4. Физические принципы регистрации парамагнитного резонанса

Регистрация парамагнитного резонанса (электронного или ядерного) основывается на том, что поглощение электромагнитного излучения исследуемым веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, резко возрастает при совпадении частоты этого излучения с резонансной частотой, определяемой соотношением (8.4). Чтобы понять физическую причину поглощения излучения, следует обратиться к квантовой модели парамагнитного резонанса.

Рассмотрим процессы, которые происходят в веществе, находящемся в постоянном магнитном поле, при включении переменного электромагнитного поля (поля излучения) частотой  $v$ . Пусть вектор магнитной индукции поля излучения  $B_v$  перпендикулярен вектору магнитной индукции  $\vec{B}$  постоянного поля и резонансное условие (8.4) выполнено. Тогда под действием переменного электромагнитного поля будут происходить квантовые переходы частиц вещества (атомов при ЭПР, ядер при ЯМР), обладающих магнитным моментом, с одного подуровня на другой. При переходе с нижнего подуровня на верхний происходит поглощение кванта

энергии электромагнитного поля  $h\nu$  (фотона), а при обратном переходе — испускание фотона такой же энергии.

Пусть число частиц, находящихся на нижнем уровне (т. е. частиц, обладающих энергией  $E_1$ ), равно  $N_1$ , а число частиц на верхнем (т. е. имеющих энергию  $E_2 > E_1$ ) равно  $N_2$ . Тогда за единицу времени будет совершаться  $B_{12}\rho_v N_1$  переходов вверх и  $B_{21}\rho_v N_2$  переходов вниз, где  $\rho_v$  — спектральная плотность энергии электромагнитного излучения,  $B_{12}$  и  $B_{21}$  — вероятности излучательных переходов ( $B_{12}$  — поглощения,  $B_{21}$  — вынужденного испускания). Величины  $B_{ik}$  называются коэффициентами Эйнштейна; для невырожденных уровней  $B_{12} = B_{21}$ . Поскольку подуровни, возникающие при расщеплении уровней в магнитном поле, являются невырожденными, вероятности излучательных переходов вверх и вниз в точности равны друг другу. Если при этом заселенность нижнего подуровня  $N_1$  больше заселенности верхнего  $N_2$ , то за одно и то же время произойдет больше переходов с поглощением, чем с испусканием, и результирующим эффектом будет поглощение энергии электромагнитного излучения резонансной частоты исследуемым веществом.

Именно такая ситуация реализуется при термодинамическом равновесии. В этом случае согласно распределению Больцмана отношение заселенности  $N_1$  нижнего подуровня  $E_1$  к заселенности  $N_2$  верхнего подуровня  $E_2$  больше единицы:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{g\mu_B B}{kT}\right) \approx 1 + \frac{g\mu_B B}{kT} > 1, \quad (8.8)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура по шкале Кельвина. Отметим, что в типичных условиях наблюдения ЭПР различие в заселенности невелико. Так, при магнитной индукции  $B = 0,22$  Тл и комнатной температуре  $T = 300$  К отношение заселеностей  $N_1/N_2 = 1,001$ , т. е. отличается от единицы лишь на одну тысячную.

Превышение числа излучательных переходов вверх над числом переходов вниз приводит к некоторому уменьшению разности заселенностей  $N_1$  и  $N_2$ . Выравниванию этих заселенностей, однако, препятствует тепловое движение частиц вещества. Оно порождает безызлучательные переходы, стремящиеся восстановить термодинамическое равновесие, и следовательно, большинство распределение. Характерное время восстановления равновесия  $T_1$  называется *временем спин-решеточной релаксации*. Значения  $T_1$  лежат в пределах от 0,1 мс для растворов парамагнитных солей до нескольких часов для очень чистых диамагнитных кристаллов. Чем меньше  $T_1$ , тем быстрее устанавливается тепловое равновесие и тем большая энергия (при прочих равных условиях) отбирается образцом от источника высокочастотного излучения.

Время спин-решеточной релаксации играет важную роль при проведении эксперимента. При обычной постановке опыта резонансное поглощение наблюдается в установке, в которой либо частота переменного поля  $v$ , либо величина постоянного поля  $B$  периодически изменяется, совершая колебания около резонансных значений. При прохождении резонанса происходит увеличение отбора энергии от высокочастотного генератора. Достаточно интенсивный сигнал ЭПР будет наблюдаваться только при условии, что время между двумя последовательными прохождениями через резонанс существенно больше времени релаксации  $T_1$ , так как лишь в этом случае больцмановская разность заселенностей подуровней будет успевать восстанавливаться.

Если увеличить мощность высокочастотного излучения, то в конце концов наступает такое состояние, когда процессы релаксации не смогут перекрыть поток входящей энергии. При этом заселенности  $N_1$  и  $N_2$  окажутся почти одинаковыми, и величина сигнала магнитного резонанса существенно уменьшится.

Понятно, что конечным результатом описанных процессов является переход поглощенной энергии излучения в тепло — нагревание исследуемого образца.

Если же каким-либо искусственным способом создать инверсию заселенностей, т. е. добиться соотношения  $N_2 > N_1$ , то вещество будет не поглощать, а усиливать электромагнитное излучение резонансной частоты. На этом принципе действуют квантовые усилители.

Электронный парамагнитный резонанс наблюдается в веществах, атомы которых имеют ненулевой магнитный момент. Такие вещества являются парамагнетиками. Атомы этих веществ должны иметь незамкнутые электронные оболочки, поскольку в полностью заполненных оболочках и спиновый, и орбитальный моменты электронов взаимно компенсируют друг друга. Наиболее известными парамагнитными ионами являются ионы группы железа:  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ... — с незаполненной внешней электронной оболочкой и ионы редкоземельных элементов, парамагнетизм которых обусловлен незаполненной внутренней электронной оболочкой.

ЭПР хорошо наблюдается на *свободных радикалах* — молекулах с незаполненной химической связью. В таких молекулах, по крайней мере, один электрон не спарен. Именно неспаренные электроны свободных радикалов приводят к их повышенной химической активности. Поскольку радикалы, как правило, образуются в ходе химических реакций, метод ЭПР успешно применяется для исследования их кинетики.

Для калибровок ЭПР-спектрометров часто используют стабильный свободный радикал дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с одним неспаренным электроном в молекуле. Из-за отсутствия у этого электрона орбитального момента его магнитные свойства практически не отличаются от магнитных свойств свободного электрона.

## 8.5. Применение ЭПР

Электронный парамагнитный резонанс стал одним из самых мощных методов физического исследования. Область применения ЭПР очень широка. В ионных кристаллах он позволяет определить структуру энергетических уровней магнитных центров, тонкие детали строения кристаллической решетки и параметры, характеризующие кинетику намагничивания. Для физики ядра парамагнитный резонанс ценен как метод определения ядерных моментов и как один из наиболее эффективных способов поляризации ядер.

Особенно плодотворен метод парамагнитного резонанса в химии. Он впервые позволил детектировать свободные радикалы в количествах до  $10^{-13}$  моля. Успешно применяется парамагнитный резонанс также в исследованиях биологических объектов.

## 8.6. Спектрометр электронного парамагнитного резонанса

Спектрометр ЭПР, используемый в данной лабораторной работе, предназначен для исследования электронного парамагнитного резонанса в слабых магнитных полях от 4 до 7 Гс, что соответствует резонансным частотам порядка 10 МГц. В этом случае исследуемое вещество помещается не в резонатор, как в спектрометрах СВЧ-диапазона, а в катушку индуктивности, составляющую часть контура электронного автогенератора или индуктивно связанную с ним.

Структурная схема ЭПР-спектрометра представлена на рис. 8.4.

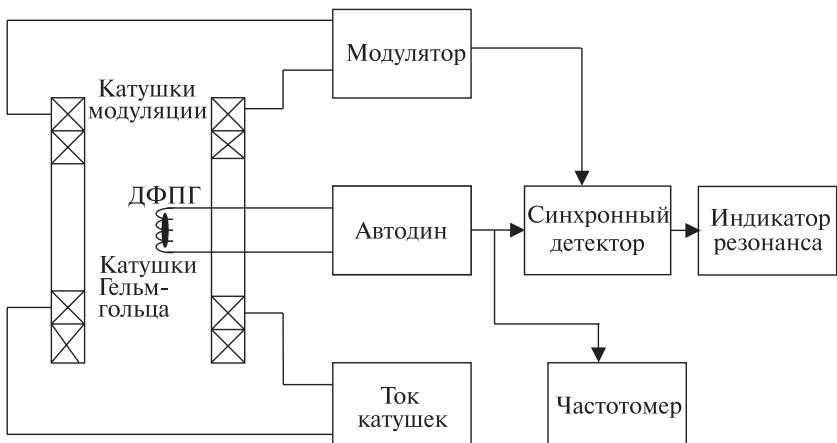


Рис. 8.4

В этом спектрометре однородное постоянное магнитное поле создается с помощью катушек Гельмгольца, которые представляют собой два коаксиальных кольца одного радиуса с одинаковым числом витков, причем расстояние между центрами колец в точности равно их радиусу. Величина магнитной индукции  $B_{\text{Гел}}$  между кольцами может быть рассчитана по формуле

$$B_{\text{Гел}} = 0,8992 \frac{N}{r} i, \quad (8.9)$$

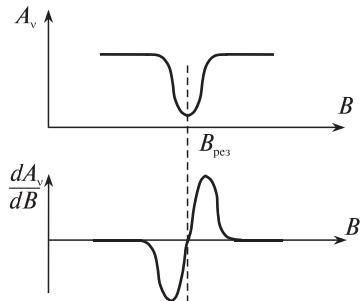
где  $B_{\text{Гел}}$  выражается в гауссах;  $i$  — ток колец в амперах;  $N$  — количество витков в кольце;  $r$  — средний радиус кольца в сантиметрах. В нашем спектрометре  $N = 300$ ,  $r = 4,27$  см.

Между кольцами Гельмгольца находится небольшая катушка индуктивности, включенная в колебательный контур генератора (автодина), частоту которого можно перестраивать в диапазоне от 11 000 до 20 000 кГц.

Внутрь этой катушки и помещено исследуемое вещество, в данном случае образец, содержащий дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Для получения максимального сигнала ЭПР ось катушки индуктивности должна быть ориентирована перпендикулярно оси колец Гельмгольца.

В спектрометре применяется модуляционный метод регистрации сигнала. Суть его состоит в том, что на постоянное магнитное поле  $B$  накладывается изменяющееся со звуковой частотой 250 Гц поле модуляции. Поле модуляции создается катушками модуляции, которые располагаются на том же каркасе, что и катушки Гельмгольца. Катушки модуляции питаются от модулятора, состоящего из генератора модуляции и усилителя мощности. В результате магнитная индукция в исследуемом веществе испытывает небольшие периодические изменения или, как говорят, «качается» возле значения  $B$ . Величину  $B$  можно регулировать путем изменения тока катушек Гельмгольца.

Далее синхронный детектор, опорное напряжение которого формируется из напряжения модуляции, выделяет изменения амплитуды высокочастотного напряжения автодина, происходящие в ходе «качаний» постоянного магнитного поля. Эти изменения вызываются тем, что по мере приближения магнитной индукции постоянного поля к резонансному значению возрастает поглощение высокочастотного поля веществом и соответственно убывает амплитуда напряжения автодина  $A_v$  (рис. 8.5). В конечном счете, на выходе синхронного детектора появляется сигнал  $I$ , пропорциональный первой производной по магнитной индукции  $B$  от амплитуды высокочастотного напряжения  $\frac{dA_v}{dB}$  (см. рис. 8.5). Этот сигнал  $I$  и показывает стрелочный индикатор резонанса «Настройка». Чем сильнее высокочастотное поле поглощается веществом, тем большим оказывается  $I_{\max}$ .



*Рис. 8.5*

*Критерием настройки на резонанс* является резкий выход на нуль стрелки индикатора резонанса при ручном изменении тока катушек. В этом нулевом положении индикатора даже незначительный поворот ручки «Ток катушек» в любом направлении повлечет за собой заметное отклонение стрелки. Эксперимент по наблюдению явления магнитного резонанса можно проводить двумя способами: путем изменения либо тока катушек Гельмгольца, либо частоты автодина. Обычно в ходе опытов частоту автодина устанавливают постоянной, а изменяют ток катушек Гельмгольца. Для устранения влияния фонового магнитного поля Земли в спектрометре предусмотрена возможность изменять направление тока в катушках.

Конструктивно спектрометр состоит из двух частей: магнитной системы с датчиком автодина и блока управления и индикации.

Магнитную систему образуют катушки Гельмгольца и катушки модуляции. Датчиком автодина служит катушка индуктивности с расположенным внутри образцом ДФПГ. Датчик можно поворачивать так, чтобы ориентация его оси изменялась от перпендикулярной до параллельной по отношению к катушкам Гельмгольца, а следовательно, и к вектору магнитной индукции  $\vec{B}$ . Отсчет  $180^\circ$  на лимбе датчика соответствует перпендикулярной ориентации, а  $90^\circ$  — параллельной. Магнитная система с датчиком автодина размещается на специальном кронштейне, причем конструкция кронштейна предусматривает два независимых поворота всей системы вокруг горизонтальной и вертикальной осей и измерение углов поворота с помощью градусных лимбов.

Блок управления и индикации содержит систему питания и измерения тока катушек Гельмгольца, модулятор, автодин, синхронный детектор, индикатор резонанса и частотомер. Для дополнительной индикации резонанса предусмотрено также подключение осциллографа. Частоту автодина можно устанавливать в пределах от 11 до 20 МГц. Ток катушек Гельмгольца регулируется от 20 до 195 мА.

## 8.7. Порядок работы на спектрометре. Измерения

Прежде всего необходимо научиться настраивать спектрометр на резонанс и находить резонансное значение магнитной индукции. Для этого включают питание с помощью сетевого выключателя на задней стенке блока управления и устанавливают угол поворота датчика автодина на  $180^\circ$ , а частоту автодина 15 000 кГц. Ручкой регулировки тока катушек добиваются резкого выхода на нуль стрелки индикатора «Настройка». Далее с помощью тумблера на передней панели изменяют направление тока катушек и снова добиваются настройки на резонанс. Этим двум настройкам будут соответствовать два значения тока  $i_{\rightarrow}$  и  $i_{\leftarrow}$ , которым отвечают значения магнитной индукции  $B_{\rightarrow}^{\text{Гел}}$  и  $B_{\leftarrow}^{\text{Гел}}$ . Возможное влияние направления тока на настройку резонанса связано с тем, что кроме поля, создаваемого катушками Гельмгольца, на вещество действует также магнитное поле Земли, точнее его составляющая  $B_{\text{осв}}^{\text{Зем}}$ , которая направлена вдоль оси катушек. Очевидно, что резонансное значение магнитной индукции  $B$  можно выразить двумя способами:

$$B = B_{\rightarrow}^{\text{Гел}} + B_{\text{осв}}^{\text{Зем}} = B_{\leftarrow}^{\text{Гел}} - B_{\text{осв}}^{\text{Зем}}. \quad (8.10)$$

Отсюда с учетом формулы (8.9) получаются соотношения для нахождения  $B$  и  $B_{\text{осв}}^{\text{Зем}}$  по результатам измерений токов  $i_{\rightarrow}$  и  $i_{\leftarrow}$ :

$$B = \frac{1}{2} (B_{\leftarrow}^{\text{Гел}} + B_{\rightarrow}^{\text{Гел}}) = \frac{i_{\leftarrow} + i_{\rightarrow}}{2} 0,8992 \frac{N}{r}; \quad (8.11)$$

$$B_{\text{осв}}^{\text{Зем}} = \frac{1}{2} (B_{\leftarrow}^{\text{Гел}} - B_{\rightarrow}^{\text{Гел}}) = \frac{i_{\leftarrow} - i_{\rightarrow}}{2} 0,8992 \frac{N}{r}. \quad (8.12)$$

В этих формулах магнитная индукция выражается в гауссах, сила тока в амперах, радиус катушек в сантиметрах.

Очевидно, что на работу спектрометра могут влиять еще и нерегулярные магнитные поля, создаваемые находящимися поблизости железными предметами. Поэтому магнитную систему спектрометра следует располагать как можно дальше от таких предметов.

**Упражнение 1.** Исследование зависимости величины сигнала поглощения ЭПР от взаимной ориентации постоянного и высокочастотного магнитных полей.

При частоте автодина 20 000 кГц и угле поворота датчика  $\phi = 180^\circ$  настройте спектрометр на резонанс. Изменяйте ток катушек до получения максимального отклонения стрелки индикатора настройки  $I_{\max}$ . Поворачивайте датчик автодина через  $10^\circ$  в сторону меньших углов вплоть до  $90^\circ$  и находите в каждом положении  $I_{\max}$ . Результаты оформите в виде таблицы и постройте график зависимости  $I_{\max} = f(\phi)$ , откладывая по оси абсцисс  $\phi$  в градусах, а по оси ординат  $I_{\max}$  в мА. Сделайте вывод о влиянии взаим-

янии взаимной ориентации постоянного и высокочастотного магнитных полей на величину поглощения высокочастотного поля при ЭПР.

**Упражнение 2. Исследование зависимости резонансной частоты ЭПР от индукции постоянного магнитного поля.**

Экспериментальная часть этого упражнения состоит в том, что на фиксированных частотах находят резонансные значения тока катушек Гельмгольца при противоположных его направлениях  $i_{\rightarrow}$  и  $i_{\leftarrow}$ .

Измерения выполните для 10 значений частоты через 1000 кГц от 11 000 кГц до 20 000 кГц при угле поворота датчика 180°. Резонансные значения магнитной индукции  $B$  в гауссах вычислите по формуле (8.11). Результаты измерений и их последующей обработки запишите в форме таблицы следующего образца:

$v$ , кГц	11 000	12 000	.....	20 000
$i_{\rightarrow}$ , мА				
$i_{\leftarrow}$ , мА				
$B$ , Гс				
$B$ , $10^{-3}$ Тл				

Постройте график зависимости  $v = f(B)$ , откладывая по оси  $X$  индукцию магнитного поля  $B$  в теслах, а по оси  $Y$  – частоту  $v$  в килогерцах. Если окажется, что экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямую, можно продолжить дальнейшую обработку полученных данных. В случае грубых отклонений некоторых точек от прямой произведите повторные измерения.

По методу наименьших квадратов найдите наилучшее значение коэффициента  $k$  линейной зависимости

$$v = kB.$$

Найдите среднеквадратичную ошибку  $\Delta k$ .

Используя наилучшее значение  $k$ , с учетом условия магнитного резонанса (8.4) вычислите наилучшее значение  $g$ -фактора электрона  $g_e$  и его среднеквадратичную ошибку  $\Delta g_e$ . Предварительно надо вычислить отношение  $\mu_B/h$ , основываясь на значениях фундаментальных констант.

Найдите среднее значение  $g_{e\text{ср}}$  из наклона графика, сравните его с наилучшим значением  $g_e$ , найденным по методу наименьших квадратов, и сделайте окончательный вывод о величине  $g$ -фактора электрона.

Используя  $g_e$ , найдите абсолютную величину проекции магнитного момента электрона  $|\mu_{sz}|$ , выразив ее в магнетонах Бора  $\mu_B$ , а также в единицах Дж/Гл.

### **Упражнение 3. Измерение индукции магнитного поля Земли.**

Непосредственное наблюдение сигнала ЭПР в магнитном поле Земли невозможно из-за малой величины сигнала, пропорциональной квадрату магнитной индукции  $B$ . Поэтому в данной работе используется метод добавочного поля, создаваемого катушками Гельмгольца.

Измерения рекомендуется проводить при частоте автодина 20 000 кГц и угле поворота датчика  $180^\circ$ .

Сначала измерьте вертикальную составляющую магнитной индукции поля Земли  $B_{\text{верт}}^{\text{Зем}}$ . Для этого установите ось катушек Гельмгольца в вертикальное положение и настройтесь на резонанс при двух направлениях тока катушек. По формуле (8.12) вычислите  $B_{\text{верт}}^{\text{Зем}}$ . Чтобы подобным образом измерить горизонтальную составляющую  $B_{\text{гор}}^{\text{Зем}}$  земного магнетизма, установите ось катушек в горизонтальном положении в плоскости магнитного меридиана. Плоскость магнитного меридиана можно определить с помощью компаса.

Найденные значения составляющих  $B_{\text{верт}}^{\text{Зем}}$  и  $B_{\text{гор}}^{\text{Зем}}$  используйте для вычисления модуля вектора индукции магнитного поля Земли  $B^{\text{Зем}}$ .

## **8.8. Задания**

1. Подготовьте спектрометр к работе и освойте процедуру нахождения резонансных значений тока катушек Гельмгольца.
2. Выполните экспериментальное исследование зависимости величины сигнала поглощения ЭПР от взаимной ориентации постоянного и высокочастотного магнитных полей. Постройте график зависимости величины сигнала поглощения от угла поворота датчика и проанализируйте его ход.
3. Выполните исследование зависимости резонансной частоты ЭПР от индукции постоянного магнитного поля. Постройте график зависимости  $v=f(B)$  и сделайте выводы из него.
4. Найдите  $g$ -фактор электрона.
5. Найдите модуль проекции магнитного момента электрона в магнетонах Бора и единицах СИ.
6. Выполните измерения вертикальной и горизонтальной составляющих индукции магнитного поля Земли. Найдите модуль индукции магнитного поля Земли.
7. Сделайте общие выводы по работе.

## **8.9. Контрольные вопросы**

1. Какова связь между явлением Зеемана и магнитным резонансом?
2. К каким спектральным областям относятся излучения, связанные с эффектом Зеемана и магнитным резонансом?

3. Какие экспериментальные методы используют для наблюдения явления магнитного резонанса?
4. Что означают термины ЭПР и ЯМР?
5. Как вводится понятие магнитного момента?
6. Какова дополнительная энергия, приобретаемая объектом с магнитным моментом во внешнем магнитном поле, и каков действующий на него момент силы?
7. Что такое гиromагнитное отношение? Чему оно равно при орбитальном движении?
8. Каковы правила квантования механического и магнитного орбитальных моментов?
9. Что является единицами квантования момента импульса и магнитного моментов?
10. Поясните понятие спина элементарной частицы.
11. Чему равно гиromагнитное отношение для спина электрона? Чему равен  $g$ -фактор электрона? Каков его смысл?
12. Какие значения принимают проекция и модуль: а) спинового магнитного момента электрона, протона и нейтрона; б) полного магнитного момента атомного ядра.
13. Какие значения принимают полные механический и магнитный моменты атома? Чему равен множитель Ланде?
14. Объясните причину расщепления уровней энергии в магнитном поле.
15. В чем состоит пространственное квантование?
16. Какие квантовые переходы происходят при магнитном резонансе?
17. Выведите выражение для частоты магнитного резонанса. Каковы диапазоны частот ЭПР и ЯМР?
18. Поясните модель гироскопа для магнитного резонанса.
19. Выберите формулу для частоты прецессии в модели гироскопа.
20. Объясните происхождение термина «магнитный резонанс» с позиций гироскопической модели.
21. Какие добавочные условия, кроме совпадения частот, должны выполняться для осуществления магнитного резонанса?
22. Как соотносятся вероятности двух разновидностей квантовых переходов между магнитными подуровнями энергии?
23. На каком физическом процессе основывается регистрация ЭПР и ЯМР?
24. Объясните причину поглощения излучения при ЭПР.
25. В чем состоит спин-решеточная релаксация и какова ее роль в регистрации ЭПР?
26. Устройство и принцип действия установки по наблюдению ЭПР в слабых полях.

27. В какой части ЭПР-установки помещают исследуемое вещество?
28. Как устроены и для чего служат катушки Гельмгольца?
29. Поясните модуляционный метод регистрации сигнала ЭПР.

## **Лабораторная работа 9**

### **ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС**

**Цель работы:** наблюдение явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР); исследование влияния индукции постоянного магнитного поля и напряженности высокочастотных колебаний на сигнала ЯМР; проверка зависимости резонансной частоты ЯМР от индукции магнитного поля определение  $g$ -фактора протона.

#### **9.1. Расщепление уровней энергии частиц, обладающих ядерным магнитным моментом**

Изучение основ ЯМР требует знакомства с материалом, рассмотренным в гл. 3 (с. 92–98). Прочитайте его внимательно, прежде чем переходить к изложенному ниже.

Как отмечалось в п. 8.1, магнитный резонанс обусловлен вынужденными излучательными переходами между соседними подуровнями энергии, на которые под действием внешнего магнитного поля расщепляется одиночный энергетический уровень частицы, обладающей магнитным моментом.

Пусть частица (атом или молекула) обладает лишь ядерным магнитным моментом  $I$ . Тогда, по аналогии с формулой (8.2), ее дополнительная энергия в магнитном поле с индукцией  $B$  окажется равной

$$E_{\text{маг}} = -g_I \mu_N B m_I, \quad (9.1)$$

где  $g_I$  – ядерный  $g$ -фактор;  $\mu_N$  ядерный магнетон, определяемый выражением

$$\mu_N = \frac{e \hbar}{2m_p},$$

( $m_p$  – масса протона), а магнитное квантовое число  $m_I$  принимает значения

$$m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I, \quad (9.2)$$

где  $I$  – спиновое квантовое число ядра. Для данного ядра число  $I$  принимает одно конкретное значение из набора  $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ .

Таким образом, в магнитном поле происходит расщепление энергетического уровня  $E$  на  $2I + 1$  эквидистантных подуровней энергии. При

этом вектор  $\vec{\mu}_I$  совершает прецессию, описывая коническую поверхность, ось которой совпадает с направлением  $\vec{B}$ . Поскольку набор углов между векторами  $\vec{\mu}$  и  $\vec{B}$  составляет дискретный ряд из  $2I+1$  значений, то об этом говорят как о *пространственном квантовании*.

## 9.2. Квантовые переходы при ядерном магнитном резонансе

Спонтанные излучательные переходы между магнитными подуровнями энергии маловероятны из-за ограничений связанных с законом сохранения четности. Однако могут происходить *вынужденные переходы* между соседними подуровнями под действием внешнего электромагнитного поля, если частота этого поля удовлетворяет правилу частот Бора

$$\hbar\omega = g_I \mu_N B |\Delta m_I|.$$

Поскольку для соседних подуровней  $|\Delta m_I|=1$  условие вынужденного перехода приобретает вид

$$\omega_{\text{ЯМР}} = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} B. \quad (9.3)$$

Выражение (9.3) определяет циклическую частоту ядерного магнитного резонанса. При этом с равной вероятностью реализуются обе разновидности вынужденных переходов, соответствующие как испусканию, так и поглощению фотона.

Частота ЯМР, выраженная в герцах, может быть легко получена из формулы (9.3):

$$v_{\text{ЯМР}} = g_I \frac{\mu_N}{h} B. \quad (9.4)$$

Ядерный  $g$ -фактор  $g_I$  обычно равен нескольким единицам. Не трудно убедиться, что при типичном значении магнитной индукции  $B = 0,1$  Тл частота ЯМР составляет несколько мегагерц, что соответствует длинам волн  $\lambda = 10 \div 100$  м.

Для более детального описания ядерного магнитного резонанса можно воспользоваться классической моделью гирокопа подобно тому, как это сделано в п. 8.3.

## 9.3. Физические принципы регистрации ЯМР

Регистрация ЯМР основывается на том, что при приближении частоты высокочастотного поля к ее резонансному значению (9.4) наблюдается резкое (хотя и небольшое по величине) возрастание поглощения энергии этого поля веществом. Как и в случае ЭПР, причиной поглощения является

ется преобладание вынужденных излучательных переходов с нижнего магнитного подуровня энергии на верхний над переходами в обратном направлении, обусловленное различием заселенностей этих подуровней.

При термодинамическом равновесии отношение заселенностей равно

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{g_I \mu_N B}{kT}\right) \approx 1 + \frac{g_I \mu_N B}{kT}, \quad (9.5)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура по шкале Кельвина. В типичных условиях наблюдения ЯМР отношение под знаком экспоненты много меньше единицы, вследствие чего разница в заселенностях еще меньше, чем для ЭПР. Так, для ядер водорода – протонов – при магнитной индукции  $B = 0,4$  Тл и при комнатной температуре  $T = 300$  К отношение заселенностей соседних подуровней отличается от 1 лишь на одну миллионную долю, т. е.  $N_1 / N_2 = 1,000001$ . По этой причине поглощение энергии высокочастотного поля веществом чрезвычайно мало, и обнаружить его непросто. Однако современные методы радиоэлектроники позволяют успешно решить эту задачу.

Необходимые сведения о физических процессах, происходящих при наблюдении магнитного резонанса (как ЭПР, так и ЯМР), приведены в п. 8.4. Обратитесь к этому материалу и лишь после этого переходите к п. 9.4.

#### 9.4. Применение ядерного магнитного резонанса

Одна единственная резонансная частота ЯМР (или, как говорят, одиночная линия в спектре ЯМР) получается только в тех случаях, когда ядра занимают химически эквивалентные положения (например, ядра водорода – протоны – в молекулах воды, бензола и т. п.). Соединения более сложного строения дают спектры ЯМР из нескольких, часто из большого количества линий. Причиной является неодинаковое влияние магнитных полей, создаваемых электронами вещества, на магнитные моменты занимающих неэквивалентные положения ядер. Получающийся в результате этого спектр ЯМР дает ценную информацию о строении сложных молекул, о механизмах и кинетике химических реакций, о структуре жидкостей и твердых тел.

Не менее важны и другие применения ядерного магнитного резонанса: для измерения магнитных моментов ядер, для прецизионного измерения и стабилизации магнитного поля. Общеизвестна революционная роль ЯМР-томографии в медицинской диагностике.

## 9.5 Установка ядерного магнитного резонанса

Принципы устройства и действия экспериментальной установки по наблюдению ЯМР состоят в следующем.

Между полюсами электромагнита (рис. 9.1), создающего достаточно однородное магнитное поле индукции  $\bar{B}$ , размещается небольшая катушка 2, включенная в колебательный контур высокочастотного генератора, частоту  $v$  которого можно изменять в диапазоне от 1 до 8 МГц. Катушка ориентирована так, что ее ось, а следовательно, и магнитная компонента  $\bar{B}_v$  переменного поля перпендикулярна вектору  $\bar{B}$ . Внутри катушки помещают исследуемое вещество – в данном случае воду – в миниатюрной ампуле 1. Магнитные свойства воды обусловлены ядрами водорода – протонами, входящими в состав ее молекулы. Таким образом, *в лабораторной работе исследуется ядерный магнитный резонанс на протонах*.

Кроме высокочастотной катушки в зазоре электромагнита размещают также модулирующую катушку 3. Ее ось ориентирована параллельно вектору  $\bar{B}$ . Через катушку 3 пропускают ток низкой частоты (около 300 Гц), в результате чего индукция постоянного магнитного поля в исследуемом веществе испытывает небольшие периодические изменения или, как говорят, «качается» возле значения  $B$ . Величину  $B$  регулируют, изменяя ток электромагнита.

Эксперимент можно проводить двумя способами: медленно изменения либо ток электромагнита, либо частоту высокочастотного генератора. Как только окажется, что в процессе «качаний» магнитной индукции  $B$  в некоторые моменты времени выполняется резонансное условие (9.4), в эти моменты будет резко возрастать поглощение колебательным контуром

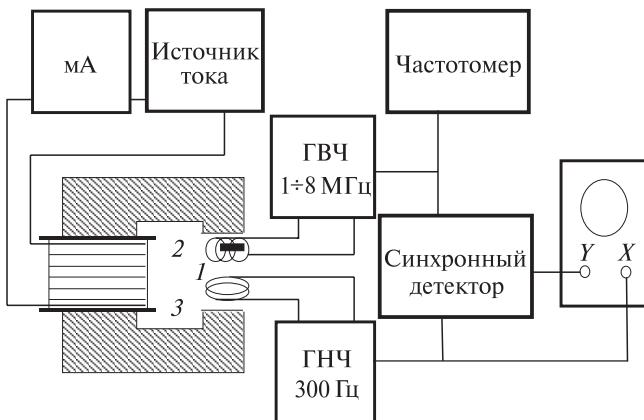


Рис. 9.1

энергии, поступающей в него из высокочастотного генератора (т. е. будет резко уменьшаться *добротность* колебательного контура).

Следствием этого станет кратковременное уменьшение (два раза за период «качаний») амплитуды напряжения генератора высокой частоты, которое и обнаруживается с помощью синхронного детектора и осциллографа (работой синхронного детектора и горизонтальной развертки осциллографа управляет то же самое напряжение низкой частоты 300 Гц, которое создает ток в модулирующей катушке). На экране осциллографа сигнал магнитного резонанса имеет характерный вид сжатого по горизонтали значка «∞». При приближении  $v$  или  $B$  к резонансному значению сигнал появляется на краю экрана и медленно перемещается по нему. При правильной настройке на резонанс сигнал находится точно посередине линии развертки.

Для реализации экспериментальной установки можно использовать серийный прибор Ш1-9, предназначенный для измерения индукции магнитного поля методом ЯМР. В рассматриваемой лабораторной работе с его помощью решают обратную задачу: при известной величине поля определяют  $g$ -фактор и магнитный момент протона.

В состав прибора Ш1-9 входят: генератор высокой частоты (ГВЧ), генератор низкой частоты 300 Гц (ГНЧ), синхронный детектор, осциллографическая трубка и датчик. Датчик размещается в экранирующей его от внешних электрических полей немагнитной металлической коробочке, которая содержит катушку 2 с исследуемым веществом и модулирующую катушку 3.

Кроме измерителя магнитной индукции Ш1-9 в лабораторную установку входят цифровой миллиамперметр для измерения тока электромагнита  $I$  и электронно-счетный частотомер для измерения частоты  $v$  ВЧ-генератора. Величину магнитной индукции  $B$  можно либо находить по градуировочному графику электромагнита, либо вычислять по эмпирической формуле.

## 9.6. Порядок работы на установке. Измерения

Экспериментальная часть работы состоит в поисках сигнала магнитного резонанса при нескольких парах значений  $B$  и  $v$ , а также в исследовании характера влияния магнитной индукции  $B$  и напряженности высокочастотного поля на этот сигнал.

Поскольку железо, из которого изготовлен магнитопровод электромагнита, обладает заметным гистерезисом, очень важно, чтобы при поисках сигнала каждое последующее значение тока было больше предыдущего. Только в этом случае гистерезис не будет влиять на градуировку электромагнита. Если же случайно ток электромагнита окажется заметно превышен, то следует сбросить его до нуля и, последовательно увеличивая, установить нужное значение.

Порядок работы на установке следующий.

Устанавливают начальное значение тока электромагнита (около 100 мА), после чего ручкой плавной настройки частоты выводят сигнал магнитного резонанса на середину экрана осциллографического индикатора. С миллиамперметра и частотометра снимают точные показания значений тока  $I$  и частоты  $v$ . Последующие измерения пар резонансных значений  $I$  и  $v$  производят, наращивая ток ступенями, по 10 мА, вплоть до его максимального значения, всякий раз выводя сигнал на середину экрана ручкой плавной настройки. Магнитная индукция  $B$  линейно зависит от тока  $I$  и может быть найдена либо по градуировочному графику электромагнита, либо по эмпирической формуле, которые прилагаются к установке.

В ходе проведения описанных выше измерений устанавливают, как влияет индукция постоянного магнитного поля, а также напряженность высокочастотного поля на вид сигнала магнитного резонанса.

Результаты измерений записывают в таблицу следующей формы:

$I$ , мА			
$B$ , Тл			
$v$ , кГц			

Строят график зависимости  $v = f(B)$ , откладывая по оси  $X$  индукцию магнитного поля  $B$  в теслах, а по оси  $Y$  – частоту  $v$  в килогерцах. Если окажется, что экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямую, можно продолжить дальнейшую обработку полученных данных. В случае грубых отклонений некоторых точек от прямой необходимо произвести повторные измерения.

По методу наименьших квадратов находят наилучшее значение коэффициента  $k$  линейной зависимости

$$v = k B$$

и среднеквадратичную ошибку этого коэффициента  $\Delta k$ .

Используя наилучшее значение  $k$ , с учетом условия магнитного резонанса (9.4) вычисляют наилучшее значение  $g$ -фактора протона  $g_I$  и его среднеквадратичную ошибку  $\Delta g_I$ . Для этого надо предварительно вычислить отношение  $\mu_N/h$  в единицах кГц/Тл, основываясь на значениях фундаментальных констант.

Находят среднее значение  $g_{I_{cp}}$  из наклона графика, сравнивают его с наилучшим значением  $g_I$ , полученным по методу наименьших квадратов и делают окончательный вывод о величине  $g$ -фактора протона.

Используя  $g_I$ , находят абсолютную величину проекции магнитного момента протона  $|\mu_{Iz}|$ , выразив ее в ядерных магнетонах  $\mu_N$ , а также в единицах Дж/Тл.

## **9.7. Задания**

1. Найдите сигнал магнитного резонанса при не менее чем 10 значениях магнитной индукции  $B$  и частоты  $v$ . Выясните, как и почему влияют на сигнал магнитная индукция  $B$ , а также напряженность высокочастотного поля.
2. Постройте график зависимости  $v=f(B)$  и сделайте соответствующие выводы.
3. Найдите  $g$ -фактор протона.
4. Вычислите модуль проекции магнитного момента протона  $|\mu_{Iz}|$  в ядерных магнетонах и единицах СИ.

## **9.8. Контрольные вопросы**

1. Какова дополнительная энергия, приобретаемая объектом во внешнем магнитном поле?
2. Каковы правила квантования механического и магнитного орбитальных моментов?
3. Какова картина расщепления уровней энергии в магнитном поле?
4. Какие квантовые переходы происходят при магнитном резонансе?
5. Выведите условие для частоты ядерного магнитного резонанса. Каковы диапазоны частот ЭПР и ЯМР?
6. Опишите модель гироскопа для магнитного резонанса.
7. Какие добавочные условия, кроме совпадения частот, должны выполняться для осуществления магнитного резонанса?
8. На каком физическом процессе основывается регистрация ЯМР?
9. Объясните причину поглощения излучения при ЯМР.
10. В чем состоит спин-решеточная релаксация и какова ее роль в регистрации ЯМР?
11. Поясните принцип осциллографической регистрации ЯМР.

## **Лабораторная работа 10**

### **КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИИ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ ВОДОРОДА**

**Цель работы:** нахождение уровней энергии и радиальных волновых функций атома водорода путем численного решения стационарного уравнения Шредингера; изучение расположения уровней энергии и радиального распределения электронной плотности в зависимости от квантовых чисел  $n$  и  $l$ .

## 10.1. Постановка задачи об атоме водорода в квантовой механике

Атом водорода состоит из ядра, обладающего зарядом  $+e$  и массой  $M$ , и электрона  $(-e, m)$ . Поскольку  $M \gg m$ , будем считать ядро покоящимся. Кулоновскому притяжению ядра и электрона соответствует потенциальная функция

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -k_0 \frac{e^2}{r}, \quad (10.1)$$

где  $k_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  — электрическая постоянная;  $r$  — расстояние от ядра до электрона (модуль радиус-вектора  $\vec{r}$ ). Тот факт, что  $U$  зависит только от  $r$ , означает, что задача обладает сферической симметрией. В связи с этим будем решать задачу о поведении электрона в атоме водорода в сферической системе координат  $\{r, \theta, \phi\}$  с началом, совпадающим с положением ядра. В этих координатах стационарное уравнение Шрёдингера примет вид

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi), \quad (10.2)$$

где  $\psi(r, \theta, \phi)$  — волновая функция электрона,  $E$  — его полная энергия,  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона, равный

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k_0 \frac{e^2}{r}. \quad (10.3)$$

Поскольку оператор кинетической энергии  $\hat{T}$  связан с оператором квадрата момента импульса  $\hat{L}^2$  соотношением

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2,$$

оператор Гамильтона атома водорода можно представить в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 - k_0 \frac{e^2}{r}. \quad (10.4)$$

## 10.2. Одномерное уравнение Шрёдингера для радиальной функции

При движении частицы в статическом силовом поле сохраняется ее полная энергия  $E$ , а если оно обладает также и центральной симметрией, то сохраняется и момент импульса  $L$ . В классической механике это означает, что четыре величины  $E, L, L_x, L_y$  и  $L_z$  имеют определенные, не изменяющиеся во времени значения. В квантовой механике центральная симметрия за-

дачии приводят к тому, что в стационарных состояниях, кроме энергии  $E$ , могут одновременно иметь определенные постоянные значения только две величины: квадрат момента импульса  $L^2$  и лишь одна из его проекций, например  $L_z$ . В таких состояниях волновая функция должна удовлетворять, кроме уравнения Шредингера для стационарных состояний (10.2), еще и уравнениям на собственные значения операторов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{L}^2 \psi(r, \theta, \phi) = L^2 \psi(r, \theta, \phi); \quad (10.5)$$

$$\hat{L}_z \psi(r, \theta, \phi) = L_z \psi(r, \theta, \phi). \quad (10.6)$$

Свойства операторов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$  таковы, что физически приемлемые решения уравнений (10.5), (10.6) имеют место лишь для следующих значений  $L^2$  и  $L_z$ :

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1); \quad (10.7)$$

$$L_z = \hbar m_l, \quad (11.8)$$

т. е. для собственных значений операторов квадрата углового момента и его проекции. Число  $l$  называют *орбитальным квантовым числом*; оно принимает одно из значений:

$$l = 0, 1, 2, \dots . \quad (10.9)$$

Число  $m_l$  называют *магнитным орбитальным квантовым числом*, причем при заданном  $l$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (10.10)$$

Решениями уравнений (10.5) и (10.6) являются собственные функции операторов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$ , имеющие вид, зависящий от квантовых чисел  $l$  и  $m_l$ :

$$\Psi_{e, m_l}(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta_{l, |m_l|}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi). \quad (10.11)$$

Квантовые состояния атома, отвечающие различным значениям орбитального квантового числа  $l$ , принято обозначать латинскими буквами:  $s$ -состояние ( $l = 0$ ),  $p$ -состояние ( $l = 1$ ),  $d$ -состояние ( $l = 2$ ),  $f$ -состояние ( $l = 3$ ), а далее — по алфавиту.

Как видно из (10.11), собственные функции операторов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$  представляют собой произведения трех функций: радиальной, полярной и азимутальной. Каждая из них является функцией одной из сферических координат. Азимутальная функция имеет вид

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}.$$

Явный вид полярной функции  $\Theta_{l,|m_l|}(\theta)$  приводится в книгах по атомной физике и квантовой механике.

Что же касается радиальной функции  $R(r)$ , то уравнения (10.5) и (10.6) ее не определяют. Согласно постановке задачи она может быть найдена из условия, чтобы функция (10.11) удовлетворяла уравнению Шрёдингера (10.2), т. е. была собственной функцией оператора Гамильтона  $H$ . Подставляя (10.11) в (10.2) с гамильтонианом  $H$  (10.4) и учитывая (10.5), легко получить уравнение для радиальной функции:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - k_0 \frac{e^2}{r} \right] R(r) = ER(r). \quad (10.12)$$

Его можно упростить, вводя новую функцию

$$f(r) = r R(r) \quad (10.13)$$

и используя обозначение

$$U_l(r) = -k_0 \frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (10.14)$$

В результате уравнение (10.12) примет вид стационарного уравнения Шрёдингера одномерной задачи:

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U_l(r)] f(r) = 0, \quad (10.15)$$

в котором  $U_l(r)$  имеет смысл эффективной потенциальной энергии. Кроме кулоновской энергии выражение (10.14) содержит так называемую центробежную энергию

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{L^2}{2mr^2}. \quad (10.16)$$

Хотя центробежная энергия является частью кинетической энергии электрона, ее зависимость от координаты  $r$  дает формальные основания включить ее в потенциальную функцию.

Таким образом, трехмерная квантово-механическая задача о поведении электрона в атоме водорода сводится к набору одномерных квантовых задач с различными потенциальными ямами (рис. 10.1), которые соответствуют разным значениям орбитального квантового числа  $l$ :  $s$ -задача,  $p$ -задача,  $d$ -задача и т. д.

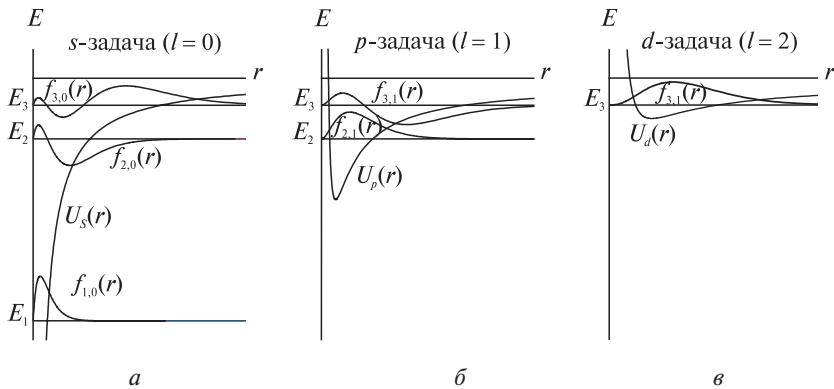


Рис. 10.1

Кроме графиков эффективной потенциальной энергии  $U_l(r)$  на рис. 10.1 представлены графики радиальных функций  $f(r)$ , а также соответствующие им уровни энергии  $E_n$  (подробнее см. п. 10.4).

### 10.3. Качественный анализ одномерных радиальных задач

Характер потенциальных кривых (см. рис. 10.1) говорит о том, что квантование энергии  $E$  будет иметь место лишь для отрицательных ее значений, поскольку именно для  $E < 0$  движение электрона является финитным и соответствует связанным состояниям атома. При положительных энергиях ( $E > 0$ ) движение инфинитно (атом ионизован), и квантования энергии нет.

Чтобы волновая функция (10.11) оставалась конечной при  $r \rightarrow 0$ , необходимо выполнение граничного условия  $f(r=0) = 0$ . Его можно трактовать, как наличие бесконечно высокой непроницаемой потенциальной стенки при  $r = 0$  и как запрет проникновения в «область»  $r < 0$ .

Если в случае  $s$ -ямы классически разрешенная для движения электрона (при заданной полной энергии  $E$ ) область доходит до начала координат ( $r = 0$ ), то во всех ямах с  $l \neq 0$  ее левая граница  $r_L$  (определенная условием  $U_l(r_L) = E$ ), будет тем дальше от начала координат, чем больше значение орбитального квантового числа.

В классически запрещенной области волновая функция  $f(r)$ , соответствующая физически приемлемым решениям, быстро затухает. Поэтому при  $r \rightarrow 0$  в случае  $p$ - и  $d$ -ям функция  $f(r)$  убывает значительно быстрее, чем в случае  $s$ -ямы, где  $f(r)$  сохраняет осциллирующий характер вплоть до  $r = 0$ .

В результате, радиальная функция  $R(r)$  ведет себя в центре атома по-разному для  $s$ -состояний и состояний с отличным от нуля орбитальным моментом:

$$\begin{aligned} \text{при } l=0 \quad R(0) &\neq 0, \\ \text{при } l \neq 0 \quad R(0) &= 0. \end{aligned} \quad (10.17)$$

Такое поведение радиальной функции  $R(r)$  вблизи ядра можно объяснить действием центробежной отталкивающей силы, которой отвечает эффективная потенциальная энергия вида  $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ .

В классически разрешенной области функция  $f(r)$  имеет осциллирующий характер, причем амплитуда и эффективная длина волн этих осцилляций изменяются с ростом  $r$ . При этом физически приемлемым решением соответствует размещение в указанной области целого числа полуволн (начиная с одной полуволны). Решение  $s$ -задачи приводит к собственным функциям

$$f_{1,0}, f_{2,0}, f_{3,0}, f_{4,0}, \dots \quad (10.18)$$

и отвечающим им собственным значениям оператора Гамильтона  $\hat{H}$  – дискретным уровням энергии

$$E_{1,0}, E_{2,0}, E_{3,0}, E_{4,0}, \dots \quad (10.19)$$

Решение  $p$ -задачи ( $l = 1$ ) дает свои собственные функции и уровни энергии, которые принято обозначать как

$$f_{2,1}, f_{3,1}, f_{4,1}, f_{5,1}, \dots,$$

$$E_{2,1}, E_{3,1}, E_{4,1}, E_{5,1}, \dots,$$

т. е. начинать их нумерацию с числа 2. Аналогично для  $d$ -задачи получится

$$f_{3,2}, f_{4,2}, f_{5,2}, f_{6,2}, \dots,$$

$$E_{3,2}, E_{4,2}, E_{5,2}, E_{6,2}, \dots.$$

Такой способ обозначений соответствует тому, что по определению главное квантовое число  $n$  вводится как число, нумерующее уровни энергии в каждой из потенциальных  $l$ -ям в порядке возрастания энергии, начиная со значения  $n = l + 1$ .

Чем больше орбитальное квантовое число  $l$ , тем мельче оказывается соответствующая потенциальная яма, а ее уровни энергии начинаются со все больших величин, асимптотически приближаясь при  $l \rightarrow \infty$  к верхней границе энергий связанных состояний (границе ионизации,  $E_\infty = 0$ ).

#### 10.4. Результаты аналитического решения радиальных задач

Аналитическое решение уравнения Шредингера (10.15) позволяет найти собственные функции и уровни энергии при любом  $l$ . Результаты

решения имеют одну интересную особенность. Оказывается, что каждое собственное значение энергии любой задачи с  $l > 0$  ( $p$ -,  $d$ -,  $f$ -задачи и т. д.) обязательно совпадает с одним из собственных значений  $s$ -задачи:

$$\begin{aligned} E_{1,0} &= E_1 \\ E_{2,0} &= E_{2,1} = E_2 \\ E_{3,0} &= E_{3,1} = E_{3,2} = E_3 \\ \dots &\dots \\ E_{n,0} &= E_{n,1} = E_{n,2} = \dots = E_{n,n-1} = E_n. \end{aligned} \quad (10.24)$$

При этом  $E_n$  выражается простой формулой, известной еще из модельной теории Бора:

$$E_n = -k_0^2 \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad (10.25)$$

где  $n$  — главное квантовое число, принимающее значения

$$n = 1, 2, 3, \dots.$$

Что касается орбитального квантового числа  $l$ , то, очевидно, его значение не может превышать  $n - 1$ :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1.$$

Совпадение собственных значений для разных квантовых состояний, описываемых разными собственными функциями, носит название *вырождения*, а такие собственные значения называются *вырожденными*. В случае атома водорода вырождение уровней энергии по орбитальному квантовому числу является специфическим. Оно имеет место именно тогда, когда потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром убывает обратно пропорционально первой степени расстояния между ними (что соответствует закону Кулона). В связи с этим вырождение уровней энергии в атоме водорода называют кулоновским. В многоэлектронных атомах зависимость потенциальной энергии электрона от  $r$  из-за взаимодействия электронов друг с другом оказывается иной, и поэтому вырождение энергии по орбитальному квантовому числу исчезает — «снимается». Это означает, что в таких атомах собственные значения энергии электрона  $E_{n,l}$  зависят как от главного, так и от орбитального квантового числа.

Таким образом, в атоме водорода уровню энергии  $E_n$  отвечает не одна, а  $n$  различных радиальных функций:

$$R_{n,l}(r) = \frac{f_{n,l}(r)}{r}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (10.26)$$

Явные выражения для  $R_{n,l}$  удобно представлять как функции от безразмерной координаты:

$$\rho = \frac{r}{r_1}, \quad (10.27)$$

где  $r_1 = \frac{\hbar^2}{k_0 me^2}$  есть (первый) боровский радиус. Тогда, как показывает анализ,

$$R_{n,l}(\rho) = P_{n,l}(\rho) \cdot \rho^l \cdot e^{-\frac{\rho}{n}}, \quad (10.28)$$

где  $P_{n,l}$  есть полином степени  $n - l - 1$ , который определяет число узлов радиальной функции (т. е. число ее прохождений через нуль), сомножитель  $\rho^l$  определяет поведение этой функции при малых  $\rho$ , т. е. возле атомного ядра, а экспоненциальный множитель  $e^{-\frac{\rho}{n}}$  – ее поведение на периферии атома. Графики функций  $f_{n,l}(r)$  для  $n = 1, 2, 3$  изображены на рис. 10.1

## 10.5. Волновые функции и распределение электронной плотности

В соответствии с (10.11) и (10.26) волновая функция электрона в атоме водорода представляет собой произведение трех функций

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,|m_l|}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi),$$

а ее вид определяется тремя квантовыми числами –  $n, l, m_l$ , в то время как энергия атома зависит только от главного квантового числа  $n$ . В результате уровню энергии  $E_n$  отвечает не одно, а несколько квантовых состояний. Количество состояний с этой энергией, т. е. *кратность вырождения* уровня  $E_n$ , можно найти, суммируя число волновых функций при заданных  $n$  и  $l$  по всем  $l$  от 0 до  $n - 1$  и умножая полученный результат на 2:

$$g_n = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2. \quad (10.29)$$

Умножение на 2 обусловлено тем, что для полного определения состояния электрона в атоме, кроме энергии  $E$ , квадрата орбитального момента импульса  $L^2$  и его проекции  $L_z$ , следует задать также проекцию спинового момента импульса (спина) электрона  $s_z$ , которая может принимать одно из двух возможных значений:  $s_z = +\frac{\hbar}{2}$  или  $s_z = -\frac{\hbar}{2}$ .

Таким образом, в рассматриваемом приближении кратность вырождения  $g_n$  уровней энергии атома водорода равна  $2n^2$ .

Волновые функции определяют распределение вероятности для любой физической величины. В частности, вероятность нахождения электрона в некоторой бесконечно малой области объемом  $dV$  равна

$$|\Psi_{n,l,m_l}|^2 dV,$$

и следовательно, квадрат модуля волновой функции имеет смысл объемной плотности вероятности, которую часто называют *электронной плотностью*.

Из уравнения Шрёдингера (10.2) волновую функцию можно найти лишь с точностью до постоянного коэффициента. Этот коэффициент выбирают так, чтобы выполнялось условие нормировки

$$\int C^2 |\Psi_{n,l,m_l}|^2 dV = 1,$$

где интегрирование проводится по всему пространству. В сферических координатах элементарный объем  $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ , и условие нормировки принимает вид:

$$\int_0^\infty c_r^2 R_{n,l}^2 r^2 dr \int_0^\pi c_\theta^2 \Theta_{l,|m_l|}^2 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} c_\phi^2 |e^{im_l\phi}|^2 d\phi = 1.$$

Нормировку принято проводить так, чтобы единице равнялся каждый из входящих в это соотношение интегралов.

Поскольку  $|e^{im_l\phi}|^2 = 1$ , квадрат модуля волновой функции  $|\Psi_{n,l,m_l}|^2$  не зависит от угла  $\phi$ . Таким образом, объемные распределения электронной плотности – «электронные облака» – для всех состояний представляют собой тела вращения вокруг оси  $OZ$ .

В случае  $s$ -состояний распределение  $E, L_z$  с определенными значениями электронной плотности обладает сферической симметрией в соответствии с тем, что полярная функция  $\Theta_{l,|m_l|}(\theta)$  при  $l=0$  сводится к постоянной. В состояниях с  $l \neq 0$  угловые распределения электронной плотности неизотропны; их форма усложняется по мере увеличения числа  $l$ .

Важную роль играет распределение *радиальной электронной плотности* – функции, характеризующей вероятность  $dW(r)$  нахождения электрона в шаровом слое толщиной  $dr$ . Эта вероятность получается путем интегрирования выражения  $|\Psi_{n,l,m_l}|^2 dV$  по угловым переменным:

$$dW(r) = R_{n,l}^2 r^2 dr \int_0^\pi c_\theta^2 \Theta_{l,|m_l|}^2 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} c_\phi^2 |e^{im_l\phi}|^2 d\phi.$$

Для волновых функций, нормированных так, как было сказано выше, входящие в это соотношение интегралы равны единице. В результате

$$dW(r) = R_{n,l}^2 r^2 dr,$$

а искомая радиальная электронная плотность принимает вид

$$\frac{dW(r)}{dr} = r^2 R_{n,l}^2 = f_{n,l}^2(r).$$

Наиболее просто радиальная плотность распределена для состояний с максимально возможным для данного  $n$  орбитальным числом  $l = n - 1$ . Она имеет один максимум, удаленный от центра на расстояние  $n^2 r_1$ , так что в основном состоянии наиболее вероятное значение  $r$  равно первому боровскому радиусу  $r_1$ . В общем случае количество максимумов радиальной электронной плотности равно  $n - l$ , в соответствии с тем, что у радиальной функции  $R_{n,l}(\rho)$  имеется  $n - l - 1$  узел (см. формулу (10.28) и рис. 10.1).

## 10.6. Решение уравнения Шрёдингера радиальной задачи с помощью компьютера

В данной работе с помощью персонального компьютера производится численное решение стационарного уравнения Шрёдингера одномерной радиальной задачи (10.15), которое можно записать в виде

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [U_l(r) - E] f(r),$$

причем конкретное выражение для эффективной потенциальной функции зависит от орбитального квантового числа. Следовательно, каждому значению орбитального квантового числа соответствует отдельное уравнение, т. е. своя задача. В работе решаются  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -задачи, для которых значения орбитального квантового числа равны 0, 1 и 2.

Радиальную координату удобно выражать в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ), а энергию – в электронвольтах. В этих единицах радиальное уравнение Шрёдингера и эффективная потенциальная функция принимают вид

$$f'' = \frac{1}{3,81} [U_l(r) - E] f; \quad (10.30)$$

$$U_l(r) = \frac{3,81l(l+1)}{r^2} - \frac{14,4}{r}. \quad (10.31)$$

Для решения дифференциального уравнения (10.30) используется алгоритм Эйлера – Кромера. Два краевых условия, необходимых для реализации алгоритма, в случае  $s$ -задачи задаются при  $r = 0$ : значение волновой функции  $f(0) = 0$  и отличное от нуля значение ее первой производной  $f'(0) \neq 0$ . Поскольку в  $p$ - и  $d$ -состояниях в центре обращается в нуль не только функция  $f$ , но и ее первая производная  $f'$ , то их значения приходится задавать на некотором небольшом удалении от центра (порядка  $0,01 \text{ \AA}$ ).

Ход решения отображается на дисплее либо графиком волновой функции  $f(r)$ , либо графиком радиальной плотности вероятности  $f^2(r)$ . Эти графики для разных уровней энергии  $E$  располагаются каждый в своей системе координат. Их оси ординат, вдоль которых в относительных единицах откладываются  $f(r)$  или  $f^2(r)$ , берут начало на соответствующих уровнях энергии.

Поиск физически приемлемых решений состоит в нахождении методом проб и ошибок таких значений энергии  $E$ , при которых график волновой функции не расходится в заданных пределах изменения радиальной координаты. Процесс поиска облегчает то обстоятельство, что при отклонении  $E$  от собственного значения в большую или меньшую сторону волновая функция расходится (т. е. неограниченно возрастает) в разных направлениях (вверх либо вниз).

Чтобы перейти к выполнению лабораторной работы, необходимо ответить на несколько *проверочных вопросов*. Если вы ответили на все вопросы правильно, то откроется главное окно программы и вы можете приступить к выполнению работы. Если вы ответили неправильно хотя бы на один вопрос, то вы не сможете выполнять работу до тех пор, пока не найдете и не исправите ошибку.

Поиск *уровней энергии* может осуществляться в *двах режимах*: ручном и автоматическом. В *ручном режиме* методом проб и ошибок находят «вилку», т. е. такие два значения  $E$ , при которых волновая функция будет расходиться в разных направлениях. Ширину этой «вилки» сужают настолько, чтобы она сравнялась с требуемой точностью значения  $E$  (четыре знака после запятой).

В *автоматическом режиме* программа, используя тот же метод, сама находит уровни энергии  $E$  и строит соответствующие им волновые функции. Значения этих уровней энергии выводятся в таблицу. Чтобы автоматический режим стал доступен, нужно найти несколько уровней энергии  $E$  в ручном режиме.

В компьютерной программе решение уравнения Шрёдингера предваряется построением графика зависимости эффективной потенциальной энергии  $U_i$  от  $r$ . Кроме того, строится масштабная сетка с шагом по горизонтали, равным боровскому радиусу, которая позволяет выполнять количественную оценку размеров электронных «облаков». Этой же цели служит перемещаемая визирная линия.

## 10.7. Задания

1. Проведите численное решение радиального уравнения для  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -задач. Найдите уровни энергии и радиальные функции для четырех  $s$ -состояний, трех  $p$ -состояний и двух  $d$ -состояний. Измерьте в боровских радиусах наиболее вероятное удаление электрона от ядра для состояний  $1s$ ,  $2p$  и  $3d$ , а также расстояние от ядра до наиболее удаленного максимума в распределении  $f^2(r)$  для состояний  $2s$ ,  $3s$ , и  $3p$ .

2. Постройте диаграммы  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -уровней энергии в масштабе 1 эВ/см и сделайте выводы относительно вырождения уровней по орбитальному квантовому числу.

3. Зарисуйте графики радиальных функций  $f(r)$  и их квадратов  $f^2(r)$ , а также графики  $R(r)$  и их квадратов  $R^2(r)$  для состояний  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$  и  $3d$ . (Ход графиков  $R(r)$  и  $R^2(r)$  можно установить, руководствуясь формулами (10.13), (10.17) и (10.28).) Сделайте выводы о характерных особенностях в ходе этих графиков (значения  $f$ ,  $f^2$ ,  $R$ ,  $R^2$  при  $r = 0$ , количество узлов, протяженность по оси  $r$  в боровских радиусах). Какие из них описывают распределения радиальной электронной плотности?

4. Вызовите соответствующую программу, и с ее помощью рассмотрите радиально-угловые распределения электронной плотности (электронные облака) для состояний  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$ ,  $4s$ ,  $2p$ ,  $3p$ ,  $4p$ ,  $3d$ ,  $4d$ ,  $4f$ . Как сказываются на форме электронных облаков радиальная, полярная и азимутальная функции? Какой характер симметрии имеют  $s$ -облака,  $p$ -облака,  $d$ -облака,  $f$ -облака (при определенных значениях магнитного квантового числа  $m_l$ )? Какую форму имеют электронные облака с максимально возможными при заданном  $n$  значениями квантовых чисел  $l$  и  $m_l$ ?

Установите, сколько различных распределений электронной плотности существует при заданных  $n$  и  $l$  и сколько, если задано только  $n$ . Сравните эти результаты с кратностью вырождения уровня.

5. Оцените приближенно энергию и размеры атома водорода для состояний  $2p$ ,  $3d$  и  $4f$ , используя выражение (10.31) для эффективной потенциальной энергии.

## 10.8. Контрольные вопросы

1. Какому дифференциальному уравнению и каким условиям удовлетворяют волновые функции, описывающие стационарные состояния электрона в атоме водорода?

2. Каким образом трехмерная задача о поведении электрона в атоме водорода сводится к набору одномерных квантово-механических задач? Какие значения принимают квантовые числа  $l$  и  $m_l$ ?

3. Какой вид имеют волновые функции в состояниях с определенными значениями  $E$ ,  $L^2$ ,  $L_z$ ?

4. С помощью какого уравнения можно найти радиальные функции и уровни энергии?

5. Как вводится главное квантовое число  $n$ ? Какие значения может принимать число  $n$  при заданном  $l$ ? Число  $l$  при заданном  $n$ ?

6. Что такое кратность вырождения уровня? Чему равны кратности вырождения уровней энергии атома водорода?

7. Какие квантовые числа определяют зависимость электронной плотности от углов? От радиальной координаты?

8. Как изменяется распределение радиальной электронной плотности с изменением  $n$  и  $l$ ? Чему равно число максимумов этого распределения при заданных  $n$  и  $l$ ?

9. Чему равен боровский радиус?

10. Как изменяется угловое распределение электронной плотности с увеличением модуля  $m_l$  при заданном  $l$ ?

11. Почему все рассмотренные распределения не зависят от угла  $\phi$  и от знака  $m_l$ ?

# Лабораторная работа 11

## ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРА АТОМА НАТРИЯ

**Цель работы:** Освоение общих принципов систематики спектров сложных атомов; измерение длин волн и оценка дублетного расщепления наиболее ярких линий в спектре излучения атома натрия; нахождение уровней энергии, энергии ионизации, значений квантового дефекта и эффективного заряда ядра для атома натрия.

### 11.1. Строение атомов щелочных элементов

Из всех многоэлектронных атомов атомы щелочных металлов — лития Li, натрия Na, калия K, рубидия Rb, цезия Cs — имеют наиболее простую внешнюю (валентную) электронную оболочку, состоящую только из одного электрона (рис. 11.1). Остальные  $Z - 1$  электронов образуют вместе с ядром очень прочный **атомный остов**, такой же по структуре, как и предшествующий каждому из них в периодической системе атом благородного газа: гелия He, неона Ne, аргона Ar, криптона Kr и ксенона Xe соответственно. Это делает атом щелочного элемента похожим на атом водорода, причем атомный остов играет роль эффективного ядра с зарядом  $Z^*$ , близким по величине к единице. Отличия от атома водорода связаны с тем, что внешний электрон может частично проникать внутрь атомного остова. При этом согласно квантовой механике для любого стационарного состояния электрон не имеет определенной локализации, а характеризуется некоторым распределением вероятности пребывания в той или иной области пространства — **плотностью вероятности**, или, как говорят, **вероятностным облаком**. Таким образом, значение эффективного заряда ядра  $Z^*$  будет тем больше, чем большая часть вероятностного облака внешнего электрона окажется внутри остова.

Существенно, что эффективное поле, в котором движется внешний электрон, с большой степенью точности можно считать центрально-симметричным, а следовательно, потенциальную энергию электрона  $U$  — зависящей только от расстояния до центра  $r$ :

$$U = U(r). \quad (11.1)$$

На больших расстояниях экранирование ядра электронами остова проявляется полностью, вследствие чего эффективное

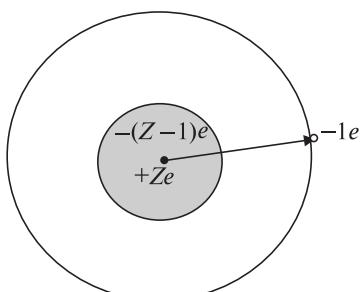


Рис. 11.1

поле практически совпадает с кулоновским полем точечного заряда  $+e$  и потенциал  $U(r)$  оказывается таким же, как и в атоме водорода:

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \text{ при } r \rightarrow \infty. \quad (11.2)$$

Однако вблизи ядра, когда  $r \rightarrow 0$ , экранирование исчезает, и электрон взаимодействует непосредственно с ядром, имеющим заряд  $+Ze$ . При этом потенциальная энергия взаимодействия будет стремиться к выражению:

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \text{ при } r \rightarrow 0. \quad (11.3)$$

Для всей области изменения  $r$  можно записать

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z(r) \cdot e^2}{r}, \quad (11.4)$$

где  $Z(r)$  представляет собой некоторую функцию, убывающую от  $Z$  до 1 по мере увеличения  $r$ . Очевидно, что на всем протяжении кривая  $U(r)$  лежит ниже кривой для водородного потенциала:

$$U_H(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}. \quad (11.5)$$

Ввиду сходства в строении атомов щелочных элементов и атома водорода у них имеется много общего как в расположении уровней энергии, так и в спектрах. Поэтому прежде чем перейти к более детальному рассмотрению свойств щелочных атомов, целесообразно остановиться на квантовом описании атома водорода.

## 11.2. Квантовое описание атома водорода

Решение стационарного уравнения Шрёдингера для атома водорода

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \Psi + [E - U_H(r)] \Psi = 0 \quad (11.6)$$

приводит к следующим результатам. Прежде всего получается, что связанные состояния атома водорода образуют дискретный набор с определенными значениями энергии:

$$E_n = -\frac{A}{n^2}, n = 1, 2, 3, \dots, \quad (11.7)$$

$$A = Rch = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{me^4}{2\hbar^2}, \quad (11.8)$$

где  $A = 13,6$  эВ – энергия ионизации атома водорода (из основного состояния);  $R = 10\ 967\ 758\ \text{м}^{-1}$  – постоянная Ридберга;  $n$  – главное квантовое число, которое может принимать все целые значения, начиная с 1;  $c$  – скорость света;  $h$  – постоянная Планка;  $\hbar = h/2\pi$ ;  $m$  – масса электрона.

Уровни энергии  $E_n$  являются *вырожденными*, т. е. каждому уровню (а следовательно, каждому главному квантовому числу  $n$ ) отвечает несколько состояний, которые различаются формой электронного облака, модулем и направлением орбитального момента импульса электрона  $\vec{L}$  и направлением его спина  $\vec{S}$ .

Модуль орбитального момента импульса также принимает дискретный ряд значений (квантуется). Закон квантования этой величины имеет вид

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad (11.9)$$

где  $l$  – *орбитальное квантовое число*, которое при заданном главном квантовом числе  $n$  может иметь одно из  $n$  значений:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1. \quad (11.10)$$

Состояния с определенным орбитальным квантовым числом  $l$  принято обозначать латинскими буквами:

$$\begin{aligned} &s\ p\ d\ f\ g\ h\ i\ k\dots, \\ &l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots \end{aligned} \quad (11.11)$$

и соответственно называть  $s$ -состояниями,  $p$ -состояниями и т. д.

На рис. 11.2 дано представление о распределении радиальной плотности вероятности  $D_{nl}(r)$ , т. е. вероятности нахождения электрона в шаровом слое радиуса  $r$  единичной толщины, для состояний  $2s$  и  $2p$ .

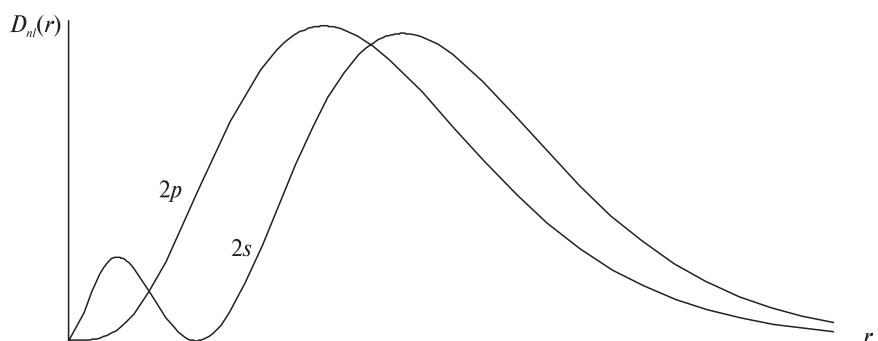


Рис. 11.2

Общие закономерности для  $D_{nl}(r)$  следующие. При увеличении главного квантового числа  $n$  электронные облака растут в размерах пропорционально  $n^2$ , а при заданном  $n$  с ростом  $l$  они изменяют свою форму: от наиболее «размазанного» вдоль  $r$  распределения в  $s$ -состоянии до наиболее сконцентрированного возле среднего значения  $r$  распределения в состоянии с  $l = n - 1$  (см. рис. 11.2).

Следует подчеркнуть, что вырождение энергии по  $l$  в атоме водорода (так называемое случайное вырождение) является специфическим свойством кулоновского (т. е. зависящего от  $r$  по закону  $U(r) = \text{const} / r$ ) потенциала.

Помимо момента  $\vec{L}$ , обусловленного орбитальным движением, электрон имеет собственный, так называемый спиновый момент  $\vec{S}$ , модуль которого равен:

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (11.12)$$

где  $s$  – спиновое квантовое число. Это число (или просто спин) для электрона принимает единственное значение

$$s = \frac{1}{2}. \quad (11.13)$$

Полный момент импульса атома  $\vec{J}$  представляет собой векторную сумму орбитального  $\vec{L}$  и спинового  $\vec{S}$  моментов, причем его модуль квантуется по закону

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad (11.14)$$

где  $j$  – квантовое число полного момента (внутреннее квантовое число).

При заданном  $l \neq 0$  квантовое число  $j$  принимает два значения

$$j = l - \frac{1}{2}, \quad l + \frac{1}{2}, \quad (11.15)$$

что соответствует двум возможным взаимным ориентациям векторов  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$ . В  $s$ -состояниях, т. е. при  $l = 0$ , орбитальный момент отсутствует, и следовательно, полный момент  $\vec{J}$  совпадает со спиновым  $\vec{S}$ , а  $j$  принимает единственное значение  $j = \frac{1}{2}$ . Говорят, что  $s$ -состояния не расщепляются, в то время как все остальные состояния с заданными  $n$  и  $l \neq 0$  имеют дублетную структуру, как представлено в табл. 11.1, в которой приведены обозначения состояний атома водорода для четырех значений главного квантового числа. Цифра перед буквенным обозначением орбитального квантового числа  $l$  указывает главное квантовое число

Таблица 11.1

$n \backslash l$	0	1	2	3
1	$1^2s_{1/2}$			
2	$2^2s_{1/2}$	$2^2p_{1/2}$ $2^2p_{3/2}$		
3	$3^2s_{1/2}$	$3^2p_{1/2}$ $3^2p_{3/2}$	$3^2d_{3/2}$ $3^2d_{5/2}$	
4	$4^2s_{1/2}$	$4^2p_{1/2}$ $4^2p_{3/2}$	$4^2d_{3/2}$ $4^2d_{5/2}$	$4^2f_{5/2}$ $4^2f_{7/2}$

$n$ , цифра внизу справа – квантовое число полного момента  $j$ , а цифра вверху слева – мультиплетность – величину, по определению равную  $2s + 1$ . Например, символическое обозначение  $3^2s_{1/2}$  читается так: «три дублета  $s$  одна вторая».

### 11.3. Уровни энергии атомов щелочных элементов

Переходя к атомам щелочных элементов, в первую очередь следует учесть центральную симметрию поля, в котором находится внешний электрон. Именно благодаря этому обстоятельству сохраняется момент импульса электрона и оказывается возможным характеризовать его состояние теми же квантовыми числами, которые описывают состояние электрона в атоме водорода. Квантовые числа  $l, s, j$  принимают значения, определяемые соответственно соотношениями (11.10), (11.13), (11.15). В то же время из-за того, что электроны подчиняются *принципу Паули*, минимальное значение главного квантового числа  $n$  для внешнего электрона в сложных атомах, в отличие от атома водорода, не равно 1.

Согласно *принципу Паули* состояния двух любых электронов в атоме должны отличаться значением хотя бы одного квантового числа. Поскольку электроны атомного остова заполняют наиболее глубокие состояния с меньшими главными квантовыми числами, то для внешнего электрона остаются состояния с последующими значениями  $n$ :

$$n = n_{\min}, n_{\min} + 1, n_{\min} + 2, \dots \quad (11.16)$$

Орбитальные и спиновые моменты всех внутренних электронов взаимно компенсируются, вследствие чего спиновый, орбитальный и полный моменты атома, а также его квантовые числа совпадают с соответствующими моментами и квантовыми числами внешнего электрона. Значения  $n_{\min}$  и основные состояния (т. е. состояния с наименьшей энергией) внешнего электрона для атомов щелочных металлов приведены в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Характеристики		Элементы				
Элемент		Li	Na	K	Rb	Cs
$Z$		3	11	19	37	55
$n_{\min}$		2	3	4	5	6
Основное состояние		$2^2s_{1/2}$	$3^2s_{1/2}$	$4^2s_{1/2}$	$5^2s_{1/2}$	$6^2s_{1/2}$

Оптические спектры атомов щелочных элементов обусловлены переходами внешнего электрона. Уровни энергии, между которыми осуществляются эти переходы, можно описать формулой

$$E_{n,l} = -\frac{AZ_{n,l}^{*2}}{n^2}, \quad (11.17)$$

похожей на формулу (11.7) для атома водорода. Однако в отличие от (11.7) в выражение (11.17) входит *эффективный заряд* атомного остова  $Z_{n,l}^*$ , зависящий как от главного квантового числа  $n$ , так и от орбитального квантового числа  $l$ . Это связано с тем, что в щелочных атомах (как и во всех многоэлектронных атомах) снимается характерное для атома водорода вырождение уровней энергии по орбитальному квантовому числу  $l$ .

Появление зависимости энергии от  $l$  объясняется тем, что в сложном атоме потенциальная энергия электрона в соответствии с (11.4) уменьшается по мере приближения к центру существенно быстрее, чем по закону  $U(r) = -\text{const} / r$ . При этом в случае достаточно большого проникновения внешнего электрона в атомный остов заметная доля его потенциальной энергии оказывается связанный с той частью вероятностного облака электрона, которая соответствует малым расстояниям от ядра. У электрона в  $s$ -состоянии эта часть существенно больше, чем у электрона в  $p$ -состоянии (см. рис. 11.2), а в  $p$ -состоянии больше, чем в  $d$ -состоянии и т. д. Значит, при одинаковых  $n$  уровни будут лежать тем глубже, чем меньше  $l$ . Чем больше электронов в атоме, тем большее значение может принимать эффективный заряд  $Z_{n,l}^*$  и тем значительнее оказывается различие в энергиях уровней с разными  $l$ . Уже у атома натрия оно настолько велико, что при некоторых  $n$  уровни с большими значениями  $l$  расположены выше  $s$ -уровней с главным квантовым числом, равным  $n + 1$ . Уровни с различными  $n$  при этом «перепутываются». Чем больше  $n$  и  $l$ , тем меньше внешний электрон проникает в атомный остов, и вследствие этого тем меньше эффективный заряд  $Z_{n,l}^*$  отличается от 1. Таким образом, при больших  $n$  и  $l$  система уровней энергии приближается к водородной.

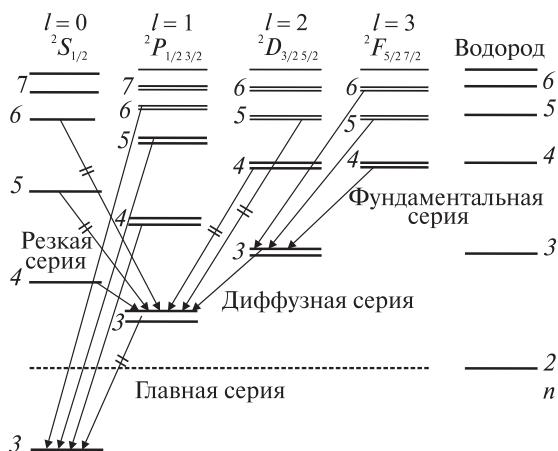
Вместо формулы (11.17) в спектроскопии принято использовать для уровней энергии атомов щелочных элементов выражение, еще сильнее подчеркивающее аналогию с атомом водорода:

$$E_{n,l} = -\frac{A}{(n - \Delta_l)^2}, \quad (11.18)$$

где  $n$  — главное квантовое число;  $\Delta_l$  — так называемый *квантовый дефект* (или поправка Ридберга). Существенно, что квантовый дефект  $\Delta_l$  быстро убывает при увеличении орбитального квантового числа и почти не зависит от  $n$ . Последнее свойство делает его более удобным при описании уровней энергии, чем использование эффективного заряда  $Z_{n,l}^*$ .

## 11.4. Атом натрия

В данной работе изучается спектр испускания атома натрия. Диаграмма уровней энергии атома натрия представлена на рис. 11.3. Как принято в атомной физике и спектроскопии, прописные буквы  $S, P, D, F, G, \dots$  используются для обозначения состояний атома в целом, строчные —  $s, p, d, f, g, \dots$  — для состояний отдельного электрона. Цифры возле уровней энергии равны главному квантовому числу  $n$  валентного электрона. Для большей наглядности уровни с одинаковыми значениями орбитального квантового числа  $l$  выделены в отдельные «лесенки». Для сравнения справа от уровней натрия изображены уровни энергии атома водорода. Видно, что  $F$ - и  $D$ -уровни натрия практически совпадают с водородными, и квантовые



дефекты для них близки к нулю, т. е.  $\Delta_f \approx 0$ ;  $\Delta_d \approx 0$ . Однако расположение нижних  $s$ - и  $p$ -уровней сильно отличается от водородных. Так, уровень  $4^2S$  лежит заметно ниже, чем уровень  $3^2D$ , т. е. имеет место уже упомянутое «перепутывание» уровней с разными  $n$ .

## 11.5. Тонкая структура уровней энергии

Все уровни с  $l \neq 0$  состоят из двух близко расположенных компонент (т. е. являются дублетными). Это так называемая **тонкая структура**. Тонкой она называется потому, что расщепление уровней мало по сравнению с расстояниями между уровнями с различными  $n$  и  $l$ . Тонкая структура обусловлена так называемым спин-орбитальным взаимодействием – зависимостью энергии атома от взаимной ориентации векторов  $\vec{S}$  и  $\vec{L}$ . Причину этой зависимости легче всего выяснить, переходя в систему отсчета, движущуюся вместе с электроном. Положительно заряженное ядро, двигаясь в этой системе вокруг электрона, порождает магнитное поле  $B_l$ , действующее на магнитный спиновый момент электрона  $\mu_s$ . Легко проверить, что добавка к энергии атома, обусловленная этим взаимодействием

$$\Delta E_{l,s} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}_l, \quad (11.19)$$

будет положительной при одинаково направленных векторах  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  и отрицательной при их противоположной ориентации. Двум этим вариантам отвечают два различных значения внутреннего квантового числа:  $j = l + 1/2$  и  $j = l - 1/2$  соответственно. В результате уровень с  $j = l - 1/2$  оказывается лежащим ниже уровня с  $j = l + 1/2$ .

Расчет дает для величины дублетного расщепления формулу:

$$\Delta E_{l-1/2,l+1/2} = \frac{A\alpha^2 Z_g^{*4}}{n^3 l(l+1)}, \quad (11.20)$$

из которой видна сильная зависимость величины расщепления от квантовых чисел  $n$  и  $l$  и эффективного заряда ядра  $Z_g^*$ . Здесь  $a$  – *постоянная тонкой структуры*, равная

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (11.21)$$

Для  $s$ -уровней спин-орбитальное взаимодействие отсутствует. Они не расщепляются, потому что в  $s$ -состояниях отсутствуют орбитальные механический и магнитный моменты, и  $B_l = 0$ . Следует иметь в виду, что эффективный заряд  $Z_g^*$  не совпадает с эффективным зарядом  $Z_{n,l}^*$ , входящим в формулу (11.17) для грубой структуры уровней энергии атома, а оказывается заметно большим. Это связано с тем, что экранирование магнитного взаимодействия электронами атомного остова значительно слабее по сравнению с экранированием электростатического взаимодействия.

## 11.6. Правила отбора и спектр

Квантовые переходы, которые сопровождаются испусканием или поглощением электромагнитного излучения, носят название *излучательных переходов*. Существенно, что они происходят не для любой комбинации начального и конечного состояний. Оказывается, излучательные переходы атома возможны, если орбитальные квантовые числа начального и конечного состояний отличаются на единицу, т. е.

$$\Delta l = \pm 1, \quad (11.22)$$

а квантовые числа полного момента этих состояний либо также отличаются на единицу, либо имеют одинаковые (но не одновременно нулевые) значения, т. е.

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (11.23)$$

Излучательные переходы при иных изменениях квантовых чисел  $l$  и  $j$  запрещены. Главное квантовое число  $n$  при излучательном переходе может изменяться на любую величину либо совсем не изменяться. Соотношения (11.22) и (11.23) называются *правилами отбора* по орбитальному квантовому числу и по квантовому числу полного момента соответственно.

Правило отбора по квантовому числу полного момента (11.23) становится понятным, если учесть, что фотон имеет момент импульса (спин), равный  $1\hbar$ , и что при рождении или поглощении фотона должен выполняться закон сохранения вектора суммарного момента импульса для системы атом – фотон.

Правило отбора по орбитальному квантовому числу (11.22) связано как с законом сохранения момента импульса, так и с требованием, чтобы при излучательных переходах соответствующего типа *четность* волновой функции электрона изменялась на противоположную.

Правило отбора по  $l$  приводит к появлению в спектре испускания атома натрия нескольких *серий спектральных линий*. Серию образуют спектральные линии с общим нижним энергетическим уровнем, причем обычно эти линии располагаются в одной спектральной области (ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной). В табл. 11.3 приводятся важнейшие серии атома натрия, наблюдающиеся в испускании. Главная серия наблюдается также в спектре поглощения, проявляя в этом отношении сходство с серией Лаймана для водорода. Некоторые квантовые переходы из приведенных серий показаны стрелками на рис. 11.3.

Принятые в квантовой физике буквенные обозначения состояний с различными значениями орбитального квантового числа  $l = 0, 1, 2, 3$  берут свое начало как раз от наименований серий в спектрах щелочных элементов. Соответствующие им буквы  $s, p, d, f$  являются начальными

Таблица 11.3

Серия	Главная	Резкая	Диффузная	Фундамен- тальная
Квантовый переход	$3S - nP$	$3P - nS$	$3P - nD$	$3D - nF$
$n$	3, 4, 5, ...	4, 5, 6, ...	3, 4, 5, ...	4, 5, 6, ...
$\Delta_l$	$\Delta_s$	$\Delta_p$	$\Delta_p$	$\Delta_d$
$\Delta_{l\pm 1}$	$\Delta_p$	$\Delta_s$	$\Delta_d$	$\Delta_f$

буквами английских названий серий: *sharp* – резкая, *principal* – главная, *diffuse* – диффузная, *fundamental* – фундаментальная. Следует обратить внимание на то, что хотя общим в серии является нижний энергетический уровень, ее название связано с квантовыми состояниями верхних уровней.

Частота  $v$  спектральных линий в соответствии с правилом частот Бора равна

$$v = \frac{E_k - E_l}{h}. \quad (11.24)$$

В спектроскопии чаще пользуются *волновыми числами*  $\tilde{v}$ , причем

$$\tilde{v} \equiv \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c}. \quad (11.25)$$

Тогда с учетом выражения для уровней энергии (11.18) волновые числа спектральных линий атома натрия в рассмотренных выше сериях будут описываться соотношением

$$\tilde{v} = \frac{1}{\lambda} = R \left[ \frac{1}{(3 - \Delta_l)^2} - \frac{1}{(n - \Delta_{l\pm 1})^2} \right], \quad (11.26)$$

которое является аналогом формулы Бальмера для атома водорода.

Для каждой серии в формулу (11.26) следует подставлять свои наборы значений главного квантового числа  $n$  и квантовых дефектов  $\Delta_l$  (см. табл. 11.3).

## 11.7. Тонкая структура спектральных линий

Тонкая структура уровней энергии приводит к появлению тонкой структуры спектральных линий, т. е. к их расщеплению на несколько близко расположенных компонент. Учитывая правило отбора по квантовому числу полного момента  $j$ , не трудно убедиться, что линии главной и резкой серий расщепляются на две компоненты (дублеты), а линии диффузной и фундаментальной серий – на три компоненты. При рас-

смопрении наблюданной тонкой структуры спектральных линий надо учитывать быстрое убывание дублетного расщепления уровней энергии с ростом  $n$  и  $l$ , следующее из формулы (11.20). Дублетное расщепление линий главной серии определяется тонкой структурой верхних уровней  $^2P_{1/2, 3/2}$ , так как нижний уровень является нерасщепленным (рис. 11.4, *a*). Расщепление линий *резкой серии*, наоборот, полностью определяется тонкой структурой нижнего уровня  $^3P_{1/2, 3/2}$  (рис. 11.4, *б*), поэтому все линии резкой серии имеют в шкале частот или волновых чисел одинаковое дублетное расщепление.

Строение расщепленных на три компоненты линий *диффузной серии* показано на рис. 11.5. Расстояние между компонентами  $^2P_{1/2} - ^2D_{3/2}$  и  $^2P_{3/2} - ^2D_{3/2}$  триплета определяется расщеплением нижнего уровня и одинаково для всех линий серии. Расстояние же между компонентами  $^2P_{3/2} - ^2D_{3/2}$  и  $^2P_{3/2} - ^2D_{5/2}$  того же триплета, определяемое расщеплением верхнего уровня, значительно меньше по величине и быстро убывает для высших членов серии. При небольшой разрешающей силе спектрального прибора эти компоненты не разрешаются, поэтому линии диффузной серии имеют вид нескольких размытых дублетов.

Аналогичным образом можно проанализировать тонкую структуру линий фундаментальной серии.

С учетом правила частот Бора из формулы (11.20) следует, что дублетное расщепление линий в шкале волновых чисел равно

$$\Delta\tilde{v}_{l-\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}} = R \frac{\alpha^2 Z_g^{*4}}{n^3 l(l+1)}, \quad (11.27)$$

где  $n$ ,  $l$  и  $Z_g^*$  относятся к расщепленному уровню.

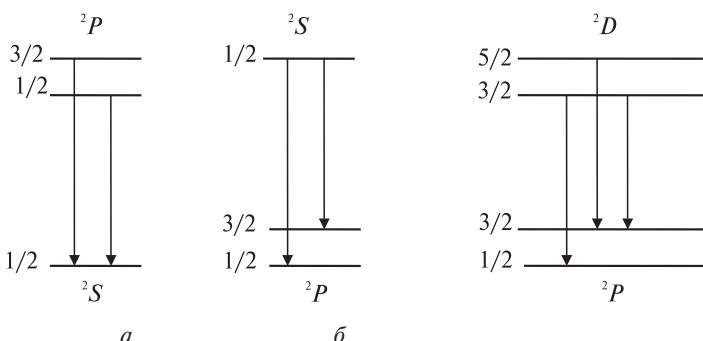


Рис. 11.4

Рис. 11.5

## 11.8. Экспериментальная установка. Измерения

В настоящей работе изучается спектр испускания атома натрия в видимой области. Свечение паров натрия создается в специальной натриевой лампе ДНаС-18 при пропускании через нее электрического тока. Лампа ДНаС-18 питается от сети переменного тока 220 В через последовательно включенный дроссель.

Экспериментальная установка собрана на базе монохроматора МУМ. Диспергирующим элементом в монохроматоре МУМ (рис. 11.6) является отражательная дифракционная решетка 9. Сканирование спектра производится поворотом решетки с помощью рукоятки 10. При этом длина волны спектральной линии, совмещенной с указателем 6 в поле зрения окуляра 7, определяется непосредственно по цифровому механическому счетчику 8 с точностью до 0,2 нм (счетчик расположен рядом с рукояткой).

Натриевая лампа 1 устанавливается непосредственно перед входной щелью 2 монохроматора. Излучение, поступающее в щель, направляется зеркалом 3 на дифракционную решетку 9, разлагается ею на монохроматические компоненты и, отразившись от зеркала 5, попадает в окуляр 7. После включения натриевой лампы и ее прогрева (в течение 10 – 15 мин) производят фокусировку окуляра, добиваясь четкой видимости указателя и спектральных линий. Вращая рукоятку 10, просматривают весь спектр и схематически зарисовывают его. Затем выполняют измерения длин волн указанных далее спектральных линий.

Самой яркой в спектре излучения натрия является желтая линия, соответствующая резонансному переходу  $3^2S - 3^2P$ . Левее наблюдается красная линия небольшой интенсивности  $3^2P - 5^2S$ . Правее от желтой линии хорошо видна вторая по интенсивности линия спектра  $3^2P - 4^2D$ . Далее следуют еще две линии: зеленая  $3^2P - 6^2S$  и голубая  $3^2P - 5^2D$ .

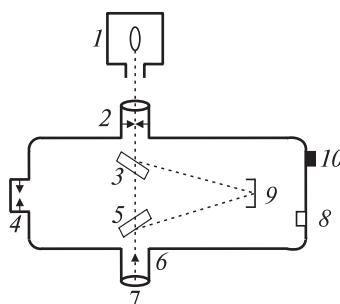


Рис. 11.6

Таблица 11.4

Характеристика линии	Спектральные линии				
	$3P - 5S$	$3S - 3P$	$3P - 4D$	$3P - 6S$	$3P - 5D$
$\lambda$ , нм					
$\tilde{v}$ , $\text{см}^{-1}$					
$\langle \tilde{v} \rangle$ , $\text{см}^{-1}$					
$\langle h\nu \rangle$ , эВ					
$\Delta v$ , $\text{см}^{-1}$					
$\Delta\lambda$ , нм					

Все названные линии имеют дублетную структуру и легко отличаются от одиночных линий аргона, которые могут наблюдаться у некоторых экземпляров натриевых ламп. Измеряют обе составляющие дублета. Результаты измерений длин волн записывают в форме табл. 11.4.

## 11.9. Обработка результатов измерений

1. Обработку результатов начинают с вычисления волновых чисел (выражая их, как принято в спектроскопии, в обратных сантиметрах), после чего находят дублетное расщепление линий как в шкале волновых чисел  $\Delta\tilde{v}$ , так и в шкале длин волн  $\Delta\lambda$ . Результаты вычислений записывают в форме табл. 11.4. Там же записывают средние значения волновых чисел спектральных линий, найденные путем усреднения по двум компонентам дублетной структуры, а также соответствующие энергии фотонов  $E_\phi = \langle h\nu \rangle$ . Энергию фотонов удобно вычислять с помощью формулы

$$E_\phi(\text{эВ}) \cdot \lambda(\text{нм}) = 1240. \quad (11.28)$$

2. После этого находят энергии стационарных состояний атома натрия, выраженные в электронвольтах. Сначала, используя водородоподобие  $d$ -состояний ( $\Delta_d \approx 0$ ), по формуле (11.18) вычисляют энергию  $E_{nd}$  уровней  $4D, 5D, 6D, 7D, 8D$ . Далее с помощью правила частот Бора

$$E_k - E_i = h\nu \quad (11.29)$$

и схемы переходов (см. рис. 11.3) находят энергию уровней  $3P$  и  $3S$ . При этом используют соответствующие значения  $\langle h\nu \rangle$  из табл. 11.4. Аналогичным образом находят энергии уровней  $5S$  и  $6S$ . Энергию уровня  $3P$  предпочтительнее определять по переходу  $3P - 5D$ , поскольку водородоподобие состояния  $5d$  выше, чем у состояния  $4d$ .

Подставляя полученные значения  $E_{3S}$ ,  $E_{5S}$ ,  $E_{6S}$ ,  $E_{3P}$  в формулу (11.18), находят квантовые дефекты  $\Delta_{3S}$ ,  $\Delta_{5S}$ ,  $\Delta_{6S}$ ,  $\Delta_{3P}$ . Их используют далее для вычисления энергии  $E_{nS}$ ,  $E_{nP}$  уровней  $4S$ ,  $7S$ ,  $8S$ ,  $4P$ ,  $5P$ ,  $6P$ ,  $7P$ ,  $8P$ . При этом следует обратить внимание на то, что квантовые дефекты  $\Delta_{3S}$ ,  $\Delta_{5S}$ ,  $\Delta_{6S}$  различаются незначительно. Результаты будут более точными, если для вычисления  $E_{4S}$  использовать среднее арифметическое квантовых дефектов  $\Delta_{3S}$ ,  $\Delta_{5S}$ , а для вычисления энергии остальных  $S$ -уровней – квантовый дефект  $\Delta_{6S}$ . Все вычисления энергии выполняют до сотых долей электронвольта. Найденные значения энергии стационарных состояний записываются в форме табл. 11.5.

Таблица 11.5

$n$	3	4	5	6	7	8
$E_{ns}$ , эВ						
$E_{np}$ , эВ						
$E_{nd}$ , эВ						
$E_{nf}$ , эВ						

3. В масштабе 0,5 эВ/см, по данным табл. 11.5, строят схему уровней энергии атома натрия (без учета дублетной структуры) и указывают на ней переходы, соответствующие наблюдавшимся линиям. Анализируя схему уровней энергии, находят энергию ионизации  $W_i$  атома натрия (из основного состояния). С помощью формул (11.17) и (11.18) находят эффективный заряд атомного остова  $Z_{n,l}^*$  в состояниях  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ .

4. С помощью формулы (11.27) рассчитывают эффективный заряд  $Z_g^*$  для состояния  $3P$ , используя величину тонкого расщепления  $\langle \hat{V} \rangle$ , усредненную по всем линиям (предварительно убедившись, что такое усреднение имеет физический смысл). Результаты расчетов  $\Delta n$ ,  $I$ ,  $Z_{n,l}^*$ ,  $Z_g^*$ ,  $W_i$  заносят в табл. 11.6 и анализируют их.

Таблица 11.6

$\Delta_{3S}$	$\Delta_{5S}$	$\Delta_{6S}$	$\Delta_{3P}$	$\Delta_d$	$Z_{3S}^*$	$Z_{5S}^*$	$Z_{8S}^*$	$Z_{3P}^*$	$Z_{5P}^*$	$Z_{8P}^*$	$Z_g^*$	$W_i$ , эВ

5. Вычисляют минимальную и максимальную энергии фотонов, минимальное и максимальное волновые числа, а также максимальную и минимальную длины волн для главной, резкой, диффузной и фундаментальной серий атома натрия, результаты записывают в форме табл. 11.7.

Таблица 11.7

Серии	$h\nu_{\min}$ , эВ	$h\nu_{\max}$ , эВ	$\tilde{\nu}_{\min}$ , см <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}_{\max}$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lambda_{\min}$ , нм
Главная						
Резкая						
Диффузная						
Фундаментальная						

6. Находят значения энергии ионизации и первого потенциала возбуждения атома натрия.

### 11.10. Задания

1. Проведите наблюдения спектра излучения натрия. Измерьте длины волн дублетных компонент для 5 описанных линий. Схематически зарисуйте спектр, укажите на рисунке длины волн и цвета линий.

2. Выполните обработку результатов измерений в соответствии с указаниями предыдущего параграфа.

3. Заполните табл. 11.4–11.7 и постройте диаграмму уровней энергии атома натрия. Изобразите на ней наблюдавшиеся переходы.

4. Укажите на диаграмме уровней полученные значения  $E_{n,l}$ , а также энергии фотонов для наблюдавшихся линий, энергию ионизации и первый потенциал возбуждения атома натрия.

### 11.11. Контрольные вопросы

1. Какова структура электронных оболочек атомов щелочных элементов?

2. Сравните атом щелочного элемента с атомом водорода.

3. Опишите квантование энергии атома водорода.

4. Что такое квантовые числа? Каков их физический смысл?

5. Каковы символические обозначения состояний и уровней энергии?

6. Какова форма электронных облаков атома водорода?

7. Назовите состояния и квантовые числа электронов в атомах щелочных элементов.

8. Как строится диаграмма уровней энергии атомов щелочных элементов?

9. В чем состоит физическая причина снятия вырождения энергии щелочных атомов по орбитальному квантовому числу?

10. Объясните характер зависимости эффективного заряда  $Z_{n,l}^*$  от квантовых чисел  $n$  и  $l$ .

11. Назовите физическую причину дублетной структуры уровней энергии.

12. От чего зависит дублетное расщепление? Что такое  $Z_g^*$ ?
13. Объясните правила отбора по  $l$  и  $j$ . Какая информация о спектрах в них содержится?
14. Какие серии наблюдаются в спектре испускания атома натрия?
15. Какова тонкая структура линий в каждой из серий?

## **Лабораторная работа 12**

### **ТОНКАЯ СТРУКТУРА И ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ В АТОМНЫХ СПЕКТРАХ**

**Цель работы:** изучение основных закономерностей в распределении интенсивностей спектральных линий дублетной и триплетной структуры щелочных элементов методом фотоэлектрической спектроскопии.

#### **12.1. Вероятности спонтанных и вынужденных переходов**

Важнейшими квантовыми характеристиками процессов испускания и поглощения являются вероятности соответствующих переходов. Испускание может быть *спонтанным*, т. е. происходящим при отсутствии воздействия внешнего излучения (фотонов) в силу присущих атомной системе закономерностей, и *вынужденным* – происходящим под воздействием внешнего излучения.

Пусть имеется совокупность одинаковых частиц – атомов или молекул, которые могут испускать и поглощать фотоны частоты  $v = v_{ki} = (E_k - E_i)/\hbar$ . Число  $Z_{ki}^{(сп)}$  спонтанно испущенных за единицу времени фотонов будет пропорционально заселенности  $N_k$  верхнего уровня

$$Z_{ki}^{(сп)} = A_{ki} N_k. \quad (12.1)$$

Коэффициент пропорциональности  $A_{ki}$  называют *вероятностью спонтанного испускания* или *коэффициентом Эйнштейна для спонтанного испускания*. Коэффициент  $A_{ki}$  есть величина, отнесенная к единице времени и имеющая размерность, обратную размерности времени.

Число  $Z_{ik}^{(погл)}$  поглощенных за единицу времени фотонов пропорционально заселенности  $N_i$  нижнего уровня и плотности излучения  $u(v)$  данной частоты

$$Z_{ik}^{(погл)} = B_{ik} N_i u(v). \quad (12.2)$$

Коэффициент пропорциональности  $B_{ik}$  называют *коэффициентом Эйнштейна для поглощения*. Произведение  $B_{ik}u(v)$ , имеющее размерность, обратную размерности времени, представляет собой вероятность поглощения.

Наконец, число  $Z_{ki}^{(\text{вын})}$  фотонов частоты  $v = v_{ki}$ , испускаемых за единицу времени в результате воздействия излучения плотности  $u(v)$ , будет пропорционально  $N_k$  и  $u(v)$

$$Z_{ki}^{(\text{вын})} = B_{ki}N_k u(v). \quad (12.3)$$

Коэффициент пропорциональности  $B_{ki}$  называют *коэффициентом Эйнштейна для вынужденного испускания*, а  $B_{ki}u(v)$  представляет собой вероятность вынужденного испускания.

Коэффициенты  $B_{ik}$  и  $B_{ki}$  связаны между собой простым соотношением

$$g_i B_{ik} = g_k B_{ki}, \quad (12.4)$$

где  $g_i$  и  $g_k$  – кратности вырождения (статистические веса) уровней  $E_i$  и  $E_k$ .

Между коэффициентами Эйнштейна  $A_{ki}$  и  $B_{ki}$  существует весьма важное соотношение

$$A_{ki} = \frac{8\pi h v^3}{c^3} \frac{g_i}{g_k} B_{ik} = \frac{8\pi h v^3}{c^3} B_{ki}. \quad (12.5)$$

## 12.2. Силы осцилляторов

Соответствие, существующее между излучением классического осциллятора и вероятностями квантовых переходов, позволяет ввести для характеристики переходов особую величину – силу осциллятора.

Свободный классический осциллятор непрерывно теряет энергию путем излучения, и его колебания затухают. Энергия осциллятора  $U$  убывает по экспоненциальному закону

$$U = U_0 \exp(-\gamma_0 t). \quad (12.6)$$

Коэффициент затухания  $\gamma_0$  не зависит от начальной амплитуды и начальной энергии колебаний. Как показывает расчет,

$$\gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3}, \quad (12.7)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $m_e$  – масса электрона;  $v$  – частота колебаний. Если в начальный момент времени имелось  $N_0$  осцилляторов, то их полная энергия  $N_0 U$  будет убывать по закону

$$N_0 U = N_0 U_0 \exp(-\gamma_0 t). \quad (12.8)$$

Сопоставим этот результат с потерей энергии  $N_0$  возбужденными частицами, рассчитанной по квантовой теории. Для случая, когда имеется лишь один возможный переход с уровня  $E_2$  на уровень  $E_1$ , причем вероятность перехода равна  $A$ , число возбужденных частиц будет убывать по закону

$$N = N_0 \exp(-At). \quad (12.9)$$

Их полная энергия  $Nhv$  при этом будет уменьшаться по аналогичному закону

$$Nhv = N_0 hv \exp(-At). \quad (12.10)$$

Сравнение (12.10) и (12.8) показывает, что, если положить  $A = \gamma_0$ , оба эти закона дают одинаковое убывание полной энергии со временем, а при  $U_0 = hv$  они полностью совпадают.

Таким образом, коэффициент затухания  $\gamma_0$  с квантовой точки зрения, подтверждаемой опытом, дает вероятность перехода с частотой

$$v = (E_2 - E_1) / h.$$

Значение вероятности перехода, соответствующее коэффициенту затухания  $\gamma_0$  классического осциллятора, обозначим через  $A_0$ :

$$A_0 = \gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3}. \quad (12.11)$$

Действительная вероятность  $A_{ki}$  перехода с частотой  $v_{ik} = v$ , в общем случае, отличается от  $A_0$ . Определим силу осциллятора  $f_{ki}$  для данного перехода как отношение действительной вероятности перехода  $A_{ki}$  к  $A_0$ :

$$f_{ki} = \frac{A_{ki}}{A_0} = \frac{A_{ki}}{\gamma_0}, \quad (12.12)$$

или

$$A_{ki} = f_{ki} A_0 = f_{ki} \gamma_0. \quad (12.13)$$

При  $f_{ki} = 1$  получаем вероятность перехода  $A_{ki} = A_0 = \gamma_0$ .

Величина  $A_0 = \gamma_0$  представляет естественную единицу для измерения вероятностей спонтанных переходов.

Согласно (12.13) и (12.11)

$$A_{ki} = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3} f_{ki}. \quad (12.14)$$

В отличие от  $A_{ki}$  величина  $f_{ki}$  является безразмерной.

Различают силы осцилляторов для испускания  $f_{ki}$  и силы осцилляторов для поглощения  $f_{ik}$ , причем они связаны между собой соотношением, аналогичным формуле (12.4)

$$g_i f_{ik} = g_k f_{ki}. \quad (12.15)$$

Из формул (12.14) и (12.15) получаем выражение, связывающее вероятность спонтанного испускания  $A_{ki}$  с силой осциллятора для поглощения  $f_{ki}$

$$A_{ki} = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3} \frac{g_i}{g_k} f_{ik}. \quad (12.16)$$

### 12.3. Интенсивность спектральных линий в мультиплетах

Наряду с сериальными (частотными) закономерностями в спектрах существуют определенные закономерности в распределении интенсивности между спектральными линиями дублетной, триплетной и в общем случае мультиплетной структуры.

В случае свечения газовых разрядов (за исключением лазеров) индуцированные переходы не играют существенной роли, и при условии, что явления самопоглощения и рассеяния излучения в пределах излучающего объема отсутствуют, для интенсивности спектральных линий имеем

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h\nu_{ki}. \quad (12.17)$$

При термодинамическом равновесии распределение частиц по энергетическим уровням является больцмановским и описывается формулой

$$N_k = \frac{1}{Z} N_0 g_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right), \quad (12.18)$$

где  $N_0$  – общее количество частиц; а  $Z$  – статистическая сумма

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (12.19)$$

Отношение заселенностей двух уровней в состоянии термодинамического равновесия определяется выражением

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} \exp\left(-\frac{E_k - E_i}{kT}\right) = \frac{g_k}{g_i} \exp\left(\frac{-h\nu_{ki}}{kT}\right). \quad (12.20)$$

В этом случае для интенсивности спектральных линий имеем

$$I_{ki} = A_{ki} N_0 \frac{g_k}{Z} h\nu_{ki} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right). \quad (12.21)$$

Отношение интенсивностей двух спектральных линий, возникающих при переходах  $k \rightarrow i$  и  $l \rightarrow m$ , равно

$$\frac{I_{ki}}{I_{lm}} = \frac{g_k}{g_l} \frac{A_{ki}}{A_{lm}} \frac{v_{ki}}{v_{lm}} \exp\left(-\frac{E_k - E_l}{kT}\right). \quad (12.22)$$

Для линий с общим верхним уровнем (рис. 12.1) имеет место  $g_k = g_l$  и

$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{A_{ki}}{A_{kl}} \frac{v_{ki}}{v_{kl}}. \quad (12.23)$$

Заменяя с помощью формулы (12.16) отношение  $A_{ki}/A_{kl}$  отношением сил осцилляторов  $f_{ik}/f_{lk}$ , это последнее выражение можно представить в виде

$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{g_i}{g_l} \frac{f_{ik}}{f_{lk}} \left( \frac{v_{ki}}{v_{kl}} \right)^3. \quad (12.24)$$

Примером соотношения указанного вида может служить выражение для отношения интенсивностей спектральных линий *дублета резкой серии* щелочных элементов. Эти линии образуются в результате переходов между простым верхним (рис. 12.1, *a*) уровнем  $^2S_{1/2}$  и двойным нижним уровнем  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$  (рис. 12.1, *b*). Для достаточно узкого дублета (Li, Na)  $v_{ki}/v_{kl} \approx 1$ . Тогда

$$\frac{I_{ki}(^2S_{1/2}, ^2P_{3/2})}{I_{kl}(^2S_{1/2}, ^2P_{1/2})} = \frac{g_i}{g_l} \frac{f_{ik}}{f_{lk}}. \quad (12.25)$$

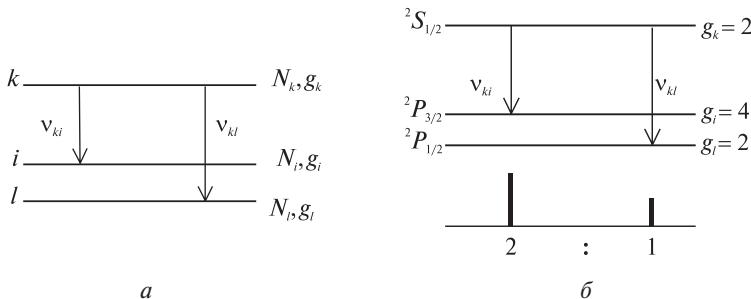


Рис. 12.1

По данным оптических измерений для таких дублетов  $f_{ik}/f_{lk} \approx 1$ . Принимая во внимание, что  $g = 2J + 1$ , получим

$$\frac{I_{ki}(^2S_{1/2}, ^2P_{3/2})}{I_{kl}(^2S_{1/2}, ^2P_{1/2})} = \frac{g_i}{g_l} = \frac{4}{2} = \frac{2}{1}. \quad (12.26)$$

Таким образом, для узкого дублета  $^2P_{1/2} - ^2P_{1/2, 3/2}$  интенсивности его компонент относятся как статистические веса дублетных уровней, вследствие чего *в дублетах резкой серии длинноволновая компонента вдвое интенсивнее коротковолновой*.

Случай двух спектральных линий с общим нижним уровнем при переходах  $k \rightarrow i$  и  $l \rightarrow i$  отражен на рис. 12.2.

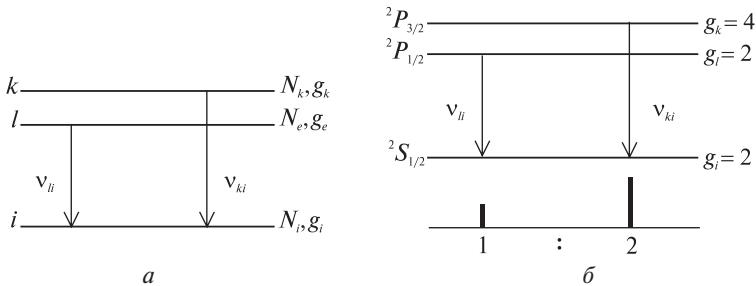


Рис. 12.2

Отношение интенсивностей спектральных линий  $I_{li}$  и  $I_{ki}$  равно

$$\frac{I_{li}}{I_{ki}} = \frac{N_l}{N_k} \frac{A_{li}}{A_{ki}} \frac{v_{li}}{v_{ki}} \quad (12.27)$$

или

$$\frac{I_{li}}{I_{ki}} = \frac{N_l}{N_k} \frac{g_k}{g_l} \frac{f_{il}}{f_{ik}} \left( \frac{v_{li}}{v_{ki}} \right)^3. \quad (12.28)$$

В данном случае отношение интенсивностей определяется не только отношением вероятностей переходов (или сил осцилляторов) и частот линий, но и отношением концентраций атомов, находящихся на верхних уровнях  $N_l / N_k$ . В зависимости от условий возбуждения заселенность верхних уровней может оказаться различной, поэтому отношение  $N_l / N_k$  может принимать различные значения. Следовательно, никаких общих выводов об отношении интенсивности этих линий сделать нельзя. Лишь в частном случае равновесной заселенности уровней по закону Больцмана формула (12.28) примет вид

$$\frac{I_{li}}{I_{ki}} = \frac{f_{il}}{f_{ik}} \left( \frac{v_{li}}{v_{ki}} \right)^3 \exp \left( -\frac{E_l - E_k}{kT} \right). \quad (12.29)$$

Рассмотрим отношение интенсивности спектральных линий дублета для главной серии щелочных элементов  $n^1P_{1/2, 3/2} - n^2S_{1/2}$  (рис. 12.2, б). В случае атома натрия дублет является достаточно узким, вследствие чего

$$v_{ki} \approx v_{li}, \quad \exp \left( -\frac{E_l - E_k}{kT} \right) \approx 1$$

и

$$\frac{I_{li}(^2P_{1/2}, ^2S_{1/2})}{I_{ki}(^2P_{3/2}, ^2S_{1/2})} = \frac{f_{il}}{f_{ik}}. \quad (12.30)$$

По измерениям аномальной дисперсии для дублетов главной серии отношение  $f_{ii} : f_{ik} \approx 1 : 2$ . Но отношение 1 : 2 равно отношению статистических весов верхних уровней  $g_i : g_k = 2 : 4 = 1 : 2$ . Таким образом, и в этом случае отношение интенсивностей составляющих дублета равно отношению статистических весов дублетного уровня. Отсюда следует вывод, что *в дублетах главной серии длинноволновая компонента в два раза слабее коротковолновой*.

Вывод о пропорциональности интенсивностей составляющих узкого сериального дублета статистическим весам расщепленного уровня, оказывается, можно обобщить на случай перехода между простым и расщепленным уровнями, относящимися к любой мультиплетности. При этом, если расщепленным является верхний уровень, правило оправдывается лишь при выполнении закона Больцмана (т. е. при термодинамическом равновесии).

Правила интенсивностей легко обобщить также для случая, когда и начальные, и конечные уровни сложные. Разберем случай диффузной серии щелочных элементов: нижние уровни  $^2P_{1/2, 3/2}$  имеют статистические веса 2 и 4; верхние уровни  $^2D_{3/2, 5/2}$  – статистические веса 4 и 6 (рис. 12.3).

В силу действия правил отбора при переходах между уровнями возникают три линии  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Если бы уровни  $^2D_{3/2}$  и  $^2D_{5/2}$  слились, то линии  $a$  и  $b$  совпали бы друг с другом и остались бы две линии  $c$  и  $(a+b)$ , интенсивности которых относились бы как статистические веса нижних уровней

$$\frac{I(a+b)}{I(c)} = \frac{4}{2}. \quad (12.31)$$

Естественно предположить, что интенсивность спектральной линии  $(a+b)$ , возникающая в результате слияния линий  $a$  и  $b$ , равна сумме их интенсивностей, т. е.  $I(a+b) = I(a) + I(b)$ , вследствие чего соотношение (12.31) перепишется следующим образом:

$$\frac{I(a) + I(b)}{I(c)} = \frac{4}{2}. \quad (12.32)$$

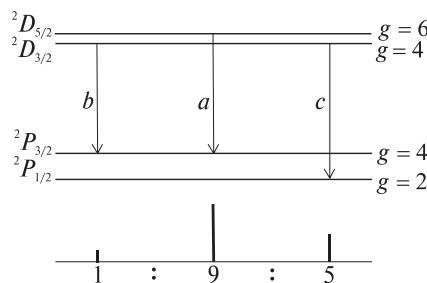


Рис. 12.3

Точно так же, если бы совпали уровни  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$ , то слились бы линии  $b$  и  $c$  и мы имели бы соотношение

$$\frac{I(a)}{I(b+c)} = \frac{I(a)}{I(b)+I(c)} = \frac{6}{4}. \quad (12.33)$$

Из (12.32) и (12.33) можно найти два отношения:  $I(a)/I(b)$  и  $I(a)/I(c)$ , откуда следует, что интенсивности компонент диффузной серии относятся как

$$I(a) : I(b) : I(c) = 9 : 1 : 5. \quad (12.34)$$

При использовании спектральных приборов с невысокой разрешающей способностью линии  $a$  и  $b$  обычно сливаются, и наблюдается дублет с отношением интенсивностей, определяемым формулой (12.31). Таким образом, *если линии возникают при комбинировании между двумя сложными уровнями, то суммарные интенсивности линий при слиянии верхних (или нижних) уровней в один общий относятся как статистические веса соответствующих верхних (или нижних) уровней.* Это правило известно под названием *правила сумм Доргело – Бюргера*.

## 12.4. Экспериментальная установка. Измерения

В данной работе изучается спектр испускания паров натрия в видимой области. Измерения длин волн и интенсивностей спектральных линий в спектре излучения натрия выполняются на автоматизированном спектрометре МС-01В. В этом спектрометре спектр регистрируется ПЗС-линейкой и выводится на монитор компьютера. Устройство спектрометра и порядок работы на нем описаны в руководстве по эксплуатации, которое прилагается к прибору.

Свечение паров натрия создается в натриевой лампе ДНаС-18 при пропускании через нее электрического тока. Лампа питается от сети переменного тока 220 В через последовательно включенный дроссель и автотрансформатор ЛАТР. С помощью автотрансформатора можно регулировать напряжение питания натриевой лампы, что дает возможность ослабить самопоглощение спектральных линий, переходя на режимы с пониженным напряжением. При этом внутри баллона лампы уменьшается концентрация атомов натрия, а следовательно, и самопоглощение линий главной серии (переходы  $3S - nP$ ).

Наиболее интенсивной линией в спектре натрия является желтая, соответствующая резонансному переходу  $3^2P - 3^2S$ . Левее наблюдается оранжевая линия  $5^2S - 3^2P$  сравнительно небольшой интенсивности. Правее от желтой видна вторая по интенсивности линия спектра

$4^2D - 3^2P$ . Далее следуют еще две хорошо различимые линии  $6^2S - 3^2P$  и  $5^2D - 3^2P$ . Все пять названных линий имеют дублетную структуру и легко отличаются от одиночных линий аргона, которые могут наблюдаваться у некоторых экземпляров натриевых ламп. Параметры перечисленных линий, расположенных в порядке убывания длин волн, приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Переход	Энергия возбуждения верхнего уровня, эВ	$\lambda$ , нм	$g_k A_{ki}, 10^8 \text{ с}^{-1}$
$5^2S - 3^2P$	4,12	616,0	0,56
		615,4	0,28
$3^2P - 3^2S$	2,10	589,6	0,90
		589,0	1,80
$4^2D - 3^2P$	4,28	568,8	1,80
		568,3	0,88
$6^2S - 3^2P$	4,51	515,4	0,38
		514,9	0,19
$5^2D - 3^2P$	4,59	498,3	
		497,9	

## 12.5. Задания

- Изучите порядок работы на спектрометре МС-01В. Подготовьте прибор к измерениям и с помощью эталонного спектра неона проверьте, а при необходимости откорректируйте его калибровку по длинам волн.
- Включите натриевую лампу ДНаС-18 при напряжении на автотрансформаторе 220 В и дайте ей прогреться 15 мин.
- Получите спектр паров натрия в области 480–620 нм. Определите для каждой пары спектральных линий (см. табл. 12.1) величину дублетного расщепления, а также отношение их интенсивностей.
- Уменьшите напряжение питания натриевой лампы до 100 В и через 15 мин (когда установится стационарный режим горения лампы) повторите измерения отношения интенсивностей в дублетах в соответствии с указаниями предыдущего пункта.
- Проанализируйте полученные результаты, сопоставляя их с выводами теории.

## 12.6. Контрольные вопросы

- Какие разновидности излучательных переходов реализуются в атомах и молекулах?
- Как вводятся коэффициенты Эйнштейна и каков их физический смысл?

3. Какими соотношениями связаны коэффициенты Эйнштейна?
4. Как вводится понятие силы осциллятора?
5. Как распределяются атомы (молекулы) по энергетическим уровням при термодинамическом равновесии?
6. Поясните понятия статистического веса и статистической суммы. Как они вычисляются?
7. От чего и как зависит интенсивность спектральной линии?
8. Каково отношение интенсивностей спектральных линий с общим верхним уровнем?
9. Каково отношение интенсивностей спектральных линий с общим нижним уровнем?
10. Чему равно отношение интенсивностей в дублетах резкой серии атомов щелочных элементов?
11. Чему равно отношение интенсивностей в дублетах главной серии атомов щелочных элементов?
12. Чему равно отношение интенсивностей в триплетах диффузной серии атомов щелочных элементов?
13. В чем состоит правило сумм Доргелло – Бюргера и каково его обоснование?

### *Лабораторная работа 13*

## **ШИРИНА УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ**

**Цель работы:** изучение представлений о естественной ширине уровней энергии и спектральных линий и о причинах их уширения; получение спектрограмм ртути при различных условиях возбуждения, их обработка и оценка вклада различных физических механизмов в уширение спектральных линий.

### **13.1. Естественная ширина спектральных линий**

**Классическое рассмотрение.** Согласно классической механике любое периодическое движение частицы в ограниченной области пространства можно рассматривать как наложение гармонических движений. Для этого достаточно представить проекции  $x(t)$ ,  $y(t)$ ,  $z(t)$  вектора перемещений частицы в виде ряда Фурье, например:

$$x(t) = \sum_i a_i \cos(2\pi\nu_{0i} t + \phi_{0i}), \quad (13.1)$$

где  $a_i, v_{0i}, \Phi_{0i}$  — амплитуда, частота и начальная фаза  $i$ -го колебания (линейного гармонического осциллятора). Частоты  $v_{0i}$  кратны основной частоте, равной  $1/T$ , где  $T$  — период движения. Если частица заряжена, то согласно классической электродинамике при таком движении она непрерывно излучает электромагнитные волны, которые можно рассматривать как суперпозицию полей излучения, порождаемых каждым из этих осцилляторов.

Поле излучения отдельного осциллятора представляет собой монохроматическую волну, частота которой совпадает с частотой его движения, а мощность излучения (энергия, уносимая излучением за единицу времени) равна

$$W_{\text{кл}} = \frac{4\pi^3 e^2 a^2 v_0^4}{3\varepsilon_0 c^3}, \quad (13.2)$$

где  $c$  — скорость света;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная;  $e$  — заряд частицы.

Если линейный гармонический осциллятор обладает в начальный момент времени энергией  $E_0$  и далее не получает энергии извне, то потери на излучение приводят к затуханию колебаний. При этом энергия осциллятора убывает по закону

$$E(t) = E_0 \exp(-\gamma_0 t) = E_0 \exp(-t/\tau_0), \quad (13.3)$$

с коэффициентом затухания  $\gamma_0$  и характерным временем затухания  $\tau_0$ , где

$$\gamma_0 = 1/\tau_0 = 2\pi e^2 v_0^2 / (3m\varepsilon_0 c^3), \quad (13.4)$$

$m$  — масса излучающей частицы.

Затухающие колебания не являются гармоническими (и даже периодическими), и следовательно, излучение не будет строго монохроматической волной — оно будет наложением волн с непрерывным набором частот, сосредоточенным в основном в достаточно малом (при слабом затухании) интервале.

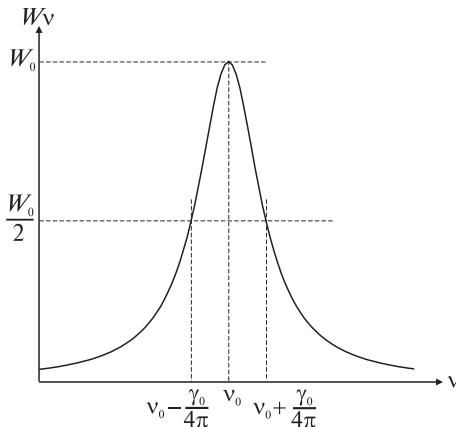
Чтобы охарактеризовать распределение интенсивности излучения по частотам вводят спектральную плотность  $W_v(v)$ , определяемую соотношением  $dW = W_v(v)dv$ , где  $dW$  — мощность излучения в интервале частот  $v$ ,  $v+dv$ . Понятно, что  $\int_0^\infty W_v(v)dv = W$ , где  $W$  — суммарная мощность излучения.

График зависимости  $W_v(v)$  определяет контур спектральной линии.

Для спектральной плотности излучения осциллятора с коэффициентом затухания  $\gamma_0$  и собственной частотой  $\gamma_0$  в классической электродинамике выводится формула

$$W_v(v) = W_0 \frac{(\gamma_0/2)^2}{4\pi^2(v - v_0)^2 + (\gamma_0/2)^2}. \quad (13.5)$$

График функции  $W_v(v)$ , построенный согласно (13.5), называют естественным контуром линии (рис. 13.1). Полуширина спектральной линии называется шириной ее контура при ординате, равной половине максимального значения  $W_v(v)$ . Легко проверить, что для (13.5) максимум интенсивности  $W_v(v)$ , равный  $W_0$ , достигается при  $v = v_0$ , а ее половинное значение  $W_0/2$  – при  $v = v_0 \pm \gamma_0/4\pi$ .



*Ruc. 13.1*

Таким образом, естественная полуширина для контура линии (13.5)

$$\Delta v_0 = 2 \frac{\gamma_0}{4\pi} = \frac{\gamma_0}{2\pi} = \frac{e^2 v_0^2}{3m \epsilon_0 c^3}. \quad (13.6)$$

Переходя к длинам волн с помощью соотношения  $|\Delta v/v| = |\Delta \lambda/\lambda|$ , получаем

$$\Delta \lambda_0 = e^2 / (3m \epsilon_0 c^2), \quad (13.7)$$

так что естественная полуширина в шкале длин волн по классической теории не зависит от частоты  $v_0$ .

Как известно, выводы классической теории излучения, прекрасно подтверждающиеся в случае макроскопических явлений, резко противоречат наблюдаемым закономерностям, характерным для излучения атомов. Полное согласие между теорией и экспериментом достигнуто в рамках квантовой электродинамики.

**Элементы квантовой теории.** Согласно квантовой теории, находясь в стационарном состоянии, атом не излучает; электромагнитное излучение испускается или поглощается при переходе атома из одного стационарного состояния в другое. Частота этого излучения  $v_{ik}$  определяется разностью энергий указанных состояний согласно соотношению  $E_i - E_k = h v_{ik}$ .

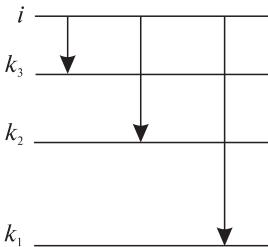


Рис. 13.2

Если  $E_i > E_k$ , то в результате перехода  $i \rightarrow k$  энергия электромагнитного поля увеличивается на  $h\nu_{ik}$  — происходит испускание фотона энергии  $h\nu_{ik}$ , а при  $k \rightarrow i$  — поглощение.

Поглощение всегда вызвано воздействием на атом, тогда как испускание может происходить и без явного внешнего воздействия — спонтанно. Вероятность спонтанного перехода с испусканием за единицу времени с  $i$ -го уровня на  $k$ -й — коэффициент Эйнштейна  $A_{ik}$  — можно вычислить методами квантовой электродинамики. Если коэффициент  $A_{ik}$  известен, то легко найти число спонтанных переходов с  $i$ -го уровня на  $k$ -й для совокупности одинаковых невзаимодействующих друг с другом атомов за время  $dt$ . Это число равно  $dZ_{ik} = A_{ik} N_i dt$ , где  $N_i$  — заселенность  $i$ -го уровня (количество атомов с энергией  $E_i$ ).

Таким образом, убыль заселенности  $i$ -го уровня за время  $dt$  в результате спонтанных переходов с него на все нижележащие уровни (рис. 13.2) равна сумме  $dZ_{ik}$  по всем  $k < i$ , т. е.

$$-dN_i = \sum_{k < i} dZ_{ik} = N_i \sum_{k < i} A_{ik} dt. \quad (13.8)$$

Вводя обозначение  $A_i = \sum_{k < i} A_{ik}$  для суммарной вероятности спонтанных переходов на все нижележащие уровни и интегрируя (13.8), получаем

$$N_i(t) = N_i(0) \exp(-A_i t) = N_i(0) \exp(-t/\tau_i). \quad (13.9)$$

Следовательно, возбужденные стационарные состояния атома на самом деле являются квазистационарными — обладающими конечным временем жизни. При этом величина  $\tau_i = 1/A_i$  имеет смысл естественного (обусловленного спонтанными переходами) среднего времени жизни атома на  $i$ -м уровне.

Согласно общим принципам квантовой теории уровень энергии для квазистационарного состояния не строго дискретен, а является квазидискретным — обладает некоторой шириной  $\Delta E$ , связанной с его временем жизни  $\tau$  соотношением

$$\Delta E \approx \hbar/\tau. \quad (13.10)$$

Следовательно, естественная (обусловленная спонтанными переходами) ширина  $i$ -го уровня  $\Delta E_i$  определяется вероятностью  $A_i = \sum_{k < i} A_{ik}$ :

$$\Delta E_i \approx \hbar/\tau_i = \hbar A_i = \hbar \sum_{k < i} A_{ik}. \quad (13.11)$$

Таким образом, в строгом смысле стационарно лишь основное состояние атома и дискретен лишь его самый нижний уровень энергии.

Понятно, что из-за квазидискретности уровней для частоты излучения, возникающего при переходе между ними, получится не строго определенное значение  $v_{ik}$ , а некоторый интервал частот, характеризуемый величиной

$$\Delta v_{ik} = (\Delta E_i + \Delta E_k) / h = (A_i + A_k) / (2\pi) = (1/\tau_i + 1/\tau_k) / (2\pi). \quad (13.12)$$

В квантовой электродинамике доказывается, что контур линии при этом выражается формулой, совпадающей по виду с классической формулой (13.5), в которую, однако, вместо  $\gamma_0$  следует подставить величину  $\gamma_{ik} = 1/\tau_i + 1/\tau_k = A_i + A_k$ . Таким образом,

$$W_v(v) = W_v(v_{ik}) \frac{(\gamma_{ik}/2)^2}{4\pi^2(v - v_{ik})^2 + (\gamma_{ik}/2)^2}, \quad (13.13)$$

а формула (13.12) дает как раз естественную полуширину спектральной линии в шкале частот. При этом суммарную мощность спонтанного испускания для данного перехода легко получить, умножив число спонтанных переходов за единицу времени  $dZ_{ik} / dt = A_{ik} N_i$  на энергию кванта  $h v_{ik} = E_i - E_k$ :

$$W_{ik}^{\text{сп}} = h v_{ik} A_{ik} N_i. \quad (13.14)$$

### 13.2. Уширение спектральных линий из-за эффекта Доплера и столкновений

Изложенное выше справедливо в приближении невзаимодействующих между собой покоящихся атомов. Наблюдаемая на опыте ширина спектральных линий излучения макроскопических систем, как правило, значительно больше естественной ширины. Рассмотрим два основных механизма дополнительного уширения линий.

**Доплеровское уширение.** Тепловое движение приводит к тому, что у одной части атомов имеется составляющая скорости  $v_1$ , направленная к наблюдателю, а у другой – от наблюдателя. В первом случае будет регистрироваться увеличенная частота, а во втором – уменьшенная. Для разности этих частот получается простое соотношение

$$\Delta v / v = 2 v_1 / c. \quad (13.15)$$

Поскольку средняя кинетическая энергия теплового движения атома равна  $3kT/2$ , можно принять, что  $m_0 v_1^2 / 2 \approx kT/2$ , и сделать оценку для доплеровского сдвига частоты:

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right)_{\text{Допл}} = \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda}\right)_{\text{Допл}} \approx \frac{2}{c} \sqrt{\frac{kT}{m_0}}, \quad (13.16)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $m_0$  – масса атома. Более строгое рассмотрение дает для доплеровской полуширины спектральной линии выражение

$$\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda}\right)_{\text{Допл}} = \frac{2\sqrt{2\ln 2}}{c} \sqrt{\frac{kT}{m_0}} \approx 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{A_r}}, \quad (13.17)$$

где  $A_r$  – относительная атомная масса.

**Уширение из-за столкновений.** В результате столкновений время жизни атома на некотором уровне будет (в среднем) ограничено величиной  $\tau_{\text{ст}}$  – средним промежутком времени между двумя столкновениями, которое может оказаться существенно меньшим, чем  $\tau_i = 1/A_i$ . Соответствующее эффективное уширение уровня энергии можно оценить исходя из соотношения (13.10):  $\Delta E_{\text{ст}} \approx \hbar/\tau_{\text{ст}}$ . Из-за уширения уровней произойдет и уширение спектральных линий на величину порядка

$$\Delta v_{\text{ст}} = \frac{1}{2\pi\tau_{\text{ст}}}. \quad (13.18)$$

Для оценки  $\tau_{\text{ст}}$  заметим, что внутрь воображаемого цилиндра с радиусом основания  $2r_{\text{эф}}$  и высотой  $vdt$  (рис. 13.3) попадут  $4\pi r_{\text{эф}}^2 vndt$  центров атомов, где  $r_{\text{эф}}$  – эффективный радиус атома,  $n$  – концентрация (число атомов в единице объема). Таким образом, движущийся со скоростью  $v$  атом за единицу времени испытает в среднем  $4\pi r_{\text{эф}}^2 vn$  столкновений, а средний промежуток времени между двумя столкновениями будет равен

$$\tau_{\text{ст}} = 1/(4\pi r_{\text{эф}}^2 vn). \quad (13.19)$$

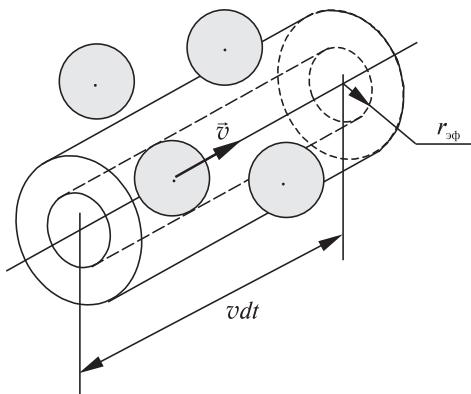


Рис. 13.3

Отсюда с помощью соотношений  $p = nkT$ ,  $\langle m_0 v^2 / 2 \rangle = 3kT/2$  для газа с температурой  $T$  и давлением  $p$  получается

$$\tau_{\text{ст}} = \frac{\sqrt{m_0 k T}}{4\pi \sqrt{3} p r_{\text{эф}}^2}. \quad (13.20)$$

Заметим, что учет движения остальных атомов несколько уменьшил бы полученный результат. Используя (13.18), (13.20) и переходя к длинам волн, получаем оценку для ударного (столкновительного) уширения спектральных линий в газах:

$$\Delta\lambda_{\text{ст}} \approx \frac{2\sqrt{3} p r_{\text{эф}}^2}{c \sqrt{m_0 k T}} \lambda^2 \approx 50 \frac{N_A p r_{\text{эф}}^2}{c \sqrt{A_r T}} \lambda^2. \quad (13.21)$$

При использовании формулы (13.21) следует учитывать ее оценочный характер и не отождествлять  $r_{\text{эф}}$  с газокинетическим радиусом атома.

### 13.3. Экспериментальная установка. Измерения

В данной работе изучается зависимость уширения спектральной линии ртути  $\lambda = 435,83$  нм от условий возбуждения. Исследование проводится для двух источников света: ртутных ламп ПРК-4 и ДРШ-250, в которых давление и плотность паров ртути существенно различны. В лампе ПРК-4 давление  $p \approx 1$  атм, в то время как в лампе ДРШ-250 – около 15 атм. Понятно, что во втором случае спектральные линии будут более широкими.

В первом варианте выполнения работы применяется фотометрический метод. Прежде всего при помощи спектрографа высокого разрешения (например, ИСП-51 с камерой УФ-90) на фотопластинках получают спектрограммы – негативные изображения участка спектра ртути, содержащего линию 435,83 нм, для двух источников – ламп ПРК-4 и ДРШ-250. Изменение степени почернения фотопластинки в пределах спектральной линии содержит информацию о ее контуре  $W_v(v)$ . Для количественного изучения степени почернения производится фотометрирование спектрограмм. Оно состоит в измерении величины пропускания  $D_1$  света как функции координаты  $x$ , изменяющейся вдоль исследуемого участка спектрограммы. Пропусканием света  $D_1$  называют отношение  $I / I_\Phi$ , где  $I$  – интенсивность света, проходящего через малый участок спектрограммы в пределах спектральной линии;  $I_\Phi$  – интенсивность для такого же участка вне линии (фоновая интенсивность). Пропускание  $D_1$  как функцию  $x$  можно измерить с помощью микрофотометра, устройство и принцип действия которого описаны в отдельной инструкции.

С ростом спектральной плотности  $W_v$  степень почернения растет, а пропускание падает. Соответствующим выбором экспозиции при съемке

спектрограммы можно достигнуть обратно пропорциональной зависимости между величиной пропускания света  $D_1$  и плотностью  $W_v$ . Это облегчает задачу построения экспериментального контура  $W_v(v)$  спектральной линии по результатам фотометрирования – интенсивность  $W_v$  будет прямо пропорциональна величине  $I_\phi / I$ .

Таким образом, для определения полуширины спектральной линии следует построить график зависимости  $I_\phi / I$  от координаты  $x$ , отсчитываемой по лимбу микрометрического винта микрофотометра. На графике находят геометрическую полуширину линии  $\Delta x$  как ширину графика на половине его высоты. Умножив  $\Delta x$  на обратную линейную дисперсию  $\tilde{d}$ , получают искомую полуширину спектральной линии, выраженную в нанометрах.

Величину  $\tilde{d}$  также находят из спектрограммы. Фотометрируемый участок выбирают таким образом, чтобы он включал в себя помимо линии  $\lambda = 435,83$  нм также линии  $\lambda = 434,75$  нм и  $\lambda = 433,92$  нм.

Последние две из них используют для определения  $\tilde{d}$  с помощью соотношения  $\tilde{d} = |\lambda_1 - \lambda_2| / |x_1 - x_2|$ , где  $x_1$  и  $x_2$  – отсчеты микрометрического винта, соответствующие максимумам поглощения линий  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

Экспериментальные значения полуширины сравнивают со значениями  $\Delta\lambda_{\text{ест}}^{\text{КП}}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{ест}}^{\text{KB}}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{Доп}}$  и  $\Delta\lambda_{\text{ст}}$ , рассчитанными теоретически с учетом различий в условиях возбуждения для двух ртутных ламп: ПРК-4 ( $p = 1,0 \cdot 10^5$  Па,  $T = 500$  К) и ДРШ-250 ( $p = 1,5 \cdot 10^6$  Па,  $T = 1000$  К). Необходимые значения вероятностей переходов  $A_{ik}$  приведены на диаграмме (рис. 13.4). Эффективный радиус атома ртути принимается равным  $r_{\text{эф}} = 1,5$  нм. Полученные результаты сводятся в таблицу.

Второй вариант выполнения работы основан на фотоэлектрическом методе регистрации спектров. Применение этого метода дает возможность сразу получать готовые контуры спектральных линий, по которым находят их полуширину.

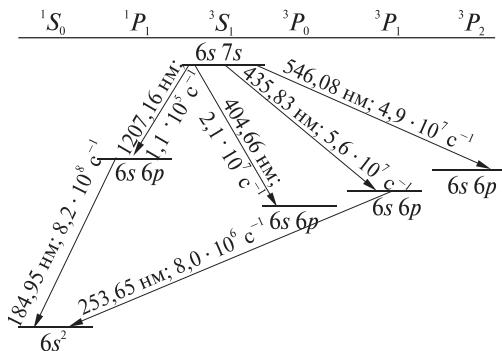


Рис. 13.4

## 13.4. Задания

1. Изучите устройство и принципы действия приборов по прилагаемым к ним инструкциям.
2. Получите спектрограммы излучения ртутного пара при различных условиях возбуждения (для ламп ПРК-4 и ДРШ-250).
3. Проведите фотометрирование спектрограмм. Для спектральной линии ртути  $\lambda = 435,83$  нм для обеих ламп постройте контуры линий.
4. Найдите обратную линейную дисперсию и определите полуширину спектральных контуров.
5. Используя значения вероятностей переходов  $A_{ik}$  и параметры условий возбуждения в лампах, рассчитайте теоретические значения  $\Delta\lambda_{\text{ест}}^{\text{кл}}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{ест}}^{\text{кв}}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{Допл}}$  и  $\Delta\lambda_{\text{ст}}$  для линии  $\lambda = 435,83$  нм спектра ртути для обеих ламп.
6. Выясните главную причину уширения спектральной линии ртути  $\lambda = 435,83$  нм в излучении ламп ПРК-4 и ДРШ-250, оцените среднее время жизни атома ртути в состоянии  $6s7s\ ^3S_1$  и уточните значение эффективного радиуса атома  $r_{\text{эфф}}$ .

## 13.5. Контрольные вопросы

1. Объясните причины, приводящие к появлению естественной ширины спектральной линии (по классической и квантовой моделям).
2. Как вводятся коэффициенты Эйнштейна, в чем состоит их физический смысл?
3. Как связаны время жизни и ширина уровня энергии? Каков их порядок величин для атома?
4. Чем определяется естественная ширина спектральной линии?
5. Чем определяется интенсивность спектральной линии?
6. Как рассчитать средний промежуток времени между столкновениями атомов в газе?
7. Объясните физический механизм доплеровского уширения спектральной линии.
8. Какова физическая причина уширения спектральных линий из-за столкновений атомов?
9. Какое влияние на ширину спектральной линии оказывают температура, давление и плотность излучающего газа?

## Лабораторная работа 14

### ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ

**Цель работы:** выявление закономерностей в характеристических рентгеновских спектрах испускания и поглощения, полученных методом компьютерного моделирования; определение энергии связи и постоянной

экранирования внутренних электронов в атомах различных элементов; использование закона Мозли для определения неизвестных элементов.

### **14.1. Две разновидности рентгеновского излучения**

Обычно рентгеновское излучение получают при бомбардировке быстрыми электронами поверхности какого-либо вещества в твердом состоянии. При этом возникает два типа рентгеновского излучения: *тормозное* и *характеристическое*. Экспериментально они легко различаются: спектр тормозного излучения является *сплошным*, а характеристического — *линейчатым*. Чаще всего одновременно образуются оба типа рентгеновских лучей. На фоне сплошного тормозного спектра наблюдаются резкие характеристические линии, интенсивность которых может во много раз превышать интенсивность фона. Длины волн линий характеристического спектра зависят только от вещества мишени. Именно этим и обусловлено его название. В случае же, когда энергия электронов меньше некоторой определенной величины (для каждого вещества своей), то возникает только тормозное излучение.

Физические механизмы образования характеристического и тормозного излучений существенно различны. Тормозное излучение возникает в результате торможения электронов, внедряющихся в вещество, электрическим полем атомных ядер. Характеристическое излучение вызывается перестройкой электронных оболочек атомов при выбывании из них одного из внутренних электронов, и поэтому вид характеристического спектра зависит от электронной структуры атома. Это дает возможность с помощью характеристических рентгеновских спектров исследовать строение атомов.

Для рассмотрения связи между характеристическим спектром и атомной структурой необходимо прежде всего иметь базовые квантово-механические представления о строении и свойствах многоэлектронных атомов (в объеме сведений, изложенных на с. 100–110).

### **14.2. Происхождение характеристического излучения**

Каждая линия рентгеновского характеристического излучения возникает в результате перехода атома с одного энергетического уровня на другой. Ее частота определяется правилом частот Бора

$$h\nu = E_1 - E_2. \quad (14.1)$$

Поскольку рентгеновское излучение коротковолновое, разность энергий начального и конечного состояний атома очень велика и в случае тяжелых элементов в тысячи раз превосходит соответствующую разность

в оптических областях спектра. Это означает, что при таких переходах должно изменяться состояние не только внешних, но и более прочно связанных *внутренних* электронов атома. Для этого, однако, необходимо, чтобы во внутренних электронных оболочках атома появились свободные места, на которые могли бы переходить электроны из более удаленных от ядер оболочек. В обычном состоянии атома свободных мест во внутренних оболочках нет — они являются замкнутыми, т. е. содержат максимальное разрешенное принципом Паули число электронов. Свободные места, или «дырки», можно создать, воздействуя на атом быстрыми электронами, фотонами высоких энергий или другими быстрыми частицами, способными выбить один из внутренних электронов.

Пусть, например, электрон выбивается из наиболее глубокого слоя (*K*-слоя). В результате этого энергия атома, превратившегося в ион, возрастает на энергию ионизации из *K*-слоя. Обозначим через  $E_1$  энергию атома с дыркой в *K*-слое. В эту дырку может переместиться электрон из соседнего *L*-слоя. Таким образом, *K*-слой окажется заполненным, а дырка появится уже в *L*-слое. Энергия  $E_2$  атома с дыркой в *L*-слое меньше исходной энергии  $E_1$ , поскольку электроны *L*-слоя имеют меньшую энергию связи. Если при таком переходе испускается рентгеновский квант, то его частота будет определяться соотношением (14.1). В дырку *L*-слоя может перейти электрон из *M*-слоя с испусканием рентгеновского кванта меньшей частоты. То же может произойти с электроном из *N*-слоя и т. д. Подобные переходы могут осуществляться не только между соседними слоями, но, например, между слоями *M* и *K*, *N* и *K* и т. д. В результате этих процессов возникает весь спектр рентгеновского характеристического излучения атома.

### 14.3. Рентгеновские уровни энергии

При удалении внутреннего электрона атом превращается в ион, обладающий запасом энергии, равным энергии связи удаленного электрона. Этот запас энергии определяет положение соответствующего *рентгеновского уровня* энергии. Поскольку электроны разных внутренних слоев имеют разные энергии связи, то в результате ионизации может возникнуть целый набор рентгеновских уровней.

На диаграмме рентгеновских уровней энергии выше всего расположится *K*-уровень, а значительно ниже будут лежать *L*-, *M*- и *N*-уровни (рис. 14.1).

Если принять границу ионизации внешнего электрона за нуль энергии, то оптические уровни (соответствующие основному и возбужденным состояниям нейтрального атома) попадут на диаграмме в область отрицательных значений энергии.

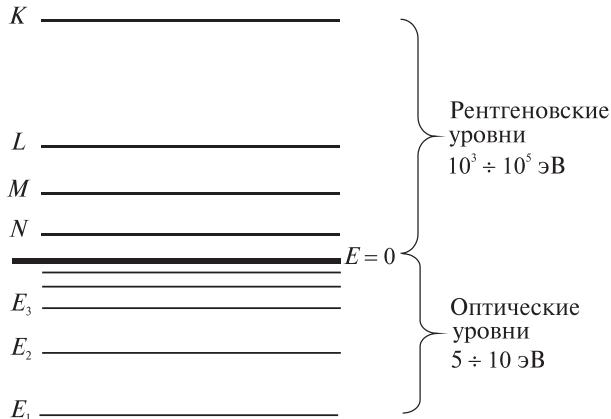


Рис. 14.1

Отметим, что диапазон оптических уровней энергии обычно составляет не более 10 электронвольт, а диапазон рентгеновских уровней охватывает до нескольких десятков тысяч электронвольт (масштаб диаграммы на рис. 14.1 не выдержан).

Сравним между собой схемы рентгеновских и оптических уровней. Между ними имеются существенные различия. Уровень с наименьшим главным квантовым числом  $n = 1$  на схеме оптических уровней лежит ниже всех, тогда как на схеме рентгеновских уровней уровень с  $n = 1$  (т. е. *K*-уровень) лежит выше всех. Таким образом, схема рентгеновских уровней представляет собой обращение оптической схемы.

Более детальное рассмотрение показывает, что каждый рентгеновский уровень (кроме *K*-уровня) состоит из относительно близко расположенных подуровней. Дело в том, что энергия связи электрона зависит от трех его квантовых чисел (главного  $n$ , орбитального  $l$  и квантового числа полного момента  $j$ ) и этих наборов троек для электронов заданного слоя может быть несколько. Энергия рентгеновского подуровня  $E_i$  выражается формулой

$$E_i = \frac{A(Z - \sigma_i)^2}{n^2}, \quad (14.2)$$

где индекс  $i$  соответствует совокупности квантовых чисел  $n, l, j$ ; постоянная  $A = 13,6$  эВ;  $Z$  – порядковый номер элемента;  $n$  – главное квантовое число;  $\sigma_i$  – постоянная экранирования, слабо зависящая от  $Z$ .

Зависимость энергии  $E_i$  от главного квантового числа  $n$  обусловлена электростатическим взаимодействием данного электрона с ядром и дру-

гими электронами атома, от орбитального числа  $l$  – разной степенью влияния на это взаимодействие других электронов, а от числа  $j$  – спин-орбитальным взаимодействием, имеющим магнитную природу. Основной вклад в энергию связи электрона вносит его кулоновское взаимодействие с ядром. Величина этого вклада совпадает с энергией связи электрона в водородоподобной системе и равна  $AZ^2/n^2$ . Наличие остальных электронов уменьшает эту энергию – они как бы «заслоняют», или «экранируют», данный электрон от ядра, что формально можно выразить как уменьшение заряда ядра  $Z$  на величину  $\sigma_i$ , характеризующую степень экранирования. Замена фактического заряда ядра  $Z$  эффективным зарядом  $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma_i$  и приводит к формуле (14.2).

Вклад спин-орбитального взаимодействия в энергию связи пропорционален  $Z^4$  с очень малым коэффициентом. Этот вклад относительно мал для легких и средних элементов, но оказывается заметным для элементов, находящихся в конце Периодической системы.

Характер зависимости  $E_i$  от квантовых чисел таков, что по мере увеличения каждого из трех квантовых чисел энергия  $E_i$  убывает. Сильнее всего  $E_i$  зависит от главного квантового числа  $n$ , поэтому тесно расположенные подуровни, относящиеся к данному  $n$ , отделены от подуровней, относящихся к  $n \pm 1$  большими энергетическими интервалами.

Не трудно найти возможные значения трех квантовых чисел электрона из внутренних слоев. Каждому такому набору отвечает спектральный терм и рентгеновский подуровень энергии (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Слой	$K$	$L$			$M$				
		2			3				
$n$	1	0	1	1	0	1	1	2	2
$l$	0	0	1	1	0	1	1	2	2
$j$	1 2	1 2	1 2	3 2	1 2	1 2	3 2	3 2	5 2
Терм	$1S_{1/2}$	$2S_{1/2}$	$2P_{1/2}$	$2P_{3/2}$	$3S_{1/2}$	$3P_{1/2}$	$3P_{3/2}$	$3D_{3/2}$	$3D_{5/2}$
Подуровень	$K$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$	$M_5$

Эти же наборы квантовых чисел относятся и к рентгеновскому иону, т. е. к атому с «дыркой» в соответствующем слое. Действительно, внутренние оболочки исходного атома замкнуты; их орбитальный и спиновый моменты импульса равны нулю, и оболочка, из которой был удален электрон, приобретает момент, равный по модулю и противоположный по направлению моменту этого электрона.

Как следует из табл. 14.1, рентгеновский уровень состоит из  $2n - 1$  подуровней, так что нерасщепленным оказывается только  $K$ -уровень.

Диаграмма рентгеновских уровней с учетом их расщепления изображена на рис. 14.2.

Обращает на себя внимание, что эта диаграмма аналогична «перевернутой» диаграмме для атомов щелочных элементов.

В главных чертах диаграмма рентгеновских уровней одинакова для всех элементов. Однако для легких элементов она короче, чем для тяжелых за счет отсутствия части нижних уровней. Это связано с тем, что в атомах легких элементов меньше электронов, а следовательно, и замкнутых электронных оболочек. Кроме того, диаграммы для разных элементов различаются масштабом: чем больше порядковый номер элемента, тем дальше отстоят аналогичные уровни друг от друга. Это приводит к тому, что характеристические рентгеновские спектры разных элементов оказываются очень похожими, поскольку сохраняются их общие пропорции. Данное свойство принципиально отличает их от оптических спектров атомов, которые имеют свой индивидуальный рисунок для каждого элемента.

Излучательные переходы, образующие характеристический рентгеновский спектр, возможны лишь между теми рентгеновскими уровнями, которые отвечают правилам отбора, таким же как и для оптических спектров щелочных атомов:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1. \quad (14.3)$$

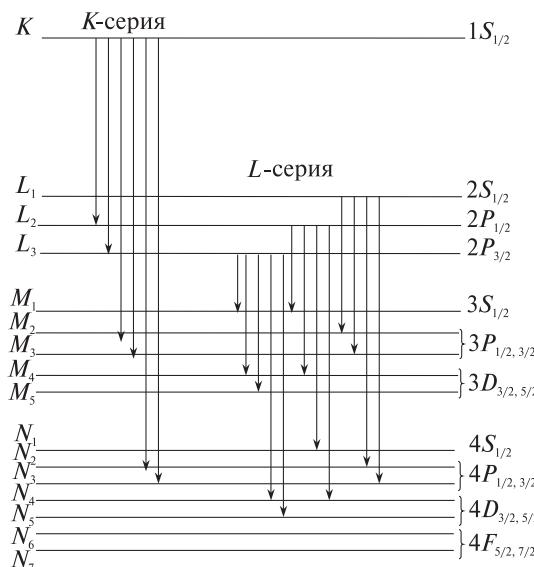


Рис. 14.2

Некоторые переходы, удовлетворяющие правилам отбора (14.3), изображены на рис. 14.2 стрелками. Характеристический спектр состоит из *серий* спектральных линий, которые обозначаются буквами *K*, *L*, *M*, *N*, ... по верхнему уровню. Так, *K*-серия возникает при переходах с *K*-уровня на лежащие ниже *L*-, *M*- и *N*-подуровни; *L*-серия – при аналогичных переходах с *L*-подуровней; *M*-серия – при переходах с *M*-подуровней и т. д. (на рис. 14.2 представлены лишь две спектральные серии: *K* и *L*).

Из приведенного объяснения возникновения характеристического рентгеновского излучения следует, что при выбивании наиболее прочно связанных электронов из *K*-слоя возникает не только *K*-серия, но и весь рентгеновский спектр. Вообще, при возбуждении какой-либо серии или линии рентгеновского излучения появляются также все серии и линии с большими длинами волн.

#### 14.4. Закон Мозли

Обратимся к формуле (14.2) для энергии рентгеновских подуровней. В этой формуле постоянная экранирования  $\sigma_i$  очень слабо зависит от порядкового номера элемента *Z*, но заметным образом – от квантовых чисел *n* и *l*. Для электронов *K*-слоя экранирующее действие остальных электронов наименьшее и постоянная экранирования  $\sigma_i$  невелика: от 2 до 3. Электроны *L*-слоя экранируются сильнее, и для них  $\sigma_i = 12 \div 15$ . Точные значения  $\sigma_i$  могут быть определены экспериментально.

Энергия рентгеновских квантов в соответствии с правилом частот Бора (14.3) равна

$$hv = E_{i1} - E_{i2} = \frac{A(Z - \sigma_{i1})^2}{n_1^2} - \frac{A(Z - \sigma_{i2})^2}{n_2^2}. \quad (14.4)$$

Вследствие очень большого различия значений  $E_{i1}$  и  $E_{i2}$  оказывается возможным ввести эмпирические постоянные экранирования прямо для спектральных линий. Тогда последняя формула приобретает более простой вид

$$hv = A(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (14.5)$$

где эмпирическая постоянная экранирования  $\sigma$  остается почти одинаковой для одних и тех же линий в спектрах разных элементов. В результате из (14.5) следует, что *квадратный корень из частоты рентгеновской линии есть линейная функция от Z*:

$$\sqrt{v} = b(Z - \sigma), \quad (14.6)$$

причем  $b = \sqrt{\frac{A}{h} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)}$  есть величина постоянная для данной спектральной линии. Эта закономерность была экспериментально открыта в 1913 г. английским физиком Г. Мозли и получила название *закона Мозли*.

Закон Мозли сыграл решающую роль в установлении физического смысла порядкового номера элемента в Периодической системе Менделеева. Кроме того, с его помощью были найдены правильные порядковые номера некоторых элементов. В частности, Мозли поменял порядковые номера у никеля и кобальта (до этого никель (Ni) имел меньший порядковый номер, чем кобальт (Co), а также оставил место для элемента с порядковым номером  $Z=43$  (технеция), который в то время не был известен.

Подчеркнем, что закон Мозли является следствием того, что спектральные линии в характеристических спектрах, сохраняя свое взаимное расположение, перемещаются в сторону меньших длин волн при переходе к элементам с большим порядковым номером  $Z$ .

## 14.5. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Рентгеновский спектр поглощения

Эксперимент показывает, что интенсивность пучка рентгеновских лучей уменьшается при прохождении через вещество, причем уменьшение интенсивности тем заметнее, чем больше толщина вещества. Это происходит из-за того, что рентгеновское излучение взаимодействует с электронами атомов вещества. Основными процессами взаимодействия являются *рассеяние* и *фотоэлектрическое поглощение* рентгеновских квантов.

Оба эти процесса носят вероятностный характер. Вероятность испытать взаимодействие тем больше, чем больше количество атомов лежит на пути кванта. Убыль квантов  $-dN$  в параллельном пучке после прохождения слоя вещества толщиной  $dx$  определяется очевидным равенством

$$-dN = \mu N(x) dx, \quad (14.7)$$

где  $N(x)$  – число квантов, входящих в слой  $dx$ ;  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления. Отсюда с учетом того, что интенсивность пучка пропорциональна количеству квантов, получаем

$$I_l = I_0 e^{-\mu l}, \quad (14.8)$$

где  $I_0$  – интенсивность пучка, падающего на вещество;  $I_l$  – интенсивность этого пучка после прохождения слоя толщиной  $l$ .

Коэффициент ослабления  $j$  может быть представлен в виде

$$\mu = r + k, \quad (14.9)$$

где  $r$  – коэффициент рассеяния; а  $k$  – коэффициент поглощения.

Характер рассеяния зависит от соотношения между энергией квантов и энергией связи электронов в атомах. В случае рассеяния на слабо связанных электронах имеет место эффект Комptonа, при котором частота рассеянного излучения оказывается меньше частоты исходного излучения. При этом рассеяние на разных электронах происходит независимо. В случае же рассеяния квантов на сильно связанных электронах рассеянное излучение имеет ту же частоту, что и падающее, и когерентно с ним. Обычно рассеяние пренебрежимо мало по сравнению с поглощением.

Поглощение рентгеновских фотонов с энергией меньше 1 МэВ происходит за счет *фотоионизации* атомов. При этом из атома выбивается один из его внутренних электронов. Этот процесс происходит тем вероятнее, чем тяжелее атом. Коэффициент фотоионизационного поглощения в общих чертах описывается формулой

$$k \sim Z^4 \lambda^3. \quad (14.10)$$

Из этой формулы следует, что коэффициент поглощения рентгеновских лучей возрастает с увеличением их длины волны. Так, например, мягкое тормозное излучение, возникающее в телевизионной трубке ( $V = 10$  кВ), ослабляется в 1000 раз стеклом толщиной всего 1 мм. Рентгеновские же лучи, испускаемые рентгеновской трубкой при напряжении  $V = 50$  кВ, проходят через такое стекло практически без ослабления. Для уменьшения их интенсивности в 1000 раз потребовалось бы стекло толщиной 10 см. Формула (14.10) показывает, что коэффициент поглощения очень быстро возрастает с увеличением атомного номера вещества. В частности, у свинца ( $Z = 82$ ) он в 1600 раз больше, чем у алюминия ( $Z = 13$ ). Поэтому для защиты от рентгеновских лучей применяют вещества с большим атомным номером, главным образом свинец.

Формула (14.10) передает лишь общий характер зависимости коэффициента поглощения от длины волны. Реальный спектр поглощения рентгеновских лучей веществом существенно сложнее. Типичный его вид показан на рис. 14.3.

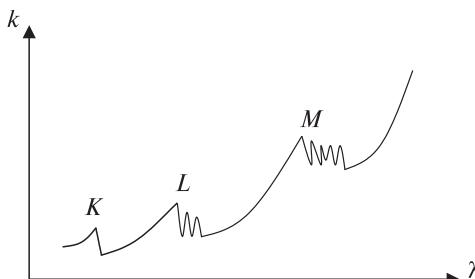


Рис. 14.3

Спектр состоит из сплошных полос, которые имеют резкие края (зубцы) со стороны больших длин волн.

Происхождение зубцов имеет простое физическое объяснение. При малых длинах волн, пока энергия фотонов больше энергии связи всех без исключения электронов, фотоионизация происходит в результате выбивания электронов из всех слоев ( $K, L, M, N, \dots$ ), и коэффициент поглощения монотонно возрастает с увеличением  $\lambda$ . Как только  $\lambda$  достигает значения, при котором энергия фотонов станет меньше энергии связи  $K$ -электронов, их выбивание прекращается, и коэффициент поглощения скачкообразно уменьшается. Это соответствует резкому  $K$ -краю полосы поглощения. Следующие три зубца соответствуют трем разным значениям энергии связи ( $E_L, E_{L_2}, E_{L_3}$ ) электронов  $L$ -слоя, а группа из пяти зубцов – энергиям связи  $M$ -электронов ( $E_{M_1}, E_{M_2}, E_{M_3}, E_{M_4}, E_{M_5}$ ).

В спектрах поглощения тяжелых элементов возможно появление  $N$ - и  $O$ -зубцов.

Таким образом, рентгеновские спектры поглощения дают замечательную возможность непосредственно находить значения энергий связи внутренних электронов, а следовательно, и рентгеновские уровни энергии. Для этого достаточно измерить длины волн краев полос поглощения и вычислить энергии соответствующих фотонов.

Очевидно также, что для краев полос поглощения закон Мозли должен выполняться еще лучше, чем для линий характеристического спектра испускания. Действительно, для краев полос поглощения

$$h\nu_{\text{погл}} = E_i = \frac{A(Z - \sigma_i)^2}{n^2},$$

откуда

$$\sqrt{\nu_{\text{погл}}} = b(Z - \sigma_i), \quad (14.11)$$

причем  $b = \frac{\sqrt{A/h}}{n}$  есть константа. В эти соотношения входят постоянная экранирования  $\sigma_i$  и главное квантовое число  $n$ , относящиеся непосредственно к данному состоянию рентгеновского иона.

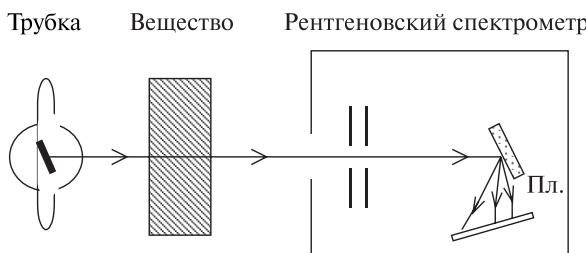


Рис. 14.4

Рентгеновские спектры поглощения получают с помощью рентгеновского спектрометра, пропуская через исследуемое вещество тормозное рентгеновское излучение, имеющее сплошной спектр (рис. 14.4).

В спектрометре спектр поглощения регистрируется фотопластинкой (Пл.), почернение которой при разных длинах волн  $\lambda$  легко трансформировать в график зависимости коэффициента поглощения от длины волны.

## 14.6. Компьютерное моделирование рентгеновских спектров. Измерения

Используемая в работе компьютерная программа позволяет моделировать рентгеновские спектры испускания и поглощения для 16 разных элементов. Спектры 10 из них можно вывести на экран, вводя название элемента. Спектры остальных 6 элементов появляются на экране компьютера в режиме случайной выборки, без указания принадлежности спектра тому или иному элементу.

При моделировании спектра испускания учитывается, что спектр состоит из двух составляющих, соответствующих тормозному и характеристическому излучению. Спектр испускания представляется на экране в виде графика зависимости спектральной плотности  $I_\lambda$  интенсивности излучения рентгеновской трубки (либо газовой струи, бомбардируемой электронами – в случае криптона и ртути) от длины волны. Моделируется, однако, не вся характеристическая составляющая спектра, а лишь наиболее интенсивные линии: три линии из  $K$ -серии и четыре – из  $L$ -серии. Спектр испускания можно получать при разных ускоряющих напряжениях.

Спектр поглощения имеет вид графика зависимости коэффициента поглощения  $k$  от длины волны  $\lambda$ . На этом графике на монотонное увеличение коэффициента поглощения накладываются скачкообразные «срывы», соответствующие  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -краям полос поглощения.

В компьютерной программе предусмотрена возможность измерения длин волн характеристических линий и краев полос поглощения с помощью перемещаемой вдоль спектра измерительной линии.

Для более точных измерений  $\lambda$  служит кнопка «Увеличить». При нажатии на нее в окне «Участок спектра» появляется растянутая часть спектра в интервале  $\pm 0,01$  нм от измерительной линии. С помощью второй измерительной линии и движка, находящихся в окне «Участок спектра», производится более точное измерение длины волны с погрешностью около 0,0001 нм.

Включив компьютер и активизировав программу, моделирующую рентгеновские спектры, сначала следует провести измерения длин волн в *спектрах поглощения*. В первую очередь выполняют измерения *K*-краев полос поглощения для всех 10 элементов списка, а результаты измерений  $\lambda_k$  оформляются в виде табл. 14.2

Таблица 14.2

Характеристики	Элемент									
	Ca	Fe	Kr	Pd	Sn	Ba	Er	Pt	Ra	U
Z										
$\lambda_k$ , нм										
$E_k$ , кэВ										
$\sigma$										

Затем выполняют измерения длин волн *K*-, *L*- и *M*-краев полос поглощения для платины (Pt) и урана (U), занося результаты измерений  $\lambda_i$  в табл. 14.3.

Таблица 14.3

Край полосы	K	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$	$M_5$
Pt	$\lambda_i$ , нм								
	$E_i$ , кэВ								
U	$\lambda_i$ , нм								
	$E_i$ , кэВ								

Используя результаты измерений длин волн, вычисляют энергию связи  $E_k$  *1s*-электрона и соответствующую постоянную экранирования  $\sigma$  для всех элементов, содержащихся в табл. 14.2. Строят график зависимости  $\sigma$  от порядкового номера элемента *Z* и дают физическое объяснение хода этого графика.

По данным таблицы 14.3 находят значение 9 верхних рентгеновских подуровней  $E_i$  для Pt и U и строят две диаграммы в рекомендуемом масштабе 1 мм/кэВ.

Дальнейшие измерения выполняются в *спектрах испускания*. В первую очередь для проверки закона Мозли измеряют длину волны самой коротковолновой характеристической линии *K*-серии. Она является крайней в группе из трех линий, расположенных возле коротковолновой границы тормозного спектра. Измерения выполняют при максимальном напряжении 115 кВ для всех 10 элементов списка, а также для одного из неизвестных элементов. Результаты заносят в табл. 14.4.

Таблица 14.4

Характеристики	Элемент									
	Ca	Fe	Kr	Pd	Sn	Ba	Er	Pt	Ra	U
$Z$										
$\lambda_1$ , нм										
$\sqrt{1/\lambda_1}$ , нм <sup>-2</sup>										

Диаграмму Мозли строят по данным табл. 14.4 и с ее помощью определяют неизвестный элемент. Эта диаграмма представляет собой график, по оси ординат которого откладывают  $\sqrt{1/\lambda}$ , а по оси абсцисс – порядковый номер элемента  $Z$ . В соответствии с законом Мозли (14.11) построенный график должен быть практически прямолинейным.

В спектрах испускания платины (Pt) и урана (U) измеряют длины волн всех семи моделируемых характеристических линий: трех в  $K$ -серии и четырех в  $L$ -серии. Результаты записываются в форме табл. 14.5.

Таблица 14.5

Линия	K-серия			L-серия			
	$K - M_3$	$K - L_3$	$K - L_2$	$L_2 - M_4$	$L_2 - M_1$	$L_3 - M_5$	$L_3 - M_1$
Pt	$\lambda_k$ , нм						
	$E_k$ , кэВ						
	Энергия перехода						
U	$\lambda_k$ , нм						
	$E_k$ , кэВ						
	Энергия перехода						

Полученные длины волн используют для вычисления энергии фотонов  $E_\phi$  (в килоэлектронвольтах) и сравнивают  $E_\phi$  с энергиями соответствующих переходов, рассчитанными по данным табл. 14.3.

На построенных диаграммах рентгеновских уровней энергии Pt и U вертикальными стрелками изображают переходы, отвечающие наблюдавшимся линиям характеристического спектра.

## 14.7. Задания

- Выполните измерения длин волн  $K$ -краев полосы поглощения для 10 элементов (Cu, Fe, Kr, Pd, Sn, Ba, Er, Pt, Ra, U).
- Выполните измерения длин волн  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -краев полос поглощения для платины (Pt) и урана (U).

3. Вычислите энергию связи  $1s$ -электрона и соответствующую постоянную экранирования для всех 10 элементов списка.
4. Постройте график функции  $E_{1s}(Z)$  – зависимости энергии связи  $1s$ -электрона от порядкового номера элемента  $Z$ , а также график функции  $\sigma_{1s}(Z)$  – зависимости постоянной экранирования  $\sigma_{1s}$  от  $Z$ ; дайте физическое объяснение хода этих графиков.
5. Найдите значения энергий 9 верхних рентгеновских подуровней для Pt и U и постройте диаграммы уровней этих элементов.
6. Выполните измерения длин волн  $\lambda_i$  самой коротковолновой линии спектра испускания для 10 перечисленных в задании элементов, а также для одного неизвестного элемента.
7. Постройте диаграмму Мозли в виде графика зависимости  $\sqrt{1/\lambda}$  от номера элемента  $Z$  и с ее помощью определите неизвестный элемент.
8. В спектрах испускания Pt и U измерьте длины волн всех семи моделируемых характеристических линий.
9. По измеренным длинам волн вычислите энергии соответствующих фотонов и сравните их с энергиями переходов, используя значения энергии рентгеновских подуровней, найденные в задании 5.
10. На диаграммах рентгеновских уровней Pt и U изобразите переходы вертикальными стрелками.

## 14.8. Контрольные вопросы

1. Каков наиболее распространенный способ получения рентгеновского излучения?
2. В чем принципиальное различие тормозного и характеристического рентгеновских спектров?
3. Каковы физические механизмы образования тормозного и характеристического рентгеновского излучения?
4. В чем состоит смысл понятия «одночастичное приближение» в квантово-механической задаче о многоэлектронном атоме?
5. Что такое эффективная потенциальная энергия электрона в сложном атоме? Из каких частей она состоит?
6. На чем основана применимость приближения центрального поля для сложных атомов? Что такое кулоновское поле?
7. Какие квантовые числа вводятся для описания состояния отдельного электрона в атоме в приближении центрального поля?
8. Каково содержание принципа Паули? Как формулируется этот принцип применительно к электронам в атоме?
9. Что такое электронные оболочки и слои? Как найти выражения для максимального количества электронов в оболочке и слое?

10. Какие факты указывают на то, что образование характеристического рентгеновского излучения происходит во внутренних электронных слоях атома?
11. Какие процессы в атоме приводят к испусканию характеристического рентгеновского излучения?
12. Как соотносятся между собой рентгеновские и оптические уровни энергии? Пояснить с помощью диаграммы уровней.
13. Какие физические взаимодействия в атоме вносят вклад в энергию рентгеновского подуровня?
14. Между какими рентгеновскими подуровнями возможны излучательные переходы?
15. Каково содержание закона Мозли? На основе каких законов и каким путем его можно вывести?
16. Какие процессы приводят к ослаблению рентгеновского излучения при его прохождении через вещество?
17. Какова структура рентгеновского спектра поглощения? Чем различаются рентгеновские спектры поглощения для разных элементов?

## **Лабораторная работа 15**

### **СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ИОДА**

**Цель работы:** изучение строения и свойств двухатомных молекул, связи внутримолекулярных движений с оптическими спектрами; экспериментальное исследование электронного спектра поглощения молекулы иода; расчет по полученным данным энергии диссоциации, частоты колебаний, силовой постоянной и постоянной ангармоничности.

#### **15.1. Молекула**

Молекула – наименьшая часть определенного вещества, являющаяся носителем его основных химических и физических свойств и способная к самостоятельному существованию. Молекула состоит из различных или одинаковых атомов, соединенных в единое целое *химическими связями*. Число атомов, входящих в молекулу, может принимать значения от двух ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  и т. д.) до сотен тысяч (например, молекулы белков). В образовании химической связи определяющую роль играет электрическое притяжение электронов к ядрам атомов. Однако решить проблему химической связи и объяснить физические и химические свойства молекул оказалось возможным только на основе квантовой теории.

## 15.2. Виды движений в молекуле и разделение ее энергии на части

В отличие от атома в молекуле кроме *движения электронов* происходят движения, в которых участвуют ядра: *колебания ядер* около положений равновесия и *вращение молекулы* как целого в пространстве. Энергии всех этих движений квантуются, что приводит к более сложной, чем у атома, структуре энергетических уровней.

Строго говоря, эти уровни, т. е. совокупность возможных значений полной энергии молекулы, следует находить на основе уравнения Шрёдингера, в котором должны быть учтены все виды движений и взаимодействий в молекуле. Точное решение такого уравнения даже в случае двухатомной молекулы невозможно. Однако с достаточной точностью задачу можно свести к трем связанным между собой, но решаемым последовательно, более простым задачам: электронной, колебательной и вращательной. В этом приближении волновую функцию молекулы представляют в виде произведения волновых функций трех видов движения:  $\Psi = \Psi_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{кол}} \cdot \Psi_{\text{вр}}$ , а ее полную энергию – в виде суммы соответствующих энергий

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}. \quad (15.1)$$

## 15.3. Электронная энергия двухатомной молекулы

На первом этапе решается уравнение Шрёдингера для волновой функции  $\Psi_{\text{эл}}$ , описывающей поведение электронов в молекуле, ядра которой неподвижны и находятся на определенном расстоянии  $\rho$  друг от друга. В результате решения электронной задачи для двухатомной молекулы при всех возможных значениях  $\rho$  ( $0 < \rho < \infty$ ) получится, в отличие от атома, не набор чисел – уровней энергии, а набор функций  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$  (так называемых конфигурационных кривых) (ср. рис. 15.1 и рис. 15.2).

Поскольку в  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$  входят все виды внутримолекулярной энергии, кроме кинетической энергии ядер, функция  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$  играет роль эффективной потенциальной энергии для задачи об их относительном движении. В связи с этим функции  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$  часто обозначают через  $U_m(\rho)$ , называя их *потенциальными кривыми*.

Необходимым условием устойчивости молекулы в определенном электронном состоянии является наличие минимума у функции  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$  при некотором  $\rho = \rho_{0m}$  – равновесном межъядерном расстоянии (рис. 15.2). Для таких состояний поведение функции  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$  в главных чертах состоит в том, что при отклонении от  $\rho_{0m}$  в сторону меньших значений  $\rho$  она неограниченно возрастает (из-за отталкивания ядер), а в сторону больших – ее

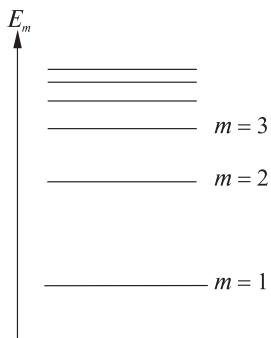


Рис. 15.1

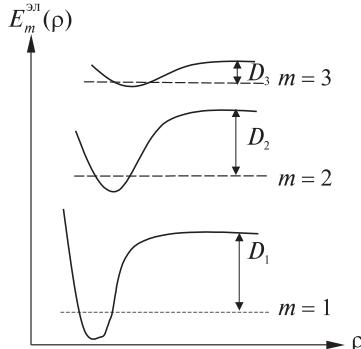


Рис. 15.2

рост ограничен конечным пределом  $E_m^{\text{эл}}(\infty)$  (так как при  $\rho \rightarrow \infty$  взаимное притяжение атомов стремится к нулю).

Если полная энергия молекулы достигнет значения  $E_m^{\text{эл}}(\infty)$ , молекула распадается — диссоциирует на атомы.

С ростом числа  $m$  (т. е. при переходе ко все более возбужденным электронным состояниям) вид конфигурационных кривых изменяется: уменьшается глубина минимума, а равновесное расстояние  $\rho_{0m}$  возрастает (см. рис. 15.2). Часто уже второе возбужденное состояние ( $m = 3$ ) не реализуется — молекула становится неустойчивой.

Таким образом, наиболее важными характеристиками каждого электронного состояния молекулы являются: равновесное расстояние  $\rho_{0m}$ , минимальное значение электронной энергии  $E_m^{\text{эл}}(\rho_{0m})$  и разность энергий  $E_m^{\text{эл}}(\infty) - E_m^{\text{эл}}(\rho_{0m})$ . Эта разность (с точностью до энергии нулевых колебаний, см. ниже) равна **энергии диссоциации** молекулы  $D_m$  для соответствующего электронного состояния.

Химическая связь будет тем прочнее, чем глубже минимум на конфигурационной кривой, т. е. чем больше  $D_m$ . Как правило, наиболее велика энергия диссоциации основного ( $m = 1$ ) электронного состояния молекулы.

Интервал энергий между последовательными электронными состояниями молекул уменьшается с ростом числа  $m$  и, как и для атомов, по порядку величины составляет 1–10 эВ.

## 15.4. Колебательная энергия двухатомной молекулы

Задача о колебаниях двухатомной молекулы решается с помощью одномерного уравнения Шрёдингера для волновой функции  $\psi_{\text{кол}}(\rho)$ . В нем в качестве потенциальной энергии  $U(\rho)$  следует использовать электронную

энергию  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$ . Каждому электронному состоянию соответствуют своя конфигурационная кривая  $E_m^{\text{эл}}(\rho) = U_m(\rho)$ , и для молекулы возникает целый набор колебательных задач.

Подбор выражения для функции  $U_m(\rho)$  с учетом как теоретических соображений, так и экспериментальных данных производится на основе той или иной модели.

**Модель гармонического осциллятора.** Разложим потенциальную функцию  $U(\rho)$  в ряд Тейлора вблизи положения равновесия  $\rho_0$ :

$$U(\rho) = U(\rho_0) + \left( \frac{dU}{d\rho} \right)_{\rho_0} (\rho - \rho_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{d\rho^2} \right)_{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 + \\ + \frac{1}{6} \left( \frac{d^3U}{d\rho^3} \right)_{\rho_0} (\rho - \rho_0)^3 + \dots \quad (15.2)$$

Учитывая, что функция  $U(\rho)$  имеет минимум при  $\rho = \rho_0$  (так что  $\left( \frac{dU}{d\rho} \right)_{\rho_0} = 0$ ), и пренебрегая в (15.2) кубическим и всеми последующими слагаемыми, получаем

$$U(\rho) - U(\rho_0) = \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{d\rho^2} \right)_{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 = \frac{1}{2} k (\rho - \rho_0)^2, \quad (15.3)$$

где  $k = \left( \frac{d^2U}{d\rho^2} \right)_{\rho_0}$  – коэффициент жесткости связи атомов в молекуле (ее силовая постоянная). Систему, обладающую потенциальной энергией (15.3), называют *линейным гармоническим осциллятором* (ЛГО). Согласно классической механике ЛГО совершает гармонические колебания с частотой

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/M}, \quad (15.4)$$

где  $M$  – масса осциллятора (в случае двухатомной молекулы – приведенная масса ядер).

В квантовой механике задача об ЛГО решается точно. При этом уровни энергии гармонического осциллятора определяются выражением

$$E_v = h\nu_{\text{кол}} \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (15.5)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  – колебательное квантовое число. Согласно (15.5) основному состоянию ( $v = 0$ ) гармонического осциллятора соответствует минимальная энергия  $\frac{1}{2} h\nu_{\text{кол}}$  – так называемая

энергия нулевых колебаний, а разность энергий соседних уровней постоянна и равна  $\hbar\nu_{\text{кол}}$  (рис. 15.3).

**Модель ангармонического осциллятора.** Эта модель учитывает, что конфигурационная кривая  $U(\rho)$  реальной молекулы близка к параболе лишь возле дна потенциальной ямы, а при больших отклонениях  $\rho$  от  $\rho_0$  – существенно от нее отличается. Правая ветвь «реального» потенциала  $U(\rho)$  более пологая, чем у параболы, и следовательно, такая потенциальная яма расширяется с ростом энергии быстрее, чем для гармонического осциллятора (ср. рис. 15.3 и рис. 15.4). Как можно строго показать, в этом случае колебательные уровни энергии будут (в отличие от равноотстоящих уровней ЛГО) постепенно сближаться друг с другом по мере продвижения к границе диссоциации. Таким образом, отличие конфигурационной кривой  $U(\rho)$  реальной молекулы от параболы  $U(\rho_0) + \frac{1}{2}k(\rho - \rho_0)^2$ , приводящее к необходимости учета в разложении (15.2) ангармонических слагаемых, приводит и к отклонениям от формулы (15.5) для колебательных уровней. Поправки к (15.5) принято записывать в виде разложения по степеням числа  $v + \frac{1}{2}$ :

$$E_v = \hbar\nu_{\text{кол}} \left( v + \frac{1}{2} \right) - x \hbar\nu_{\text{кол}} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + y \hbar\nu_{\text{кол}} \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (15.6)$$

с коэффициентами  $x, y, \dots$ , которые носят название постоянных ангармоничности. Обычно эти постоянные достаточно малы, причем  $0 < x \ll 1$ ,  $|y| \ll x$  и т. д. В отличие от ЛГО количество колебательных уровней у двухатомных молекул, как правило, конечно: квантовое число  $v$  принимает значения  $v = 0, 1, 2, \dots, v_{\text{тр}}$  (рис. 15.4).

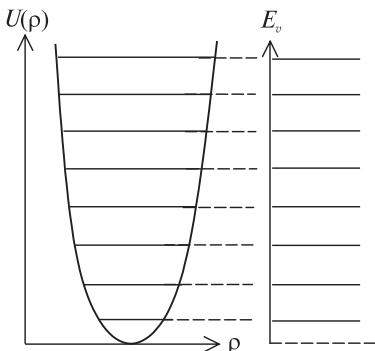


Рис. 15.3

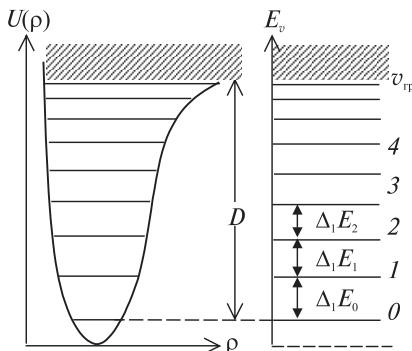


Рис. 15.4

Понятно, что условием осуществления химической связи является наличие в потенциальной яме хотя бы одного колебательного уровня и что энергия диссоциации  $D$  равна глубине ямы за вычетом энергии нулевых колебаний (см. рис. 15.2, рис. 15.4).

Если сообщить молекуле энергию, большую чем энергия диссоциации  $D$ , то в процессе распада каждый из ее атомов приобретет некоторую скорость. Поскольку кинетическая энергия поступательного движения может принимать непрерывный (неквантованный) ряд значений, выше границы диссоциации энергетический спектр будет сплошным (см. рис. 15.4).

Ограничимся в дальнейшем в формуле (15.6) *первой поправкой на ангармоничность*:

$$E_v = h\nu_{\text{кол}} \left( v + \frac{1}{2} \right) - xh\nu_{\text{кол}} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (15.7)$$

Тогда колебательная энергия молекулы в состоянии с числом  $n=0$  (энергия нулевых колебаний) будет равна

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_{\text{кол}} - \frac{1}{4} xh\nu_{\text{кол}}, \quad (15.8)$$

а расстояния между соседними колебательными уровнями — *первые разности энергии*  $\Delta_1 E_v = E_{v+1} - E_v$  — в соответствии с формулой (15.7) не останутся постоянными (как это было бы у ЛГО) — по мере роста энергии они будут линейно убывать:

$$\Delta_1 E_v = E_{v+1} - E_v = h\nu_{\text{кол}} - 2xh\nu_{\text{кол}}(v+1). \quad (15.9)$$

Согласно (15.9) количество колебательных уровней оказывается конечным, причем максимальное — *граничное* — колебательное число  $v_{\text{тр}}$  будет приближенно равно

$$v_{\text{тр}} \approx \frac{1}{2x} \quad (15.10)$$

и тем самым непосредственно связано с постоянной ангармоничности  $x$ .

Энергия диссоциации  $D$ , очевидно, равна сумме всех первых разностей  $\Delta_1 E_v$ :

$$D = \sum_{v=0}^{v_{\text{тр}}-1} \Delta_1 E_v. \quad (15.11)$$

Выражение (15.11), содержащее  $v_{\text{тр}}$  слагаемых, в силу (15.9) представляет собой сумму членов арифметической прогрессии, убывающих от  $h\nu_{\text{кол}} - 2xh\nu_{\text{кол}}$  до нуля, и следовательно,

$$D = \frac{1}{2} (h\nu_{\text{кол}} - 2xh\nu_{\text{кол}}) v_{\text{тр}}. \quad (15.12)$$

Учитывая, что  $x \ll 1$ , вместо (15.12) можно принять

$$D = \frac{1}{2} h\nu_{\text{кол}} v_{\text{тр}}. \quad (15.13)$$

Каждому электронному состоянию принадлежит своя конфигурационная кривая и, следовательно, своя система колебательных уровней.

Интервалы энергии у колебательных уровней значительно меньше, чем у электронных, и по порядку величины равны  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  эВ.

## 15.5. Вращательная энергия двухатомной молекулы

Эта часть энергии молекулы определяется из уравнения Шрёдингера для вращательного движения. При этом электронное и колебательное состояния считают заданными, а расстояние между ядрами в первом приближении считают неизменным (используют модель жесткого ротатора). Вращательную энергию двухатомной молекулы можно связать с ее моментом импульса  $L$  по известной из механики формуле  $E_{\text{вр}} = \frac{L^2}{2I}$ , где  $I$  – момент инерции молекулы относительно оси вращения, проходящей через ее центр масс перпендикулярно оси молекулы. Модуль момента импульса принимает квантованные значения:

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (15.14)$$

где  $J = 0, 1, 2, \dots$  – вращательное квантовое число. Таким образом,

$$E_{\text{вр}} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (15.15)$$

где  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$  – вращательная постоянная. Формально из (15.15) следует, что вращательные уровни образуют бесконечную расходящуюся систему. Реально, однако, существует предельная вращательная энергия, при которой центробежные силы «разрывают» молекулу. По мере приближения к этому пределу формула (15.15) теряет применимость.

Интервалы энергии для низких вращательных уровней на два порядка меньше, чем для колебательных, и составляют  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  эВ.

## 15.6. Схема уровней энергии двухатомной молекулы

В рассматриваемом приближении полная энергия молекулы равна сумме электронной, колебательной и вращательной энергий. Каждому из ее электронных состояний принадлежит свой набор комбинаций возможных значений колебательных и вращательных энергий. Типичная схема энергетических уровней двухатомной молекулы, имеющей два электронных состояния, изображена на рис. 15.5.

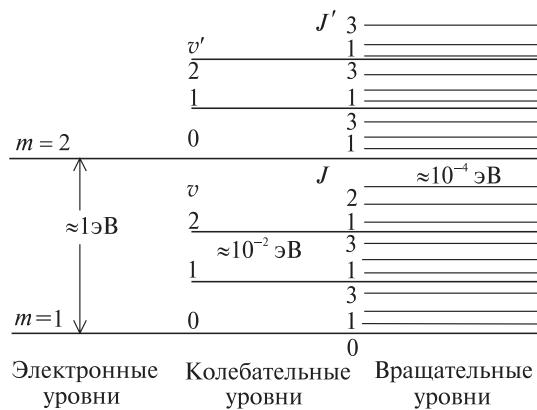


Рис. 15.5

Отметим, что *электронные уровни* совпадают не с дном соответствующей потенциальной ямы, а с ее нижним колебательным уровнем, т. е. включают энергию нулевых колебаний. Уровни в средней колонке соответствуют сумме электронной и колебательной, а в правой – сумме электронной, колебательной и вращательной энергий.

### 15.7. Три типа молекулярных спектров

В соответствии с характером энергетических уровней молекул существует три типа молекулярных спектров, обусловленных тремя различными типами переходов между уровнями.

**Вращательные спектры.** Они возникают при переходах, в которых изменяется только вращательное состояние молекулы. Частоты спектральных линий могут быть получены из правила частот Бора:

$$\nu_{\text{вр}} = \frac{1}{h} (E_{J'} - E_J) = \frac{B}{h} [J'(J'+1) - J(J+1)]. \quad (15.16)$$

Учитывая правило отбора для вращательного квантового числа

$$\Delta J \equiv J' - J = \pm 1, \quad (15.17)$$

согласно которому возможны излучательные переходы лишь между соседними вращательными уровнями, получаем

$$\nu_{\text{вр}} = 2 \frac{B}{h} (J+1). \quad (15.18)$$

Таким образом, вращательный спектр двухатомной молекулы представляет собой серию равноотстоящих линий.

Поскольку  $\Delta E_{\text{вр}} = h\nu_{\text{вр}}$  имеет порядок  $10^{-4} - 10^{-3}$  эВ, интервалы частот и длин волн вращательного спектра составляют:

$$\Delta E_{\text{вр}} = 10^{10} - 10^{11} \text{ Гц}; \quad \lambda_{\text{вр}} = 1 \text{ см} - 1 \text{ мм}.$$

Такие линии принадлежат микроволновой (СВЧ) области, поэтому вращательные спектры изучаются методами радиоспектроскопии.

Вращательные спектры имеются лишь у тех молекул, которые обладают постоянным (т. е. отличным от нуля и в отсутствие внешнего электрического поля) электрическим дипольным моментом. У молекул, не имеющих постоянного электрического дипольного момента ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$  и т. п.), вращательный спектр отсутствует.

**Колебательные спектры (колебательно-вращательные).** Чтобы вызвать изменения колебательного состояния молекулы, необходимо сообщить ей энергию порядка  $10^{-2} - 10^{-1}$  эВ. Поскольку  $\Delta E_{\text{кол}}$  примерно в 100 раз больше чем  $\Delta E_{\text{вр}}$ , то изменение колебательного состояния молекулы сопровождается изменением и ее вращательного состояния. Поэтому, в отличие от вращательных спектров, которые могут наблюдаться в чистом виде, при изменениях колебательного состояния наблюдается колебательно-вращательный спектр. При этом не изменяется электронная энергия молекулы, так что для частот линий колебательно-вращательного спектра получается выражение

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{h} \left[ (E'_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}) + (E'_{\text{вр}} - E_{\text{вр}}) \right]. \quad (15.19)$$

Поскольку  $\Delta E_{\text{кол}}$  имеет порядок  $10^{-2} - 10^{-1}$  эВ, колебательно-вращательный спектр попадает в ближнюю инфракрасную область:

$$\Delta E_{\text{кол}} = 10^{12} - 10^{13} \text{ Гц}; \quad \lambda_{\text{кол}} = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}.$$

Выясним характер колебательного спектра. Поскольку расстояния между колебательными уровнями последовательно уменьшаются, а правила отбора для ангармонического осциллятора разрешают переходы между любыми колебательными состояниями, то при отсутствии вращательных добавок колебательный спектр представлял бы собой группу линий, сходящихся в сторону коротких волн к некоторому пределу. Однако из-за малых вращательных добавок в (15.19), каждая чисто колебательная линия превращается в полосу с вращательной структурой (компоненты которой чаще всего спектральным прибором не разрешаются). В результате колебательно-вращательный спектр имеет вид полос, сбегающих к коротковолновому пределу.

Необходимым условием появления колебательного спектра является изменение электрического дипольного момента молекулы при ее колебаниях. В частности, колебательные спектры поглощения отсутствуют у двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов (в том числе у молекулы иода). Это в определенной мере сужает возможности инфракрасной спектроскопии.

### **Электронные спектры (электронно-колебательно-вращательные).**

Характер этих спектров обусловлен тем, что изменение электронного состояния молекулы сопровождается изменением ее колебательной и вращательной энергий. Соответствующие частоты определяются выражением

$$\nu_{\text{эл}} = \frac{1}{h} [(E'_{\text{эл}} - E_{\text{эл}}) + (E'_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}) + (E'_{\text{вр}} - E_{\text{вр}})]. \quad (15.20)$$

Из-за вклада электронного кванта  $\Delta E_{\text{эл}} = h\nu_{\text{эл}}$  электронно-колебательно-вращательный спектр попадает в видимую или близкую ультрафиолетовую область:

$$\nu_{\text{эл}} = 10^{14} - 10^{15} \text{ Гц}; \quad \lambda_{\text{эл}} = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см.}$$

Поскольку и начальному, и конечному электронному состоянию принадлежит много колебательных и вращательных подуровней, электронные спектры имеют очень сложную структуру. Каждому электронному переходу отвечает целая система полос с колебательно-вращательной структурой. Электронные спектры могут быть возбуждены у молекул любого типа.

## **15.8. Электронный спектр поглощения молекулы иода**

В данной работе исследуется электронный спектр поглощения молекулярного иода в парообразном состоянии. Для его получения пучок света, обладающего сплошным спектром, пропускают через пары иода, состоящие из двухатомных молекул  $I_2$ . При поглощении кванта света молекула иода переходит из основного электронного состояния в первое возбужденное (рис. 15.6). Энергия  $\Delta E_{\text{эл}}$  перехода молекулы с нижнего колебательного уровня ( $v = 0$ ) основного электронного состояния на нижний колебательный уровень ( $v' = 0$ ) первого возбужденного электронного состояния, называется *энергией электронного перехода*. Поскольку жестких правил отбора для электронно-колебательных переходов не имеется, у молекулы иода кроме перехода  $v = 0 \rightarrow v' = 0$  возможны переходы  $v \rightarrow v'$  с любыми комбинациями колебательных чисел  $v$  – основного и  $v'$  – первого возбужденного электронных состояний, хотя вероятности этих переходов могут существенно различаться.

При невысоких температурах подавляющая часть молекул находится на нижнем колебательном уровне ( $v = 0$ ) основного электронного состояния. В связи с этим в электронном спектре поглощения в первую очередь проявляют себя переходы с этого уровня на различные колебательные уровни первого возбужденного электронного состояния (сплошные вертикальные стрелки на рис. 15.6). Однако для молекул, у которых колебательные кванты  $h\nu_{\text{кол}}$  основного электронного состояния малы (что как раз и имеет место для молекул иода  $I_2$ ), в соответствии с распределением

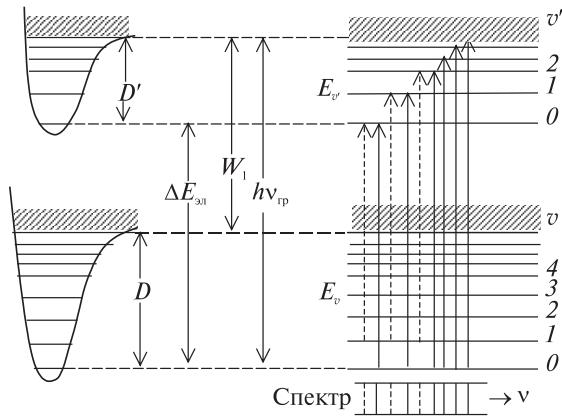


Рис. 15.6

Больцмана населенностью двух последующих колебательных уровней ( $v = 1, 2$ ) нельзя пренебречь даже при комнатных температурах. В результате на главную серию (на переходы  $v = 0 \rightarrow v' = 0, 1, 2, \dots, v'_{\text{гр}}$ ) накладываются еще две побочные серии (переходы  $v = 1 \rightarrow v' = 0, 1, 2, \dots, v'_{\text{гр}}$  и  $v = 2 \rightarrow v' = 0, 1, 2, \dots, v'_{\text{гр}}$ ). Некоторые полосы этих серий даже превосходят по интенсивности соседние полосы главной серии, однако при достаточно больших значениях числа  $v'$  наблюдается практически только главная серия, что связано с различиями в вероятностях соответствующих переходов. Переходы серии  $v = 1 \rightarrow v' = 0, 1, 2, \dots, v'_{\text{гр}}$  на рис. 15.6 изображены пунктиром.

Частоты *краев полос* (т. е. переходов без вращательных добавок) главной серии удовлетворяют соотношению

$$v_{v'} = \frac{1}{h} \Delta E_{\text{эл}} + \frac{1}{h} (E_{v'} - E_{v'=0}), \quad (15.21)$$

где значения  $E_{v'}$  и  $E_{v'=0}$  определяются формулой (15.7). Несложные преобразования приводят к соотношению

$$v_{v'} = v_{\text{эл}} + v'_{\text{кол}} (1 - x') v' - v'_{\text{кол}} x' v'^2, \quad (15.22)$$

где  $v'_{\text{кол}}$  — частота колебаний, а  $x'$  — постоянная ангармоничности для первого возбужденного электронного состояния молекулы. Обработку экспериментальных данных удобно проводить, используя *волновые числа*  $\tilde{v}$ , определяемые как

$$\tilde{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c}, \quad (15.23)$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $c$  — скорость света. В шкале волновых чисел (15.22) имеет вид:

$$\tilde{v}_{v'} = \tilde{v}_{\text{эл}} + \tilde{v}'_{\text{кол}} (1 - x') v' - \tilde{v}'_{\text{кол}} x' v'^2. \quad (15.24)$$

При частотах  $v < v_{\text{эл}}$  молекула не поглощает излучения, вследствие чего в этой области наблюдаемый спектр совпадает со спектром используемого источника света. Полосатый спектр находится в диапазоне  $v_{\text{эл}} < v < v_{\text{гр}}$ , а при частотах  $v > v_{\text{гр}}$  поглощение энергии излучения приводит (см. рис. 15.6) к диссоциации молекулы, в результате чего спектр поглощения становится сплошным. Следовательно, по протяженности полосатого электронного спектра поглощения можно найти энергию диссоциации молекулы в первом возбужденном электронном состоянии:

$$D' = h v_{\text{гр}} - h v_{\text{эл}} = h c \tilde{v}_{\text{гр}} - h c \tilde{v}_{\text{эл}}. \quad (15.25)$$

Непосредственное определение границ полосатого спектра молекулы иода затруднено из-за малой интенсивности граничных полос. Однако их положение можно найти с достаточной точностью, используя закономерность (15.24). Действительно, поскольку постоянная ангармоничности  $x'$  мала, то при малых значениях  $v'$  частоты краев полос зависят от  $v'$  почти линейно. Это дает возможность найти  $\tilde{v}_{\text{эл}}$  (длинноволновую границу главной серии) путем линейной экстраполяции графика зависимости  $\tilde{v}_{v'} = f(v')$  к значению  $v' = 0$ .

Коротковолновая граница этой серии  $\tilde{v}_{\text{гр}}$  непосредственно по графику  $\tilde{v}_{v'} = f(v')$  определяется недостаточно точно. Ее (и вместе с ней значения  $v'_{\text{гр}}$ ,  $\tilde{v}'_{\text{кол}}$  и  $D'$ ) целесообразно находить по графику зависимости разностей волновых чисел соседних полос (первых разностей) от числа  $v'$ . Эта зависимость согласно (15.9) имеет вид:

$$\Delta_1 \tilde{v}_{v'} = \tilde{v}_{v'+1} - \tilde{v}_{v'} = \frac{1}{hc} \Delta_1 E_{v'} = \tilde{v}'_{\text{кол}} - 2x' \tilde{v}'_{\text{кол}} (\tilde{v}' + 1). \quad (15.26)$$

По экспериментально измеренным для хорошо различимых полос волновым числам  $\tilde{v}_{v'}$  строится график для значений  $\Delta_1 \tilde{v}_{v'}$  как функции от  $v' + 1$  (рис. 15.7). В соответствии с (15.26) пересечение графика  $\Delta_1 \tilde{v}_{v'} = f(v' + 1)$  с осями координат непосредственно дает значения  $\tilde{v}'_{\text{кол}}$  и  $v'_{\text{гр}}$ . По значению  $v'_{\text{гр}}$ , с помощью (15.10) находят постоянную ангармоничности  $x'$ , а по  $\tilde{v}'_{\text{кол}}$  с помощью (15.4) – значение силовой постоянной (коэффициента жесткости) молекулы  $k$ . При этом энергию диссоциации молекулы иода в первом возбужденном электронном состоянии  $D'$  можно найти как сумму всех разностей энергии по площади под графиком  $\Delta_1 \tilde{v}_{v'} = f(v' + 1)$  (от начала координат до пересечения с осью абсцисс) или в соответствии с (15.13) по формуле

$$D' \approx \frac{1}{2} h c \tilde{v}'_{\text{кол}} v'_{\text{гр}}. \quad (15.27)$$

Наконец, коротковолновую границу спектра  $\tilde{v}_{rp}$  находят, взяв волновое число  $\tilde{v}_{\bar{v}'}$ , какой-либо из близких к ней исследованных полос и прибавив к  $\tilde{v}_{\bar{v}'}$  сумму всех разностей  $\Delta_1 \tilde{v}'$  в пределах от номера этой полосы  $\bar{v}'$  до  $v'_{rp}$ :

$$\tilde{v}_{rp} = \tilde{v}_{\bar{v}'} + \sum_{\bar{v}'}^{v'_{rp}} \Delta_1 \tilde{v}' = \tilde{v}_{\bar{v}'} + \frac{1}{2} \Delta_1 \tilde{v}_{\bar{v}'} (v_{rp} - \bar{v}'). \quad (15.28)$$

Прибавляемая сумма равна площади заштрихованного треугольника на рис. 15.7.

Фактически вследствие влияния членов третьего и даже четвертого по  $\left(v' + \frac{1}{2}\right)$  порядка первые разности убывают быстрее, чем в соответствии с уравнением (15.26). Поэтому график зависимости  $\Delta_1 \tilde{v}'$  от  $(v' + 1)$  при больших значениях  $v'$  начинает немножко отклоняться от прямой. Тем самым все полученные результаты носят приближенный (но вполне приемлемый по точности) характер.

Как уже отмечалось, график зависимости  $\Delta_1 \tilde{v}'$  от  $(v' + 1)$  строится по экспериментально найденным значениям разностей  $\Delta_1 \tilde{v}' = \Delta_1 \tilde{v}'_{v'+1} - \tilde{v}'_{v'}$ . Для уменьшения влияния погрешностей измерения волновых чисел на результаты целесообразно находить эти разности по достаточно протяженному участку полосатого спектра, симметричному относительно интервала  $[v', v'+1]$ , вычисляя их по формуле

$$\Delta_1 \tilde{v}'_{v'} = \frac{1}{2s+1} (\tilde{v}'_{v'+1+s} - \tilde{v}'_{v'-s}), \quad (15.29)$$

где  $s$  – число полос, примыкающих справа и слева к этому интервалу. Формула (15.29) следует из (15.24) и (15.26):

$$\tilde{v}'_{v'+1+s} - \tilde{v}'_{v'-s} = (2s+1) [\tilde{v}'_{\text{кол}} - 2x \tilde{v}'_{\text{кол}} (v'+1)] = (2s+1) \Delta_1 \tilde{v}'_{v'}. \quad (15.30)$$

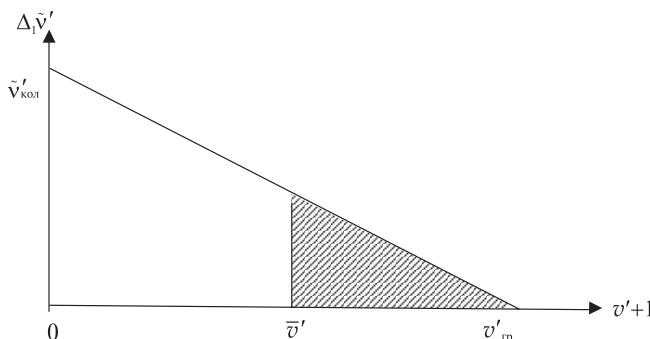


Рис. 15.7

Аналогично по измерениям электронного спектра испускания можно найти энергию диссоциации молекулы иода в основном электронном состоянии  $D$ . Однако если известна энергия возбуждения  $W_1$  атома иода, то  $D$  можно найти и из электронного спектра поглощения молекулы. Действительно, для баланса энергии безразлично, будет ли молекула сначала возбуждена и потом разложена на атомы, один из которых окажется в возбужденном состоянии, или молекула сначала распадется, а затем один из атомов будет переведен в состояние с энергией возбуждения  $W_1$ . Таким образом, в соответствии с рис. 15.6

$$h\nu_{\text{рп}} = h\nu_{\text{эл}} + D' = D + W_1. \quad (15.31)$$

Для иода  $W_1 = 0,95$  эВ.

### 15.9. Экспериментальная установка. Измерения и обработка

Для получения спектра поглощения молекулы иода пучок света от лампы накаливания пропускают сквозь пары иода и исследуют прошедший свет с помощью спектрального прибора. Пары, состоящие из молекул  $I_2$ , создаются путем нагревания кристаллического иода в специальной кювете с прозрачными стенками (иод переходит в газообразное состояние, минуя жидкую fazу).

Экспериментальная установка собрана на базе монохроматора МУМ, работающего в режиме спектроскопа (рис. 15.8). Перед входной щелью 4 монохроматора устанавливается источник света с лампой накаливания 1 и кювета с иодом 3. Кювета помещается внутри трубчатой электропечи, питаемой переменным током от понижающего трансформатора с напряжением 10 В. Температура внутри печи должна быть в пределах 60–70 °С.

После конденсора 2 излучение проходит через пары иода 3, попадает на входную щель 4, а затем зеркалом 5 направляется на дифракционную решетку 9. Разложенное на монохроматические компоненты излучение, отразившись от зеркала 6, поступает в окуляр 8. Сканирование спектра производится поворотом решетки с помощью рукоятки 10. Длина волны излучения, выводимого на указатель 7 в поле зрения окуляра, определяется непосредственно по цифровому механическому счетчику 11 с точностью до  $\pm 0,2$  нм.

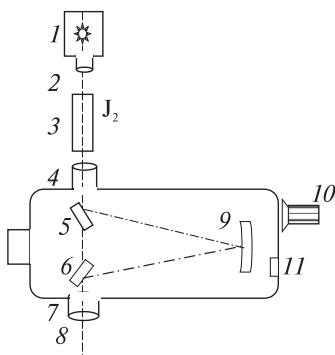


Рис. 15.8

До начала измерений включают электропечь нагрева кюветы с иодом. Через 25–30 мин включают лампу накаливания и производят фокусировку окуляра, добиваясь четкой видимости указателя и полос спектра поглощения иода. Вращая рукоятку *10*, просматривают весь спектр. Схематически его зарисовывают (напомним, что колебательные числа полос растут в сторону голубой части спектра). Особое внимание следует обратить на область спектра, в которой на главную серию накладываются побочные серии, что выглядит как нарушение регулярности расположения полос.

Затем как можно тщательнее производят измерения длин волн краев полос поглощения для главной серии, начиная с  $v' = 10$  ( $\lambda = 598,8$  нм). Основным признаком принадлежности полос к главной серии является то, что только они и наблюдаются при достаточно больших значениях колебательного числа  $v'$ . В области, где серии перекрываются, их можно различить, если принять во внимание приблизительную эквидистантность соседних полос для каждой из серий.

Далее приступают к обработке результатов измерений. Вначале вычисляют волновые числа  $\tilde{v}_{v'} = 1/\lambda_{v'}$  для краев полос и строят график зависимости  $\tilde{v}_{v'} = f(v')$ , откладывая значения  $\tilde{v}_{v'}$  по оси ординат, а  $v'$  – по оси абсцисс (рекомендуемый масштаб: для  $\tilde{v}_{v'} - 200 \text{ см}^{-1}$  на один см, для  $v' -$  две единицы на 1 см; начало координат при  $v' = 0$ ,  $\tilde{v}_{v'} = 15\,000 \text{ см}^{-1}$ ). С помощью этого графика прежде всего следует выявить грубые измерительные ошибки. При больших отклонениях отдельных точек от общего хода графика необходимо произвести повторные измерения соответствующих длин волн и уточнить значения  $\tilde{v}_{v'}$ .

Дальнейшая обработка ведется одним из двух методов – либо графическим, либо расчетным.

**Графический метод.** Продолжив график  $\tilde{v}_{v'} = f(v')$  в его линейной части до пересечения с осью  $\tilde{v}_{v'}$ , находят волновое число электронного перехода  $\tilde{v}_{\text{эл}}$  (длинноволновую границу полосатого спектра).

С помощью формулы (15.29) при  $s = 4$  находят не менее 10 значений первых разностей волновых чисел  $\Delta_1 \tilde{v}_{v'} (v' = 12; 16; 20; 24; 28; 32; 36; 40; 44; 48)$ , которые используют для построения графика  $\Delta_1 \tilde{v}_{v'} = f(v' + 1)$  (рекомендуемый масштаб: по оси  $\Delta_1 \tilde{v}_{v'} - 10 \text{ см}^{-1}$  на 1 см, по оси  $v' + 1$  – пять единиц на 1 см; начало координат при  $v' + 1 = 0$ ,  $\Delta_1 \tilde{v}_{v'} = 0$ ). Пользуясь этим графиком, определяют волновое число  $\tilde{v}'_{\text{кол}}$ , частоту  $v'_{\text{кол}}$ , а также граничное колебательное число  $v'_{\text{тр}}$ . По формуле (15.28) определяют коротковолновую границу полосатого спектра  $\tilde{v}_{\text{тр}}$ , по формуле (15.10) – постоянную ангармоничности  $x'$  молекулы, а с помощью (15.4) – силовую постоянную (коэффициент жесткости) молекулы  $k'$ .

Двумя способами (по формулам (15.25) и (15.27)) находят энергию диссоциации  $D'$  молекулы иода в возбужденном электронном, а с помощью (15.31) – в основном электронном состоянии  $D$ .

**Расчетный метод.** Формулу (15.24) представляют в виде

$$\tilde{v}'_{\text{в}} = \tilde{v}_{\text{эл}} + bv' - av'^2, \quad (15.32)$$

где

$$b = \tilde{v}'_{\text{кол}}(1 - x'), \quad a = \tilde{v}'_{\text{кол}}x'. \quad (15.33)$$

По экспериментально полученным (не менее чем для десяти полос) значениям  $\tilde{v}'_{\text{в}}$  на ПК с помощью программы, реализующей метод наименьших квадратов, вычисляют входящие в формулу (15.32) постоянные параметры  $\tilde{v}_{\text{эл}}$ ,  $a$  и  $b$ . С помощью системы уравнений (15.33) по рассчитанным на ПК значениям  $\tilde{v}_{\text{эл}}$ ,  $a$  и  $b$  находят параметры  $\tilde{v}'_{\text{кол}}$  и  $x'$ :

$$\tilde{v}'_{\text{кол}} = a + b, \quad x' = \frac{a}{a + b}. \quad (15.34)$$

Наконец, по формулам (15.10) и (15.27) вычисляют  $v'_{\text{гр}}$  и  $D'$ , по формуле (15.31) находят  $hv_{\text{гр}}$  и  $D$ , а с помощью (15.4) – силовую постоянную (коэффициент жесткости) молекулы  $k'$ .

## 15.10. Задания

1. Изучите экспериментальную установку.
2. Сделайте схематическую зарисовку спектра поглощения молекулы иода.
3. Определите длины волн  $\lambda_{\text{в}}$ , краев полос с колебательными числами  $v'$  от 8 до 53 включительно.
4. Обработайте результаты измерений в соответствии с указаниями параграфа 15.9.
5. Результаты обработки запишите в форме табл. 15.1.

Таблица 15.1

$\tilde{v}_{\text{эл}}, \text{см}^{-1}$	$hv_{\text{эл}}, \text{эВ}$	$\tilde{v}_{\text{гр}}, \text{см}^{-1}$	$hv_{\text{гр}}, \text{эВ}$	$\tilde{v}'_{\text{кол}}, \text{см}^{-1}$	$v'_{\text{кол}}, \text{с}^{-1}$	$hv'_{\text{кол}}, \text{эВ}$	$v'_{\text{гр}}$	$x'$	$k', \text{Н/м}$	$D', \text{эВ}$	$D, \text{эВ}$

6. Перерисуйте схему уровней и переходов с рис. 15.6 и нанесите на схему значения  $W_1$ ,  $hv_{\text{гр}}$ ,  $hv'_{\text{кол}}$ ,  $D'$ ,  $D$ ,  $v'_{\text{гр}}$ .

## 15.11. Контрольные вопросы

1. Какие силы обусловливают химическую связь? На основе какой теории химическая связь нашла свое объяснение?
2. Дайте физическое обоснование разделения различных видов внутримолекулярного движения.
3. Объясните смысл и характер конфигурационной кривой молекулы. Какие виды движений и какие взаимодействия вносят вклад в электронную энергию  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$ ?

4. Каковы порядки величин для электронной, колебательной и вращательной энергий молекулы?
5. Как изменяется вид конфигурационной кривой по мере роста энергии электронного возбуждения?
6. Дайте описание колебаний в молекуле с помощью моделей гармонического и ангармонического осцилляторов.
7. Каков смысл: а) частоты  $v'_{\text{кол}}$ ; б) силовой постоянной  $k'$ ?
8. Что такое первые разности энергии, и каковы закономерности их изменения для колебательного движения?
9. Дайте определение энергии диссоциации молекулы. Какова ее связь с колебательными параметрами молекулы?
10. Как квантуется вращательная энергия двухатомной молекулы?
11. Какой вид имеет схема уровней двухатомной молекулы? Как связаны между собой электронный уровень и функция  $E_m^{\text{эл}}(\rho)$ ?
12. Каковы типы оптических спектров молекулы, каковы их характерные энергии, частоты и длины волн?
13. Как наблюдают спектр поглощения молекулы иода? Каков характер квантовых переходов для этого спектра?
14. Каковы закономерности расположения полос в спектре поглощения молекулы иода?
15. Как по спектру поглощения определить энергию диссоциации  $D'$ , частоту колебаний  $v'_{\text{кол}}$ , постоянную ангармоничности  $x'$  и силовую постоянную  $k'$  молекулы?
16. Каким образом можно найти точные границы полосатого спектра?
17. Как по спектру поглощения получить значение энергии диссоциации  $D$  молекулы  $I_2$ , используя данные для атома иода?

## **Лабораторная работа 16**

### **КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА**

**Цель работы:** нахождение колебательных уровней энергии и волновых функций двух изотопных молекул водорода путем численного решения уравнения Шрёдингера с потенциальной функцией Морза; расчет на основе полученных данных частоты колебаний, постоянной ангармоничности, энергии диссоциации и силовой постоянной молекул.

#### **16.1. Электронная энергия двухатомных молекул**

Трем видам движения в молекуле – электронному, колебательному и вращательному – соответствуют три типа квантовых состояний и уровней энергии. Полная энергия молекул  $E$  с хорошей точностью может быть

представлена как сумма квантованных значений энергии электронного  $E_{\text{эл}}$ , колебательного  $E_{\text{кол}}$  и вращательного движений  $E_{\text{вр}}$ :

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}. \quad (16.1)$$

Отношение этих энергий составляет

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} = 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M}, \quad (16.2)$$

где  $m_e$  — масса электрона;  $M$  — величина порядка массы ядер атомов, входящих в состав молекулы. Обычно

$$E_{\text{эл}} = 1 \div 10 \text{ эВ}; E_{\text{кол}} = 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ эВ}; E_{\text{вр}} = 10^{-5} \div 10^{-3} \text{ эВ}.$$

Электронная энергия молекул складывается из кинетической энергии быстродвижущихся электронов, суммы потенциальных энергий взаимодействия электронов с ядрами и между собой, а также по определению в нее принято включать и потенциальную энергию взаимодействия ядер друг с другом. Понятно, что электронная энергия является функцией взаимного расположения ядер, а в случае двухатомной молекулы — расстояния  $\rho$  между ядрами. График зависимости электронной энергии  $\varepsilon_{\text{эл}}$  от  $\rho$  называется *конфигурационной*, или *потенциальной*, кривой. Необходимым условием стабильности молекулы является наличие на этом графике минимума (рис. 16.1). Видно, что при  $\rho > \rho_c$  преобладает притяжение составляющих молекулу атомов друг к другу, а при  $\rho < \rho_c$  — отталкивание. При  $\rho = \rho_c$  притяжение и отталкивание уравновешиваются, так что  $\varepsilon_{\text{эл}}(\rho_c) = E_{\text{эл}}$  является минимальным значением электронной энергии, входящим в формулу (16.1), а  $\rho_c$  — равновесным межъядерным расстоянием. Для каждого электронного состояния получается своя конфигурационная кривая и свое значение  $\varepsilon_{\text{эл}}(\rho_c) = E_n$ . Прочность химической связи тем больше, чем глубже лежит минимум на потенциальной (конфигурационной) кривой.

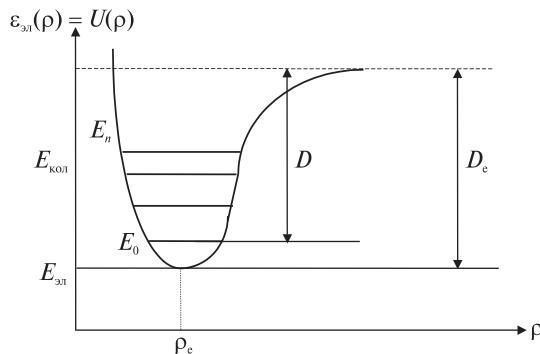


Рис. 16.1

## Глубина потенциальной ямы

$$D_e = \varepsilon_{\text{эл}}(\infty) - \varepsilon_{\text{эл}}(\rho_e) \quad (16.3)$$

с точностью до небольшой поправки представляет собой энергию разрыва молекулы – энергию ее диссоциации.

Как известно, существует несколько разновидностей атомов данного элемента, которые различаются массой ядра. Они носят название изотопов. В частности, водород имеет два стабильных изотопа: протий H и дейтерий D. Ядром протия является протон, масса которого равна  $M_p = 1,007276$  а. е. м. (1 а. е. м. =  $1,66054 \cdot 10^{-27}$  кг – атомная единица массы). Ядро дейтерия – дейтрон – состоит из двух частиц – протона и нейтрона. Масса дейтрана приблизительно в два раза больше массы протона и равна  $M_d = 2,01355$  а. е. м. Легко показать, что для изотопных молекул, т. е. молекул, образованных разными изотопами одного и того же элемента, электронные энергии отличаются весьма незначительно, приблизительно так, как энергии стационарных состояний изотопных атомов. Поэтому конфигурационные кривые для разных изотопных молекул практически совпадают.

## 16.2. Колебания ядер в двухатомных молекулах

Классическим аналогом колебаний ядер в двухатомных молекулах являются линейные гармонические колебания двух шариков, соединенных пружинкой (осциллятора). Если обозначить массы шариков  $M_1$  и  $M_2$ , а жесткость пружинки  $k_e$ , то потенциальная энергия таких колебаний будет пропорциональна квадрату удлинения пружинки  $q$

$$U(q) = \frac{1}{2} k_e q^2, \quad (16.4)$$

а их частота равна

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{M}}, \quad (16.5)$$

где

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (16.6)$$

есть приведенная масса осциллятора.

Для описания колебаний в молекуле можно использовать эти же формулы, в которых  $M_1$  и  $M_2$  – массы ядер, а  $k_e$  – жесткость связи между ядрами. Жесткость связи может быть найдена из следующих соображений.

Электронную энергию молекулы  $\varepsilon_{\text{эл}}(\rho)$  вблизи положения равновесия можно разложить в ряд. Это разложение имеет вид

$$\varepsilon_{\text{эл}}(\rho) = \varepsilon_{\text{эл}}(\rho_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 \varepsilon_{\text{эл}}}{d\rho^2} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^2 + \dots = E_{\text{эл}} + \frac{1}{2} k_e q^2 + \dots, \quad (16.7)$$

где колебательная координата  $q = \rho - \rho_e$  равна отклонению межъядерного расстояния  $\rho$  от его равновесного значения  $\rho_e$ , а

$$k_e = \left( \frac{d^2 \epsilon_{\text{эл}}}{d\rho^2} \right)_{\rho = \rho_e} \quad (16.8)$$

представляет собой силовую постоянную (жесткость) молекулы (интересно отметить, что силовая постоянная молекулы имеет тот же порядок величины, что и жесткость обычной стальной пружины). Член с первой

производной  $\left( \frac{d\epsilon_{\text{эл}}}{d\rho} \right)_{\rho = \rho_e}$  в разложении (16.7) отсутствует, поскольку в

точке минимума, т. е. при  $\rho = \rho_e$  она обращается в нуль. Второй член разложения соответствует потенциальной энергии гармонических колебаний (16.4) с классической частотой (16.5), где  $M$  – приведенная масса молекулы, вычисляемая по формуле (16.6).

Решение уравнения Шрёдингера с потенциальной функцией (16.4) дает равноотстоящие уровни энергии

$$E_{\text{кол}} = E_n = h\nu_e \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (16.9)$$

причем при  $n = 0$  получается минимальная колебательная энергия  $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_e > 0$ , называемая энергией нулевых колебаний. Наличие энергии

нулевых колебаний приводит к тому, что энергия диссоциации молекулы  $D$  несколько меньше глубины потенциальной ямы и равна (см. рис. 16.1)

$$D = D_e - E_0. \quad (16.10)$$

Колебания реальных молекул являются гармоническими лишь в первом приближении. Соответственно, конфигурационная кривая отличается от параболы – потенциальная яма расширяется при росте энергии быстрее, чем по закону (16.4), а колебательные уровни энергии не являются равноотстоящими. Для учета ангармоничности в разложении (16.7) следует оставить члены, пропорциональные  $q^3, q^4, \dots$ , а в формулу (16.9) для колебательных уровней энергии необходимо ввести поправочные отрицательные добавки, описывающие обусловленное ангармоничностью сближение уровней – их *схождение* к границе диссоциации.

### 16.3. Ангармонический осциллятор с потенциальной функцией Морза

Кривую потенциальной энергии молекулы часто представляют приближенной формулой, предложенной Морзом:

$$U(q) = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(\rho - \rho_e)} \right]^2. \quad (16.11)$$

Формула (16.11) содержит три параметра: глубину потенциальной ямы  $D_e$ , равновесное расстояние  $\rho_e$ , а также константу  $\beta$ , которая зависит от  $D_e$  и силовой постоянной молекулы  $k_e$ . Легко убедиться, что формула (16.11) правильно передает общий ход потенциальной кривой. Около точек  $\rho = \rho_e$  она имеет форму параболы. Действительно, при  $|\beta(\rho - \rho_e)| = |\beta q| \ll 1$

$$U(q) \approx D_e [1 - (1 - \beta q)]^2 = D_e \beta^2 q^2 = \frac{1}{2} k_e q^2, \quad (16.12)$$

откуда

$$\beta = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}}. \quad (16.13)$$

Уравнение Шрёдингера

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{2M}{\hbar^2} [E - U(q)]\psi(q) = 0 \quad (16.14)$$

с потенциальной функцией Морза (16.11) имеет аналитическое решение, причем для собственных значений энергии получается точная формула

$$E_n = \hbar v_e \left( n + \frac{1}{2} \right) - x_e \hbar v_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (16.15)$$

где  $v_e$  – частота колебаний, определяемая формулой (16.9);  $n$  – колебательное квантовое число, которое может принимать любое значение из конечного набора:

$$n = 0, 1, 2, \dots, n_{\max}.$$

В формулу (16.15) входит также *постоянная ангармоничности*  $x_e$ , которая связана с константой Морза  $\beta$ , глубиной потенциальной ямы  $D_e$  и приведенной массой  $M$  соотношением

$$x_e = \frac{\hbar \beta}{2 \sqrt{2 M D_e}}. \quad (16.16)$$

Из (16.15) следует, что энергия нулевых колебаний  $E_0$  несколько меньше, чем для модели гармонического осциллятора:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar v_e - \frac{1}{4} x_e \hbar v_e. \quad (16.17)$$

Появление в формуле (16.15) отрицательного члена приводит к тому, что с увеличением  $n$  уровни энергии стягиваются. Расстояния между соседними колебательными уровнями

$$\Delta_1 E_n = E_{n+1} - E_n, \quad (16.18)$$

называемые *первыми разностями энергии*, легко найти из формулы (16.15):

$$\Delta_1 E_n = \hbar v_e - 2 x_e \hbar v_e (n+1). \quad (16.19)$$

Видно, что по мере приближения к границе диссоциации первые разности убывают по закону арифметической прогрессии, а общее количество колебательных уровней оказывается конечным. При  $n = n_{\max}$  первая разность энергии становится очень малой, и формула (16.19) дает приближенное соотношение

$$n_{\max} + 1 \approx \frac{1}{2x_e}. \quad (16.20)$$

Более аккуратное рассмотрение экстраполяции формулы (16.15) к границе диссоциации приводит к точному соотношению

$$n_{\max} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2x_e}. \quad (16.21)$$

Таким образом, общее количество колебательных уровней зависит только от постоянной ангармоничности  $x_e$ .

Подстановка выраженного из (16.21)  $n_{\max}$  в формулу (16.15) дает (с учетом того, что при  $n = n_{\max}$   $E_n$  совпадает с  $D_e$ )

$$D_e = \frac{\hbar v_e}{4x_e}. \quad (16.22)$$

На основании этой формулы можно сделать вывод, что для изотопных молекул (у которых глубина потенциальной ямы  $D_e$  одинакова)

$$x_e \sim v_e \sim \frac{1}{\sqrt{M}}, \quad (16.23)$$

т. е. постоянная ангармоничности  $x_e$ , как и частота колебаний  $v_e$  (16.5), обратно пропорциональна квадратному корню из приведенной массы молекулы.

Из формулы (16.19) следует, что все соседние первые разности  $\Delta_1 E_n$  отличаются друг от друга на одну и ту же величину, которая равна

$$\Delta_2 E \equiv \Delta_1 E_n - \Delta_1 E_{n+1} = 2x_e \hbar v_e. \quad (16.24)$$

Выражение  $\Delta_2 E$  носит название *второй разности энергии*. С учетом (16.24) формулу для энергии нулевых колебаний (16.17) можно представить в виде  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar v_e - \frac{1}{8}\Delta_2 E$ , откуда

$$\hbar v_e = 2E_0 + \frac{1}{4}\Delta_2 E. \quad (16.25)$$

Подставив (16.25) в (16.17), получаем соотношение для постоянной ангармоничности

$$x_e = \frac{2\Delta_2 E}{8E_0 + \Delta_2 E}. \quad (16.26)$$

С помощью двух последних формул, а также формулы (16.15), располагая найденными каким-либо способом значениями энергии нулевых колебаний  $E_0$  и второй разности  $\Delta_2 E$ , можно вычислить три важных параметра молекулы: частоту колебаний  $v_e$ , постоянную ангармоничности  $x_e$  и энергию диссоциации  $D$ .

Отметим, что к аналитическому соотношению (16.16) для постоянной ангармоничности можно прийти, исключив из формул (16.5), (16.13) и (16.22) силовую постоянную  $k_e$  и частоту колебаний  $v_e$ .

#### 16.4. Решение уравнения Шрёдингера с помощью компьютера. Порядок работы с компьютерной программой

В данной лабораторной работе проводится исследование колебательных состояний двух изотопных молекул водорода – протия ( $H_2$ ) идейтерия ( $D_2$ ) – путем численного решения уравнения Шрёдингера с потенциальной функцией Морза. При этом используется алгоритм Эйлера – Кроме-ра, реализованный в соответствующей компьютерной программе.

Колебательная координата выражается в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ), масса – в атомных единицах массы (а. е. м.), а энергия – в электронвольтах. Значения трех параметров, входящих в формулу Морза (16.11), взяты из справочной литературы:

$$r_e = 0,7415 \text{ \AA}; D_e = 4,7471 \text{ эВ}; \beta = 1,944 \text{ \AA}^{-1}. \quad (16.27)$$

Уравнение Шрёдингера в указанных единицах имеет вид:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + 478,5M [E - U(q)]\psi = 0. \quad (16.28)$$

Два краевых условия, которые необходимы для реализации вычислительного алгоритма, задаются в классически запрещенной области на достаточно больших расстояниях от левой стенки потенциальной ямы: это нулевое значение волновой функции  $\psi = 0$  и некоторое положительное значение ее первой производной  $\psi' > 0$ .

В ходе выполнения работы на компьютере подбирается такое значение энергии  $E$ , при котором волновая функция осциллирует внутри потенциальной ямы и обращается в нуль за ее пределами, т. е. оказывается конечной. Это *собственное значение энергии* как раз и дает один из колебательных уровней  $E = E_n$ . Конечно, сразу определить нужное значение энергии маловероятно. При первом взятом наугад значении  $E$  волновая функция за правой стенкой потенциальной ямы, скорее всего, начнет неограниченно возрастать или убывать, стремясь либо к  $+\infty$ , либо к  $-\infty$  (будет расходиться). Тогда следует взять новое значение  $E$  и снова найти волновую функцию. Величину энергии изменяют до тех пор, пока при значении  $E$  чуть меньше предыдущего волновая функция

будет расходиться в одном направлении, а при значении  $E$  чуть больше предыдущего – в противоположном направлении. Ширину этой «вилки» в конечном счете сужают настолько, чтобы она сравнялась с требуемой точностью определения собственного значения  $E$ .

Ход решений отображается на экране компьютера графиками волновой функции  $\psi$ . При этом графики  $\psi$  для разных уровней  $E$  располагаются каждый в своей системе координат, вертикальные оси которых имеют начало на соответствующих уровнях энергии.

Для ускорения поисков колебательных уровней можно воспользоваться предусмотренным в программе автоматическим режимом.

Автоматический режим вычислений делается доступным лишь после нахождения в ручном режиме не менее трех колебательных уровней. В этом режиме необходимо дополнительно задать начало и конец интервала поисков. По умолчанию поиск уровней энергии ведется по всей глубине потенциальной ямы. В этом случае номер уровня в итоговой табличке совпадает с колебательным квантовым числом. В случаях, когда начало интервала поисков находится выше дна потенциальной ямы (т. е. больше нуля), номер уровня в табличке является условным, о чем свидетельствует знак «+» перед ним. С помощью кнопки «Принять/Обновить» можно очистить экран от предыдущих графиков, а кнопкой «Поиск» запустить процесс вычислений.

Ответив на проверочные вопросы и тем самым получив доступ к программе, реализующей решение уравнения Шрёдингера для колебательных состояний молекулы, вводят параметры потенциальной ямы ( $D_e$ ,  $\rho_e$  и  $\beta$ ), приведенную массу молекулы  $M$  и размер шага вычислений. Рекомендуемый размер шага  $0,0001\text{\AA}$ . В ручном режиме находят решения для трех колебательных состояний, после чего становится возможным воспользоваться автоматическим режимом вычислений.

Перейдя в автоматический режим, проводят поиск в интервале значений энергии от «дна» потенциальной ямы до границы ионизации, а шаг поиска берут равным  $\Delta E = 0,005$  эВ. Результаты решения отображаются на экране в виде графиков волновых функций и таблицы всех колебательных уровней энергии  $E_n$ .

Значения уровней энергии  $E_n$  записывают в форме табл. 16.1.

Таблица 16.1

$n$	0	1	2	3	4	5	6	...	$n_{\max} = \dots$
$E_n, \text{эВ}$									
$\Delta_1 E_n, \text{эВ}$									
$\Delta_2 E_n, \text{эВ}$									$\Delta_2 E_{cp} = \dots \text{эВ}$

Используя эти значения  $E_n$ , по формулам (16.18) и (16.24) находят первые  $\Delta_1 E_n$  и вторые  $\Delta_2 E$  разности и вносят их в табл. 16.1. Убедившись, что все вторые разности в пределах погрешности совпадают по величине, вычисляют их среднее арифметическое, которое используют в последующих расчетах. Однаковая величина вторых разностей подтверждает правильность фор-

мулы (16.15) для квантования колебательной энергии, к которой приводит аналитическое решение уравнения Шрёдингера с потенциальной функцией Морза (16.11). Вывод о справедливости формулы (16.15) и всех вытекающих из нее соотношений можно сделать также из вида графика зависимости первых разностей  $\Delta_1 E_n$  от  $n + 1$ , построенного по данным табл. 16.1

Затем по формулам (16.25), (16.26), (16.10) вычисляют энергию диссоциации  $D$ , энергию колебательного кванта  $\hbar v_e$ , частоту колебаний  $v_e$  и постоянную ангармоничности  $x_e$ . Используя полученное значение  $x_e$ , по формуле (16.20) вычисляют максимальное колебательное число  $n_{\max}$  и сравнивают его с найденным ранее при непосредственном компьютерном решении уравнения Шрёдингера. По формуле (16.5) находят силовую постоянную молекулы  $k_e$ .

С целью выявления некоторых общих закономерностей поведения волновых функций в автоматическом режиме следует получить отдельные графики волновых функций  $\psi$  и их квадратов  $\psi^2$  для трех различных состояний. При этом выбирают такие интервалы поиска, которые включали бы только по одному колебательному уровню. Зарисовывают полученные графики, подсчитывают количество узлов на них и обращают внимание на различие в величине максимумов  $\psi^2$  при разных значениях межъядерного расстояния  $\rho$ .

Все описанные расчеты проводят для двух изотопных молекул  $H_2$  и  $D_2$ . Полученные результаты записывают в форме табл. 16.2.

Таблица 16.2

Молекула	$M$ , а. е. м.	$E_0$ , эВ	$\Delta_1 E$ , эВ	$\hbar v_e$ , эВ	$v_e$ , $c^{-1}$	$x_e$	$n_{\max}$	$D$ , эВ	$k_e$ , Н/м	$\frac{v_e^{H_2}}{v_e^{D_2}}$	$\frac{x_e^{H_2}}{x_e^{D_2}}$	$\sqrt{\frac{M_{D_2}}{M_{H_2}}}$
$H_2$												
$D_2$												

## 16.5. Задания

1. Вычислите приведенные массы молекул  $H_2$  и  $D_2$  в атомных единицах массы с точностью до 0,0001 а. е. м.

2. Путем численного решения уравнения Шрёдингера с потенциальной функцией Морза найдите с точностью до 0,00001 эВ все колебательные уровни  $E_n$  молекул  $H_2$  и  $D_2$ . Постройте диаграммы колебательных уровней в масштабе 0,5 эВ/см.

3. Рассчитайте значения первых и вторых разностей энергии  $\Delta_1 E$  и  $\Delta_2 E$  для обеих молекул. Постройте графики зависимости первых разностей  $\Delta_1 E$  от  $n + 1$ . Сделайте выводы о соответствии результатов аналитического и численного решения уравнения Шрёдингера для колебательных состояний двухатомной молекулы.

4. Вычислите энергию диссоциации  $D$ , энергию колебательного кванта  $\hbar\nu_e$ , частоту колебаний  $\nu_e$ , постоянную ангармоничности  $x_e$ , максимальное колебательное число  $n_{\max}$  и силовую постоянную молекулы  $k_e$  для молекул  $H_2$  и  $D_2$ .

5. Сравните отношение частот колебаний  $\nu_e$  и отношение постоянных ангармоничности  $x_e$  молекул  $H_2$  и  $D_2$  со значением квадратного корня обратного отношения приведенных масс этих молекул. Сравните рассчитанное максимальное колебательное число  $n_{\max}$  с аналогичным числом, найденным непосредственно из компьютерного решения уравнения Шрёдингера.

6. Схематически зарисуйте графики волновых функций  $\psi$  и их квадратов  $\psi^2$  для трех различных колебательных состояний. Выявите связь между количеством узлов на графиках и колебательным квантовым числом  $n$ . Дайте физическое объяснение зависимости величины максимумов  $\psi^2$  от межъядерного расстояния  $r$  (в одном и том же колебательном состоянии).

7. Сделайте общие выводы по работе.

## 16.6. Контрольные вопросы

1. Из каких частей складывается электронная энергия молекулы?
2. Каков характер зависимости электронной энергии двухатомной молекулы от расстояния между ядрами?
3. Дайте физическое объяснение практического совпадения конфигурационных кривых изотопных молекул.
4. Почему в разложении электронной энергии молекулы в степенной ряд отсутствует слагаемое с первой производной?
5. Какая потенциальная функция соответствует гармоническим колебаниям?
6. Дайте объяснение нулевых колебаний с помощью соотношения неопределенностей.
7. Почему энергия диссоциации молекулы не совпадает с глубиной конфигурационной потенциальной ямы?
8. Чем обусловлена ангармоничность колебаний молекулы?
9. Выведите выражение для параметра  $\beta$  в потенциальной функции Морза как функции силовой постоянной и глубины ямы.
10. Каков закон квантования колебательной энергии при потенциальной функции Морза?
11. Что такое первые разности энергии и какова их зависимость от колебательного числа?
12. В чем причина ограниченности количества колебательных уровней?
13. Что такое постоянная ангармоничности и каков ее физический смысл?
14. Как зависят частота колебаний и постоянная ангармоничности от приведенной массы молекулы?
15. Выведите выражение для частоты колебаний и постоянной ангармоничности через энергию нулевых колебаний и вторую разность энергии.
16. Получите значение численного коэффициента в уравнении Шрёдингера, записанного в виде (16.28).

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### 1. ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, ФОРМУЛА ПЛАНКА

#### Равновесное тепловое излучение

Представим себе замкнутый объем, например прямоугольный «ящик», температура стенок которого поддерживается равной постоянной величине  $T$ . Нагретые стенки будут обмениваться энергией посредством электромагнитных волн, так что рассматриваемый объем будет заполнен электромагнитным излучением, находящимся в тепловом равновесии – *равновесным тепловым излучением*. Это излучение называют также излучением абсолютно черного тела. Можно показать, что спектр равновесного теплового излучения, т. е. распределение объемной плотности его энергии по частотам, является универсальной функцией частоты и температуры. Правильная формула для спектра равновесного излучения впервые была получена М. Планком в 1900 г. и обоснована им с помощью *квантовой гипотезы*.

#### Осцилляторы поля

Формулу Планка проще всего вывести, следуя идеям П. Эренфеста и П. Дебая. Прежде всего, заметим, что электромагнитное излучение внутри замкнутой полости можно с любой степенью точности представить как совокупность стоячих монохроматических волн. Такая волна является физическим объектом, совершающим гармонические колебания, в связи с чем она получила название *осциллятора электромагнитного поля*. Применив квантовую гипотезу Планка непосредственно к осцилляторам поля, Эренфест и Дебай предположили, что энергия  $E_v$  осциллятора поля частоты  $v$  может принимать лишь дискретный ряд значений, кратных  $hv$ :

$$E_v = nhv, n = 0, 1, 2, \dots . \quad (\text{П1.1})$$

Это предположение находится в согласии с представлениями о фотонах – достаточно считать, что осциллятору поля, имеющему энергию возбуждения  $n\hbar\nu$ , соответствует  $n$  фотонов с энергией  $\hbar\nu$  каждый.

В результате обмена энергией между стенками полости и осцилляторами поля установится тепловое равновесие. В равновесном состоянии может быть возбужден любой энергетический уровень  $E_v = n\hbar\nu$  любого из осцилляторов поля, но с различной вероятностью. По теореме Больцмана вероятность того, что при температуре  $T$  некоторый осциллятор поля находится в состоянии с энергией  $E_v$ , пропорциональна величине

$$e^{-\frac{E_v}{kT}}, \quad (\text{П1.2})$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Таким образом, чем выше уровень энергии  $E_v$ , тем меньше соответствующая вероятность.

Стоячие электромагнитные волны могут отличаться друг от друга частотой, направлением и поляризацией. Рассчитаем количество стоячих волн, т. е. осцилляторов электромагнитного поля, приходящихся на малый интервал частот от  $v$  до  $v + dv$ . Поскольку, как можно показать, равновесное излучение в полости не зависит от ее формы и материала стенок, можно рассмотреть излучение, находящееся внутри куба с идеально отражающими стенками. Условия, которым удовлетворяют стоячие волны в такой полости, заключаются в том, что на отражающих поверхностях должны располагаться узлы этих волн. Например, если волна направлена вдоль ребра куба, то от стенки до стенки должно уложиться целое число полуволн:  $l = m\frac{\lambda}{2}$ , или  $kl = m\pi$ , где  $l$  – длина ребра куба;  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число;  $m = 1, 2, 3, \dots$ . Для общего случая эти условия удобно записать как ограничения на проекции  $k_x, k_y, k_z$  волнового вектора  $\vec{k}$ :

$$k_x l = m_x \pi, k_y l = m_y \pi, k_z l = m_z \pi, \quad (\text{П1.3})$$

где  $m_x, m_y, m_z$  – положительные целые числа, а оси  $x, y, z$  направлены по ребрам куба.

Проекции  $k_x, k_y, k_z$  можно рассматривать как прямоугольные координаты точки некоторого вспомогательного трехмерного пространства. Эти «изображающие» точки расположатся в узлах кубической решетки, элементарная ячейка которой есть кубик с ребрами  $\Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z$ , где, например,  $\Delta k_x = (\pi/l)\Delta m_x = \pi/l$ , и объемом  $(\pi/l)^3$ . Решетка заполняет только один – положительный – октант вспомогательного пространства, так как все стоячие волны исчерпываются положительными значениями  $k_x, k_y, k_z$ . Объем части шара радиуса  $k$ , лежащей в этом октанте, равен, очевидно,  $\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} k^3 = \frac{\pi}{6} k^3$ . Удвоенное число изображающих точек в нем и будет равно

числу  $Z$  стоячих волн, для которых модуль волнового вектора  $|\vec{k}|$  не превосходят  $k$ . Удвоение связано с тем, что электромагнитные волны являются поперечными, и поэтому каждому направлению распространения соответствуют две волны, поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях. Число изображающих точек в указанном октанте легко найти делением его объема на объем элементарного кубика. В результате с учетом того, что модуль волнового вектора  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi \frac{v}{c}$ , получим

$$Z = 2 \frac{(\pi/6) k^3}{\pi^3 / l^3} = \frac{8}{3} \frac{\pi v^3}{c^3} V, \quad (\text{П1.4})$$

где  $V = l^3$  – объем полости, заполненной равновесным излучением.

Дифференцируя  $Z$  по частоте, получаем искомое число стоячих волн (осцилляторов поля) в интервале частот  $v, v + dv$ :

$$dZ_v = \frac{8\pi v^2}{c^3} V dv. \quad (\text{П1.5})$$

## Вывод формулы Планка

Чтобы найти энергию  $dW_v$  равновесного излучения в интервале частот  $v, v + dv$ , достаточно среднюю энергию  $\langle E_v \rangle$  осциллятора поля частоты  $v$  умножить на число осцилляторов  $dZ_v$  в этом интервале:

$$dW_v = \langle E_v \rangle dZ_v. \quad (\text{П1.6})$$

Учитывая согласно (П1.1) дискретность значений энергии осциллятора, с помощью теоремы Больцмана (П1.2) вычислим энергию, приходящуюся в среднем на один осциллятор частоты  $v$ , при тепловом равновесии:

$$\langle E_v \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h v e^{-nhv/(kT)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nhv/(kT)}} = h v \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}},$$

где введено обозначение  $x = h v / (k T)$ . Знаменатель является суммой геометрической прогрессии и, следовательно, равен:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}.$$

Числитель можно найти путем дифференцирования последнего равенства по  $x$ :

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}.$$

В результате

$$\langle E_v \rangle = \frac{h\nu}{e^{\nu} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1}. \quad (\text{П1.7})$$

Подставив теперь в формулу (П1.6), полученное выражение  $\langle E_v \rangle$  и значение  $dZ_v$  из (П1.5), находим

$$dW_v = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1} V d\nu. \quad (\text{П1.8})$$

Вводя спектральную плотность излучения  $u_v$ , согласно соотношению

$$u_v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dW_v}{d\nu}, \quad (\text{П1.9})$$

из (П1.8) получим:

$$u_v = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1}. \quad (\text{П1.10})$$

Это и есть формула Планка для спектральной плотности равновесного теплового излучения. Она находится в полном согласии с опытом для любых частот и температур.

При обычном использовании теоремы Больцмана без учета квантования энергии осцилляторов поля вероятность того, что энергия одного из них находится в интервале  $E_v, E_v + dE_v$ , пропорциональна величине  $e^{-E_v/(kT)} dE_v$ .

$$e^{-E_v/(kT)} dE_v. \quad (\text{П1.11})$$

Соответственно при таком – классическом – рассмотрении средняя энергия осциллятора  $\langle E_v \rangle$  будет равна

$$\langle E_v \rangle = \frac{\int_0^\infty E_v e^{-E_v/(kT)} dE_v}{\int_0^\infty e^{-E_v/(kT)} dE_v} = -\frac{d}{dy} \ln \int_0^\infty e^{-E_v y} dE_v = \frac{1}{y} = kT, \quad (\text{П1.12})$$

(здесь введено обозначение  $y = 1/(kT)$ ), а для спектральной плотности теплового излучения вместо формулы Планка получится формула Релея – Джинса:

$$u_v = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (\text{П1.13})$$

Эта формула хорошо согласуется с экспериментом при достаточно низких частотах, но резко с ним расходится в области больших частот (ультрафиолетовой области). Кроме того, интегрирование (П1.13) по частоте от нуля до бесконечности дает (в отличие от формулы Планка) абсолютно неприемлемый результат – объемная плотность равновесного излучения должна быть бесконечной (!). Этую ситуацию назвали «ультрафиолетовой

катастрофой» в связи с тем, что классический подход к расчету спектра теплового излучения дает только такой результат и, следовательно, терпит крах. Правильное решение данной задачи требует использования квантовых представлений.

## Принцип соответствия

Важно отметить, что к формуле Релея-Джинса приводит предельный переход от формулы Планка при условии  $\hbar\nu/(kT) \rightarrow 0$ , т. е. когда шаг квантования энергии  $\hbar\nu$  настолько мал, что энергетический спектр осцилляторов поля можно считать сплошным. Здесь проявляет себя весьма общий *принцип соответствия*, который требует, чтобы любая новая теория, претендующая на более глубокое описание физической реальности и на более широкую область применимости, чем старая, включала в себя последнюю как предельный случай. Согласно принципу соответствия квантово-механическое описание физических явлений должно давать результаты, совпадающие с классическими в пределе, когда (формально)  $\hbar \rightarrow 0$ .

## 2. ЛАЗЕРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПРОЦЕССАМИ

Спектр излучения — это язык, на котором «говорят» атомы и молекулы. За последние 100 лет были изучены спектры испускания и поглощения всех атомов периодической системы и огромного числа молекул. С появлением лазера — универсального источника когерентного, мощного, монохроматического, управляемого по всем параметрам света — начался следующий этап исследований: использование спектральных свойств атомов и молекул для управления атомно-молекулярными процессами с помощью лазерного излучения. Одним из таких процессов является резонансная фотоионизация атома.

### Резонансная фотоионизация атома

Обычно фотоионизация происходит в результате поглощения фотона  $\hbar\nu$  атомом, находящемся в основном состоянии  $E_1$  (рис. П2.1), после чего атом превращается в систему, состоящую из положительного иона  $A^+$  и свободного (несвязанного) электрона  $e$ . Энергия такой системы не квантуется и может принимать любое положительное значение (если энергию отсчитывать от границы ионизации, т. е. принять  $E_\infty = 0$  (см. рис. П2.1)).

В этом случае фотоионизация может происходить при любой частоте света  $\omega$ , превышающей граничное значение  $\omega \geq I/\hbar$  и потому называется *нерезонансной*. Здесь  $I$  есть энергия ионизации.

Фотоионизация может быть достаточно эффективно осуществлена также из первого возбужденного состояния атома  $E_2$  (рис. П2.2). Для этого надо предварительно перевести атомы в это состояние из основного (т. е. возбудить) с помощью мощного лазерного импульса боровской частоты  $\omega_1 = (E_2 - E_1)/\hbar$ . И уже на втором этапе световой импульс частоты  $\omega_2 \geq (I - (E_2 - E_1))/\hbar$  ионизует возбужденные атомы. Таким образом, этот двухступенчатый процесс возможен лишь при строго определенной частоте первого лазерного импульса и потому носит название *резонансной фотоионизации*. Степень его избирательности (селективности) определяется шириной спектральной линии резонансного возбуждения, которая может быть исключительно малой.

Ступенчатая ионизация позволяет превращать нейтральный атом в ион с высокой вероятностью: вплоть до 100 % за однократное облучение. Это возможно за счет высокой интенсивности и малой длительности лазерных импульсов. Для резонансного возбуждения атома достаточно облучить его импульсом длительности  $\tau = 10 \div 100$  нс и потоком энергии  $10^{-6} \div 10^{-3}$  Дж/см<sup>2</sup>, т. е. с интенсивностью всего  $10 \sqrt{10^5}$  Вт/см<sup>2</sup>. Процесс перехода атома в ионизационный континуум имеет нерезонансный характер, поэтому второй лазерный импульс должен иметь большую энергию, чем первый (обычно  $0,01 \sqrt{1}$  Дж/см<sup>2</sup>), что также вполне достижимо в обычных лабораторных лазерах.

Чрезвычайно малая ширина линии резонансного возбуждения исключает возможность совпадения линий различных элементов, поэтому процесс ступенчатой резонансной ионизации строго избирателен,

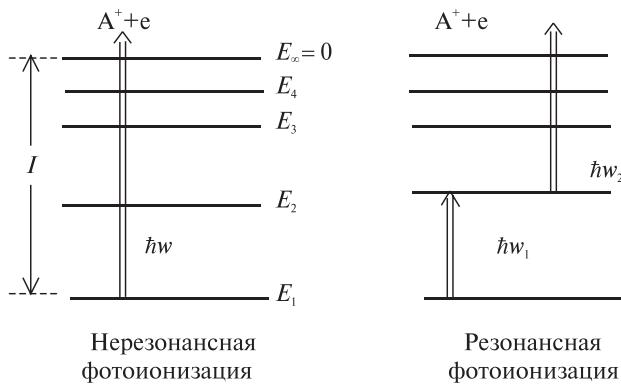


Рис. П2.1

Рис. П2.2

и с помощью настройки длины волны лазера может быть осуществлен для любого атома. Более того, ширина линии резонансного возбуждения обычно меньше изотопического сдвига спектральных линий атомов одного и того же элемента с разными изотопными ядрами. Это позволяет использовать процесс ступенчатой ионизации для изотопически селективной ионизации атомов.

Процесс резонансной ступенчатой ионизации лег в основу двух новых методов – *лазерной ионизационной спектроскопии атомов и молекул* и *лазерного ионизационного разделения изотопов*. В настоящее время оба метода широко используются в спектральном анализе и для разделения изотопов на промышленных установках.

## Резонансная ионизационная спектроскопия

Одна из основных задач спектроскопии – получить максимально полную и точную информацию о веществе при минимальном его количестве. Теоретический предел чувствительности детектирования составляет один атом или молекулу. Однако в реальном эксперименте до сих пор можно было измерять спектр лишь при достаточно большом числе атомов или молекул в образце (примерно  $10^{10} \sqrt{10^{20}}$  для различных методов и объектов).

Создание метода резонансной ионизации решило проблему повышения чувствительности, так как в нем детектирование атома (молекулы) сводится к детектированию образующегося фотоиона (или фотоэлектрона), а это можно сделать со 100 % эффективностью. Регистрация спектра поглощения проводится по измерению числа ионов или фототока при сканировании длины волны лазера, возбуждающего резонансный переход.

Типичным примером является детектирование одиночных атомов натрия (Na) в очень разреженном атомном пучке совместным действием лазерных импульсов и импульсов электрического поля. Под действием первого лазерного импульса  $\lambda_1 = 589$  нм атом натрия переходит из основного состояния  $3S$  в промежуточное состояние  $3P$ , а под действием второго импульса  $\lambda_2 = 419,6$  нм совершает следующий резонансный переход в высоковозбужденное состояние  $13D$ , лежащее ниже границы ионизации на 0,08 эВ. Для ионизации этого состояния электрон должен преодолеть энергетический барьер всего 0,08 эВ и поэтому легко отрывается от атома импульсом постоянного электрического поля, напряженностью  $10\sqrt{20}$  кВ/см, который подается сразу после лазерных импульсов. Образующийся ион отклоняется и ускоряется тем же электрическим импульсом и надежно регистрируется с помощью вторичного электронного умножителя.

## Лазерное разделение изотопов

Селективность процесса двухступенчатой резонансной фотоионизации атомов с успехом используется для разделения изотопов. Это возможно благодаря тому, что все расстояния между энергетическими уровнями у разных изотопов одного и того же элемента немного различаются, соответственно различаются и резонансные частоты. У тяжелых изотопов энергетические расстояния и частоты несколько больше, чем у легких.

Для конкретности рассмотрим практически важный случай лазерного разделения изотопов урана. Диаграмма уровней и квантовые переходы приведены на рис. П2.3, а схема эксперимента — на рис. П2.4.

Коллимированный пучок атомов, выходящий из испарителя и содержащий оба изотопа  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , облучается импульсами перестраиваемого лазера с длиной волны  $\lambda_1 = 591,54 \text{ нм}$ , которые возбуждают атомы изотопа  $^{235}\text{U}$ . Второй лазерный импульс с длиной волны  $\lambda_2 = 300 \text{ нм}$  ионизует эти атомы, а приложенное поперечное электрическое поле выводит ионы  $^{235}\text{U}$  из пучка и направляет их в коллектор  $K_1$ . Нейтральные атомы  $^{238}\text{U}$  остаются в пучке и попадают во второй коллектор  $K_2$ .

Преимущества лазерного разделения изотопов перед существующими методами можно проиллюстрировать следующими данными на рассмотренном примере обогащения урана. На выделение одного атома  $^{235}\text{U}$  из естественной смеси методом газовой диффузии требуется энергия 5 МэВ, а методом центрифугирования — около 0,3 МэВ. Это большие затраты энергии, но они компенсируются тем, что при делении каждого ядра  $^{235}\text{U}$  выделяется энергия около 200 МэВ. Для лазерного процесса с использованием селективной ионизации атомов  $^{235}\text{U}$  требуется световая энергия

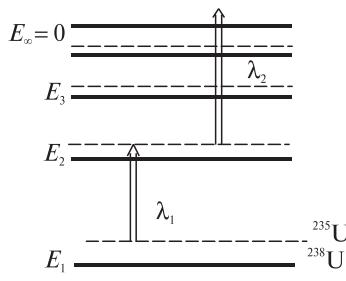


Рис. П2.3

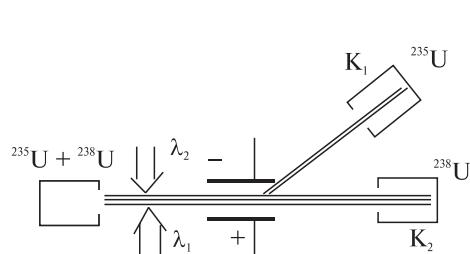


Рис. П2.4

менее 10 эВ на атом, так что при КПД лазеров 0,1–1 % затраты электрической энергии составляют 1–10 кэВ на 1 атом. Энергетический выигрыш очевиден. Помимо этого лазерный метод позволяет без увеличения затрат более полно извлекать атомы  $^{235}\text{U}$  из естественной смеси изотопов, в которой он содержится в концентрации 0,7 %. Это дает большую экономию, поскольку  $^{235}\text{U}$  может извлекаться из обработанных существующими методами разделения изотопов «отходов» и отпадает необходимость в добыче урана, стоимость которой составляет основную долю экономических затрат на получение обогащенного урана.

Для разделения изотопов используются также методы резонансной диссоциации молекул при ступенчатом возбуждении лазерным излучением. Среди них можно назвать извлечение трития из тяжелой воды и получение изотопов бора, используемых в конструкционных элементах ядерных реакторов. С большим экономическим выигрышем осуществлен процесс лазерного разделения изотопов углерода  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ . Это позволяет более широко использовать изотопы углерода для работ с меченными атомами в области биохимии и органической химии.

Таким образом, по существу речь идет о новом подходе в технологии получения материалов на атомно-молекулярном уровне, путем непосредственного воздействия лазерным излучением на атомы или молекулы.

### 3. АТОМНЫЕ МАССЫ, ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНОВ И КОНФИГУРАЦИИ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Атомный номер	Элемент	Символ элемента	Атомная масса, а. е. м.	Энергия связи $K$ -электрона, эВ	Энергия ионизации, эВ	Конфигурация внешних оболочек	Период
1	Водород	H	1,0079	13,60	13,60	$1s^1$	1
2	Гелий	He	4,0026	24,59	24,59	$1s^2$	
3	Литий	Li	6,941	64,4	5,39	$2s^1$	2
4	Бериллий	Be	9,012	123,6	9,32	$2s^2$	
5	Бор	B	10,81	201	8,30	$2p^1$	
6	Углерод	C	12,011	296	11,26	$2p^2$	
7	Азот	N	14,007	403	14,53	$2p^3$	

Атомный номер	Элемент	Символ элемента	Атомная масса, а. с. м.	Энергия связи $K$ -электрона, эВ	Энергия ионизации, эВ	Конфигурация внешних оболочек	Период
8	Кислород	O	15,999	538	13,62	$2p^4$	2
9	Фтор	F	18,998	694	17,42	$2p^5$	
10	Неон	Ne	20,179	870,27	21,56	$2p^6$	
11	Натрий	Na	22,990	1 079	5,14	$3s^1$	3
12	Магний	Mg	24,305	1 311,4	7,65	$3s^2$	
13	Алюминий	Al	26,982	1 567	5,99	$3p^1$	
14	Кремний	Si	28,086	1 844	8,15	$3p^2$	
15	Фосфор	P	30,974	2 148	10,49	$3p^3$	
16	Сера	S	32,06	2 476	10,36	$3p^4$	
17	Хлор	Cl	35,453	2 829	12,97	$3p^5$	
18	Аргон	Ar	39,948	3 206	15,76	$3p^6$	
19	Калий	K	39,098	3 614	4,34	$4s^1$	4
20	Кальций	Ca	40,08	4 048	6,11	$4s^2$	
21	Скандий	Sc	44,956	4 494	6,56	$3d^14s^2$	
22	Титан	Ti	47,88	4 970	6,82	$3d^24s^2$	
23	Ванадий	V	50,942	5 470	6,74	$3d^34s^2$	
24	Хром	Cr	51,996	5 995	6,77	$3d^54s$	
25	Марганец	Mn	54,938	6 544	7,43	$3d^54s^2$	
26	Железо	Fe	55,847	7 117	7,90	$3d^64s^2$	
27	Кобальт	Co	58,933	7 715	7,86	$3d^74s^2$	
28	Никель	Ni	58,69	8 338	7,64	$3d^84s^2$	
29	Медь	Cu	63,546	8 986	7,73	$4s^1$	
30	Цинк	Zn	65,38	9 663	9,39	$4s^2$	
31	Галлий	Ga	69,72	10 371	6,00	$4p^1$	
32	Германий	Ge	72,59	11 107	7,90	$4p^2$	
33	Мышьяк	As	74,922	11 871	9,79	$4p^3$	
34	Селен	Se	78,96	12 662	9,75	$4p^4$	
35	Бром	Br	79,904	13 481	11,81	$4p^5$	
36	Криптон	Kr	83,80	14 327	13,00	$4p^6$	
37	Рубидий	Rb	85,468	15 203	4,18	$5s^1$	5

Атомный номер	Элемент	Символ элемента	Атомная масса, а. е. м.	Энергия связи <i>K</i> -электрона, эВ	Энергия ионизации, эВ	Конфигурация внешних оболочек	Период
38	Стронций	Sr	87,62	16 108	5,69	$5s^2$	5
39	Иттрий	Y	88,906	17 041	6,22	$4d5s^2$	
40	Цирконий	Zr	91,22	18 002	6,84	$4d^25s^2$	
41	Ниобий	Nb	92,906	18 990	6,88	$4d^45s^1$	
42	Молибден	Mo	95,94	20 006	7,10	$4d^55s^1$	
43	Технеций	Tc	98	21 050	7,28	$4d^55s^2$	
44	Рутений	Ru	101,07	22 123	7,37	$4d^75s$	
45	Родий	Rh	102,906	23 225	7,46	$4d^85s^1$	
46	Палладий	Pd	106,42	24 357	8,34	$4d^{10}$	
47	Серебро	Ag	107,868	25 520	7,58	$5s^1$	
48	Кадмий	Cd	112,41	26 715	8,99	$5s^2$	
49	Индий	In	114,82	27 944	5,79	$5s^25p^1$	
50	Олово	Sn	118,69	29 204	7,34	$5p^2$	
51	Сурьма	Sb	121,75	30 496	8,61	$5p^3$	
52	Теллур	Te	127,60	31 820	9,01	$5p^4$	
53	Иод	I	126,90	33 176	10,45	$5p^5$	
54	Ксенон	Xe	131,30	34 561	12,13	$5p^6$	
55	Цезий	Cs	132,90	35 987	3,89	$6s^1$	6
56	Барий	Ba	137,33	37 442	5,21	$6s^2$	
57	Лантан	La	138,90	38 328	5,58	$5d6s^2$	
58	Церий	Ce	140,12	40 446	5,54	$4f5d^16s^2$	
59	Празеодим	Pr	140,91	41 995	5,47	$4f^36s^2$	
60	Неодим	Nd	144,24	43 575	5,52	$4f^46s^2$	
61	Прометий	Pm	145	45 188	5,58	$4f^56s^2$	
62	Самарий	Sm	150,36	46 837	5,64	$4f^66s^2$	
63	Европий	Eu	151,96	48 522	5,67	$4f^76s^2$	
64	Гадолиний	Gd	157,25	50 243	6,15	$4f^75d^16s^2$	
65	Тербий	Tb	158,93	51 999	5,86	$4f^96s^2$	
66	Диспрозий	Dy	162,50	53 792	5,94	$4f^{10}6s^2$	
67	Гольмий	Ho	164,93	55 622	6,02	$4f^{11}6s^2$	

Атомный номер	Элемент	Символ элемента	Атомная масса, а. с. м.	Энергия связи K-электрона, эВ	Энергия ионизации, эВ	Конфигурация внешних оболочек	Период
68	Эрбий	Er	167,26	57 489	6,11	$4f^{12}6s^2$	6
69	Тулий	Tm	168,93	59 393	6,18	$4f^{13}6s^2$	
70	Иттербий	Yb	173,04	61 335	6,25	$4f^{14}6s^2$	
71	Лютесций	Lu	174,97	63 320	5,43	$4f^{14}5d^16s^2$	
72	Гафний	Hf	178,49	65 350	6,8	$5d^26s^2$	
73	Тантал	Ta	180,95	67 419	7,89	$5d^36s^2$	
74	Вольфрам	W	183,85	69 529	7,98	$5d^46s^2$	
75	Рений	Re	186,21	71 681	7,88	$5d^56s^2$	
76	Осмий	Os	190,2	73 876	8,73	$5d^66s^2$	
77	Иридий	Ir	192,22	76 115	9,05	$5d^76s^2$	
78	Платина	Pt	195,08	78 399	8,96	$5d^86s$	
79	Золото	Au	196,97	80 729	9,23	$5d^{10}6s$	
80	Ртуть	Hg	200,59	83 108	10,44	$6s^2$	
81	Таллий	Tl	204,38	85 536	6,11	$6s^26p$	
82	Свинец	Pb	207,2	88 011	7,42	$6p^2$	
83	Висмут	Bi	208,98	90 534	7,29	$6p^3$	
84	Полоний	Po	209	93 105	8,42	$6p^4$	
85	Астат	At	210	95 730	9,0	$6p^5$	
86	Радон	Rn	222	98 400	10,75	$6p^6$	
87	Франций	Fr	223	101 135	4,0	$7s$	7
88	Радий	Ra	226,03	103 920	5,28	$7s^2$	
89	Актиний	Ac	227,03	106 760	5,2	$6d7s^2$	
90	Торий	Th	232,04	109 655	6,1	$6d^27s^2$	
91	Протактиний	Pa	231,04	112 600	6,0	$5f^26d^17s^2$	
92	Уран	U	238,03	115 605	6,19	$5f^36d^17s^2$	
93	Нептуний	Np	237,05	118 675	6,27	$5f^46d^17s^2$	
94	Плутоний	Pu	244	121 795	6,06	$5f^67s^2$	
95	Америций	Am	243		6,0	$5f^77s^2$	
96	Кюрий	Cm	247		6,02	$5f^76d^17s^2$	
97	Берклий	Bk	247		6,23	$5f^97s^2$	

Атомный номер	Элемент	Символ элемента	Атомная масса, а. е. м.	Энергия связи <i>K</i> -электрона, эВ	Энергия ионизации, эВ	Конфигурация внешних оболочек	Период
98	Калифорний	Cf	251		6,30	$5f^{10}7s^2$	7
99	Эйнштейний	Es	252		6,42	$5f^{11}7s^2$	
100	Фермий	Fm	257		6,50	$5f^{12}7s^2$	
101	Менделевий	Md	258		6,60	$5f^{13}7s^2$	
102	Нобелий	No	259		6,60	$5f^{14}7s^2$	
103	Лоуренсий	Lr	260			$5f^{14}6d^17s^2$	

#### 4. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Приведенные ниже числовые значения наиболее широко используемых фундаментальных физических постоянных выражены в единицах СИ. Данные значения (опубликованы международным комитетом КОДАТА в 2006 г.) получены на основе обработки более 300 различных независимых измерений. Количество значащих цифр является результатом такого округления, при котором возможные в дальнейшем уточнения могут изменить лишь последнюю цифру в пределах  $\pm 1$ .

##### Числовые значения физических постоянных

Величина	Обозначение, формула	Числовое значение
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$	$12,566370614\dots \cdot 10^{-7}$ Н · м $^{-1}$ (точно)
Электрическая постоянная	$\epsilon_0 = 1 / \mu_0 c^2$	$8,854187817\dots \cdot 10^{-12}$ Ф · м $^{-1}$ (точно)
	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 10^{-7} c^2$	$8,9875518 \cdot 10^9 \text{Ф}^{-1} \cdot \text{м}$
Скорость света в вакууме	$c$	$2,99792458 \cdot 10^8$ м/с (точно)
Элементарный заряд	$e$	$1,6021765 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Планка	$h$ $h = h / 2\pi$	$6,626069 \cdot 10^{-34}$ Дж · с $1,0545716 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Постоянная тонкой структуры	$\alpha = e^2 / \hbar c$	$7,29735254 \cdot 10^{-3}$

Величина	Обозначение, формула	Числовое значение
	$1/\alpha$	137,035999
Комптоновская длина волны	$\lambda_c = h/m_e c$	$2,4263102 \cdot 10^{-12}$ м
	$\lambda_c = \hbar/m_e c$	$3,8615926 \cdot 10^{-13}$ м
Атомная единица массы	$m_a = 10^{-3} / N_A$	$1,6605388 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса электрона	$m_e$	$9,109382 \cdot 10^{-31}$ кг
	$m_e c^2$	0,510999 МэВ
Масса протона	$m_p$	$1,672622 \cdot 10^{-27}$ кг
	$m_p c^2$	938,2720 МэВ
Отношение масс протона и электрона	$m_p / m_e$	1836,15267
Масса нейтрона	$m_n$	$1,674927 \cdot 10^{-27}$ кг
	$m_n c^2$	939,5653 МэВ
$g$ -Фактор электрона	$g_e$	-2,00231930436
Магнетон Бора	$\mu_B = e\hbar / 2m_e$	$9,274009 \cdot 10^{-24}$ Дж · Тл $^{-1}$
Ядерный магнетон	$\mu_N = e\hbar / 2m_p$	$5,050783 \cdot 10^{-27}$ Дж · Тл $^{-1}$
Гравитационная постоянная	$G$	$6,674 \cdot 10^{-11}$ Н · м $^2$ · кг $^{-2}$
Постоянная Больцмана	$k$	$1,38065 \cdot 10^{-23}$ Дж · К $^{-1}$
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6,022142 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R$	$8,3145$ Дж · моль $^{-1}$ К $^{-1}$
Объем моля идеального газа при $T_0 = 0$ °C и атмосферном давлении	$V_m$	$22,4140 \cdot 10^{-3}$ м $^3$ · моль $^{-1}$
Число Лошмидта	$n_0 = N_A / V_m$	$2,686\,78 \cdot 10^{25}$ м $^{-3}$
Стандартная атмосфера	atm	101 325 Па (точно)
Стандартное ускорение свободного падения	$g_{\text{п}}$	9,806 65 м · с $^{-2}$ (точно)

## **ЛИТЕРАТУРА**

- Арбузов, В. Д.* Оптика и атомная физика : лаб. практикум по физике / В. Д. Арбузов, Е. И. Захарова, А. Н. Папырин ; под ред. Р. И. Солоухина. Новосибирск, 1976.
- Атомный практикум* / Г. И. Горяга [и др.] ; под ред. Г. И. Горяги. М., 1972.
- Бенуэлл, К.* Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл. М., 1985.
- Борн, М.* Атомная физика / М. Борн. М., 1970.
- Вихман, Э.* Квантовая физика / Э. Вихман. М., 1986.
- Ельяшевич, М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. 2-е изд. М., 2001.
- Ельяшевич, М. А.* От возникновения квантовых представлений до становления квантовой механики / М. А. Ельяшевич // УФН. 1977. Т. 122. Вып. 4. С. 673–717.
- Елютин, П. В.* Квантовая механика с задачами / П. В. Елютин, В. Д. Кривченков. М., 2001.
- Иродов, И. Е.* Задачи по квантовой физике / И. Е. Иродов. 4-е изд. М., 2006.
- Лабораторные занятия по физике* / Я. Л. Гольдин [и др.] ; под ред. Л. Л. Гольдина. М., 1983.
- Летохов, В. С.* Лазерная photoионизация спектроскопия / В. С. Летохов. М., 1986.
- Матвеев, А. Н.* Атомная физика / А. Н. Матвеев. 3-е изд. М., 2007.
- Практикум по атомной физике* / М. Л. Кац [и др.] ; под ред. М. Л. Каца. Саратов, 1974.
- Радциг, А. А.* Параметры атомов и атомных ионов : справочник / А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. М., 1986.
- Сивухин, Д. В.* Атомная и ядерная физика / Д. В. Сивухин. 3-е изд. М., 2006.
- Сивухин, Д. В.* Оптика / Д. В. Сивухин. 3-е изд. М., 2006.
- Сквайрс, Дж.* Практическая физика / Дж. Сквайрс. М., 1971.
- Тейлор, Дж.* Введение в теорию ошибок / Дж. Тейлор. М., 1985.
- Фриш, С. Э.* Оптические спектры атомов / С. Э. Фриш. М., 1963.
- Шпольский, Э. В.* Атомная физика : в 2 т. / Э. В. Шпольский. М., 1984. 2 т.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
-------------------	---

## Глава 1

### ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ И ФИЗИКИ ВТОМА

Краткие сведения о становлении квантовой теории.....	5
<i>Лабораторная работа 1. Тормозное рентгеновское излучение .....</i>	9
<i>Лабораторная работа 2. Определение потенциала ионизации атома ртути.....</i>	18
<i>Лабораторная работа 3. Изучение спектра атома водорода .....</i>	28
<i>Лабораторная работа 4. Изотопический сдвиг в спектре атомарного водорода .....</i>	40
<i>Лабораторная работа 5. Дифракция электронов на кристаллических структурax .....</i>	47

## Глава 2

### СТАЦИОНАРНОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА

Описание поведения электрона в квантовой механике .....	59
<i>Лабораторная работа 6. Эффект Рамзауэра .....</i>	66
<i>Лабораторная работа 7. Стационарные состояния электрона в одномерных потенциальных ямах.....</i>	80

## Глава 3

### КВАНТОВЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Основные понятия и методы описания атомных явлений .....	92
<i>Лабораторная работа 8. Электронный парамагнитный резонанс в слабых полях .....</i>	110
<i>Лабораторная работа 9. Ядерный магнитный резонанс.....</i>	125
<i>Лабораторная работа 10. Квантование энергии и волновые функции электро- на в атоме водорода .....</i>	131
<i>Лабораторная работа 11. Изучение спектра атома натрия.....</i>	143
<i>Лабораторная работа 12. Тонкая структура и интенсивности линий в атомных спектрах .....</i>	158

<i>Лабораторная работа 13. Ширина уровней энергии и спектральные линии.....</i>	167
<i>Лабораторная работа 14. Характеристические рентгеновские спектры .....</i>	175
<i>Лабораторная работа 15. Спектр поглощения молекулы иода.....</i>	189
<i>Лабораторная работа 16. Колебательные состояния двухатомных молекул водорода .....</i>	205
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	215
1. Тепловое излучение, формула Планка .....	215
2. Лазерное управление атомно-молекулярными процессами .....	219
3. Атомные массы, энергии связи электронов и конфигурации внешних электронных оболочек химических элементов .....	223
4. Фундаментальные физические постоянные .....	227
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	229

Учебное издание

**Граков** Валерий Ефимович  
**Сокольский** Анатолий Алексеевич  
**Стельмах** Георгий Фомич

**АТОМНАЯ ФИЗИКА**  
**Лабораторный практикум**  
**для студентов физического факультета**

Редактор *E. B. Павлова*  
Технический редактор *T. K. Раманович*  
Компьютерная верстка *O. H. Сырель*  
Корректор *M. A. Подголина*

Подписано в печать 11.12.2012. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,48.  
Уч.-изд. л. 14,61. Тираж 200 экз. Заказ 67.

Белорусский государственный университет.  
ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.  
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республикансское унитарное предприятие  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.  
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.